

УДК 551.510.42

Химический состав поверхностных слоев частиц атмосферных аэрозолей (Новосибирская и Иркутская области)

В. П. ИВАНОВ¹, С. Н. ТРУХАН¹, Д. И. КОЧУБЕЙ¹, В. В. КРИВЕНЦОВ¹, К. П. КУЦЕНОГИЙ², Н. С. БУФЕТОВ²,
О. Г. НЕЦВЕТАЕВА³, Л. В. ГОЛОБОКОВА³, Т. В. ХОДЖЕР³

¹Институт катализа Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: vpivanov@catalysis.nsk.su

²Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения РАН,
ул. Институтская, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

³Лимнологический институт Сибирского отделения РАН,
ул. Улан-Баторская, 3, Иркутск 664033 (Россия)

(Поступила 21.04.04; после доработки 29.06.04)

Аннотация

Методом вторичной ионной масс-спектрометрии выполнен элементный анализ поверхностных слоев частиц атмосферных аэрозолей (АА) Новосибирской обл. и Байкальского региона. Обнаружено, что поверхностные слои (один–два) монослоя всех аэрозолей покрыты адсорбированными углеводородами, азотсодержащими соединениями, другими, более сложными соединениями и водой. Показано, что основным источником образования АА является эрозия алюмосиликатных почв с примесями железа, титана, щелочных и щелочно-земельных металлов. Воздействие воды приводит к “вымыванию” Na, Ca с поверхностных слоев и образованию гидроалюмосиликатов. Методом XANES определены фазовое и зарядовое состояния железа в образцах АА, отобранных в Иркутске. Для изучения состава адсорбированных на поверхности газов предпринята попытка применить метод термопрограммированной десорбции.

ВВЕДЕНИЕ

Большое внимание, которое в настоящее время уделяется изучению химического состава атмосферных аэрозолей (АА), вызвано их участием в ряде важнейших процессов, протекающих в атмосфере. Под атмосферным аэрозолем понимают совокупность взвешенных частиц с размерами, превышающими молекулярные, т. е. радиусом более 10^{-9} м [1]. Атмосферные аэрозоли вносят существенный вклад в рассеяние и поглощение как прямого солнечного излучения, так и восходящего теплового, а также многих других компонентов атмосферы в результате адсорбции и конденсации паров воды, различных газов и металлических соединений и т. д. [1, 2].

Поверхность АА может служить катализатором различных фотостимулированных реакций. В последнее время на основании полуколичественных оценок в работах [3–5] было высказано предположение, что на поверхности аэрозольных частиц оксидной природы под действием света в тропосфере могут протекать многие фотокаталитические реакции, оказывая тем самым существенное воздействие на глобальную химию атмосферы.

Для фотокаталитических процессов большое значение имеют спектральные характеристики и интенсивность солнечного излучения на разных высотах. Известно, что солнечное излучение с $\lambda < 300$ нм практически полностью поглощается еще до его попада-

ТАБЛИЦА 1

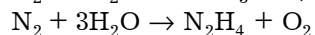
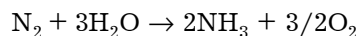
Ширина запрещенных зон и “красные” границы оптического поглощения для некоторых оксидов

Оксид	E_g , эВ	λ , нм
NiO	0.93	1340
Cr ₂ O ₃	1.4	890
CuO	1.7	735
CdO	2.1	595
Fe ₂ O ₃	2.2	570
TiO ₂	3.0	420
ZnO	3.2	390

ния в тропосферу. Поэтому в тропосфере могут протекать реакции на тех фотокатализаторах, которые поглощают свет с длиной волны $\lambda > 300$ нм. В табл. 1 приведены оксиды, которые способны поглощать такие световые кванты и могут, следовательно, выступать в качестве фотокатализаторов во всех слоях земной атмосферы [3]. Многие из этих оксидов могут быть представлены в почвах. Поскольку одним из источников твердых аэрозолей является эрозия почвы (до 35 %) [1, 2], аэрозолям именно этого типа, вероятнее всего, принадлежит основная роль в атмосферных фотокаталитических процессах. Кроме того, фотокаталитические реакции могут происходить не на оксидных фазах, а на изолированных ионах переходных металлов или их ассоциатах.

Оценка величин скорости возможных фотокаталитических реакций была выполнена в [3], где показано, что среди оксидов, представленных в табл. 1, особого внимания заслуживают TiO₂, Fe₂O₃ и ZnO, поскольку они являются катализаторами следующих реакций с участием основных компонентов атмосферы:

образование аммиака и гидразина из азота и воды:



образование органических соединений из CO₂ и H₂O:



Отметим, что TiO₂ активен также в реакциях фоторазложения воды, окисления воды в пероксид водорода, в образовании органических соединений из CO₂ и H₂O.

Естественно, что химический состав поверхности аэрозолей в таких процессах играет основную роль, причем особенно важно знать состав поверхностных слоев аэрозольных частиц.

Учитывая вышесказанное, нами была разработана методика исследования состава поверхностных слоев атмосферных аэрозолей методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) с распределением по глубине [6, 7]. Проведение такого анализа позволяет определять элементный и фазовый составы поверхностных слоев АА с распределением по глубине частиц, а также прогнозировать возможность протекания тех или иных фотокаталитических реакций. Кроме того, такой анализ позволяет проводить мониторинг химического состава АА, поскольку состав глубоких слоев по мере ионного травления частиц соответствует объемному составу. Для задач мониторинга АА метод ВИМС имеет ряд преимуществ перед другими физическими методами, так как он позволяет проводить количественный анализ всех основных элементов атмосферных аэрозолей, образованных в результате эрозии почвы: Si, Al, Ca, Fe, Ti, Mg, Na, K и др. Важным фактором является и то обстоятельство, что для анализа требуется незначительное количество анализируемого вещества без предварительной его обработки.

Метод ВИМС позволяет также по эмиссии молекулярных ионов проводить и фазовый анализ, но возможности его в данном случае сильно ограничены. Например, эмиссия ионов FeO⁺ возможна и из оксидов железа, и из алюмосиликатов, в которых железо содержится в виде примесей. В то же время проблема установления фазового состава аэрозолей и зарядового состояния атомов переходных элементов в аэрозолях крайне важна для решения вопроса о фотокатализе в атмосфере. Именно поэтому для определения фазового состава и зарядового состояния ряда тяжелых элементов был применен метод спектроскопии ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (X-Ray Absorption Near Edge Structure, XANES) с использованием синхротронного излучения (СИ).

Процессы взаимодействия воды, газов и различных частиц (например, смог, пестици-

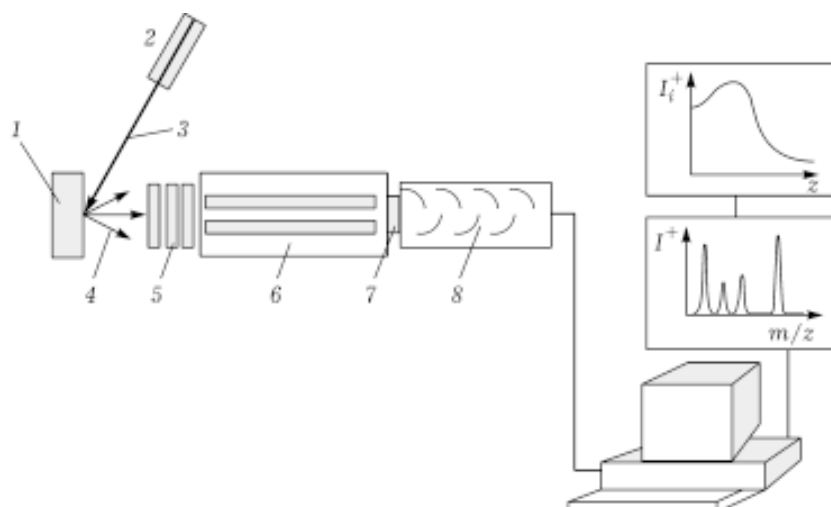


Рис. 1. Принципиальная схема ВИМС: 1 – образец, 2 – ионная пушка, 3, 4 – первичные и вторичные ионные токи соответственно, 5 – фокусирующая линза, 6 – разделение по массам, 7 – ионно-электронный преобразователь, 8 – вторичный электронный умножитель (ВЭУ),

ды) с неорганическими АА также оказывают влияние на химию тропосферы. Это и явилось причиной применить метод термодесорбционной масс-спектрометрии (ТПДМС) для изучения летучих компонентов АА.

Методические трудности, которые сдерживают применение различных методов (в том числе, XANES и ТПДМС) для указанной цели, – это малое количество аэрозолей, к тому же еще и собранных на подложку. Измерения таких образцов с использованием стандартных методик очень трудны из-за их низкой точности. Для проведения термодесорбционных исследований на малых количествах высокодисперсных веществ была создана вакуумная установка и разработан специальный держатель [8]. Использование синхротронного излучения (СИ) позволяет повысить точность измерений благодаря большей интенсивности рентгеновского излучения. Детальное описание методики исследования АА с помощью спектроскопии XANES приводится в [9].

В данной работе представлен обзор результатов исследований поверхностного состава атмосферных аэрозолей в Новосибирской области (пробы отбирались вблизи г. Карасук и в пос. Ключи (Академгородок) летом 1992 и весной 1993 г.) и в районе оз. Байкал (пробы отбирались в 1998–2000 гг. в Иркутске, пос. Листвянка, Улан-Удэ, на станции Байкал и высокогорной станции Монды). Образцы отбирались на бумажные фильтры типа «Ват-

ман» путем прокачки через них воздуха в течение 1 сут при отборе проб в Новосибирской области, Иркутске и Листвянке и 3–5 суток – на станции Монды [10]. Был исследован также поверхностный состав частиц АА, которые улавливались при выпадении снежных осадков [11]. Образцы АА свежевыпавшего снега (ААСС) собирались в пластиковые тазы. Таяние снега проводилось в эмалированных кастрюлях, закрытых крышками, обычно с вечера до утра. После этого талая вода прокачивалась через фильтры, а твердые частицы оседали на фильтре.

ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ

Метод вторичной ионной масс-спектрометрии

Метод вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) основан на масс-спектрометрической регистрации ионов, которые выбиваются из поверхностных слоев твердого тела при бомбардировке его ионным пучком. Принципиальная схема метода ВИМС показана на рис. 1.

Образец-мишень бомбардируется пучком первичных ионов, обычно имеющих энергию в несколько килоэлектронвольт, что приводит к распылению атомов мишени либо в нейтральном, либо в заряженном состоянии. Выбитые (вторичные) ионы вытягиваются из об-

ласти мишени и попадают в масс-анализатор, где они разделяются в соответствии с отношением масса/заряд (m/z) и далее детектируются.

Несмотря на простоту метода ВИМС, он очень сложен для теоретического описания процессов распыления и эмиссии заряженных частиц, что создает определенные трудности для количественного анализа, особенно многофазных и многокомпонентных материалов.

Сила тока вторичных ионов, регистрируемая масс-спектрометром, описывается следующим уравнением:

$$I_i^m = \text{const} I_p C_i^m Y P^\pm \quad (1)$$

где I_i^m – сила тока вторичных ионов элемента с i -й массой m ; I_p – сила тока первичных ионов; C_i^m – концентрация i -го элемента с массой m , равная $\alpha_i^m C_i$; C_i – концентрация i -го элемента; α_i^m – содержание изотопа с массой m ; Y – коэффициент распыления, равный количеству выбитых частиц (атомов + ионов + молекул), приходящихся на один первичный ион; P^\pm – вероятность образования положительного или отрицательного иона.

Из уравнения (1) видно, что вторичная ионная эмиссия описывается двумя явлениями – распылением и ионизацией. Первое представлено в формулах коэффициентом распыления, второе – вероятностью ионизации.

Величина коэффициента распыления зависит от многих факторов: массы, энергии и угла падения первичных ионов, массы атомов мишени и их энергии связи и т. д. [12]. Для большинства однокомпонентных материалов его величина до 1 кэВ линейно возрастает с увеличением энергии первичного пучка, далее выходит на максимум при 3–5 кэВ (для большинства материалов он равен 1–5), а затем немного падает. Для органических материалов его величина может быть в 100 и более раз выше, чем для металлов и неорганических твердых тел [13, 14]. Этот факт весьма важен для корректного исследования концентрационных профилей по глубине катализаторов, так как обычно их поверхность покрыта адсорбированными углеводородами и водой. Естественно, что существенно больший коэффициент распыления органических со-

единений приводит к быстрому их распылению. Следовательно, наличие таких адсорбированных слоев на частицах АА практически не влияет на результаты исследований поверхностных слоев.

Основная особенность процесса распыления многокомпонентных и многофазных материалов, которая может оказывать существенное влияние на элементный и фазовый анализ катализаторов, – это распыление с различной скоростью компонентов и фаз. Тем не менее в режиме распыления отношение количества распыленных атомов должно быть равно отношению объемных концентраций:

$$n_A/n_B = C_A/C_B \quad (2)$$

Соотношение (2) справедливо и при распылении многофазных материалов, если отдельные фазы не взаимодействуют под действием ионной бомбардировки. Однако взаимодействие имеет место при энергиях и плотностях тока ионного пучка больших, чем используемые в данной работе.

О коэффициентах распыления, особенно ионами инертных газов, для однокомпонентных материалов опубликовано много данных, в то время как о полных коэффициентах распыления многокомпонентных веществ известно немного. Измерения коэффициентов распыления для оксидов показали, что в большинстве случаев они такие же, как и для металлов, исключение составляют Al_2O_3 и MgO , для которых он несколько ниже, чем для Al и Mg соответственно [15].

При низких дозах бомбардировки распыление таких систем можно рассматривать как суперпозицию процессов, протекающих на однофазных кристаллитах. При высоких дозах в результате селективного распыления устанавливается равновесие. В этом случае полный коэффициент распыления остается близким к значению для труднораспыляемой фазы и возрастает до значений, характерных для другой фазы, только при очень высокой ее концентрации [15].

Для оценки глубины травления поверхности АА коэффициент распыления принимался равным 3, так как для большинства материалов его величина составляет ≈ 2 при энергии первичных ионов 3–4 кэВ и нормальном падении первичного пучка. Для сферических частиц его величина примерно в 1.5 раза

ТАБЛИЦА 2

Атомные относительные коэффициенты чувствительности (коэффициент чувствительности кремния принят равным 1)

Стандартный образец	Состав	КОЧ						
		Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Fe
СТ-1а	Эффузивная порода	6.9	4.3	4.1	28.7	4.7	1.5	1.9
ССК-2	Почвы, зараженные техногенными элементами	4.6	7.0	9.7	46.4	6.3	2.3	3.7
СКР-3	То же	6.1	5.5	11.3	20.3	7.8	1.4	2.0
СГХМ-1	Карбонатно-силикатные рыхлые отложения	3.2	2.5	8.1	20.9	3.0	1.4	2.4
СГХМ-2	То же, алюмосиликатные	3.6	5.8	8.7	42.6	10.0	1.5	2.6
СГХМ-3	То же, карбонатно-силикатные	4.1	1.8	8.1	25.7	2.9	2.5	1.4
СГХМ-4	То же, алюмосиликатные	3.9	8.5	10.8	38.4	12.8	1.7	2.6
Среднее		4.6	5.0	8.7	31.8	6.8	1.76	2.4
Стандартное отклонение		1.3	2.1	2.1	10.2	3.7	0.45	0.06

больше [16]. Полагаем, что вычисленная таким путем толщина распыленного слоя (глубина анализа) определялась нами с точностью до коэффициента 2.

Экспериментально обнаружены следующие свойства вторичной ионной эмиссии.

1. Выход ионов какого-либо элемента ($Y^{\pm} = YP^{\pm}$) из материалов одинаковой природы (металлов, оксидов, галоидов и т. д.) имеет обратную экспоненциальную зависимость от потенциала ионизации для положительных ионов и такую же зависимость от сродства к электрону – для отрицательных ионов.

2. Выход положительных ионов примесного элемента существенно зависит от природы исследуемого вещества-матрицы, причем для отрицательных ионов этот матричный эффект много меньше.

3. Выход положительных ионов сильно увеличивается в присутствии кислорода или других электроотрицательных элементов и уменьшается в присутствии электроположительных элементов.

4. Эмиссия ионов MO^+ из большинства оксидных материалов носит фрагментарный характер.

С теоретической точки зрения вопрос о механизме образования ионов в ВИМС сложен и в настоящее время описывается рядом моделей, которые трудно использовать на практике [17–20].

В связи с этим количественный элементный анализ поверхностных слоев многокомпонентных материалов, как правило, основан

на использовании коэффициентов относительной чувствительности γ_i , так как из (1) следует, что при прочих равных условиях сила тока пропорциональна концентрации C_i :

$$I_i = k\gamma_i C_i \quad (3)$$

В работе коэффициенты относительной чувствительности (КОЧ) определялись с использованием этой же формулы, но из результатов анализа эталонных материалов с известной концентрацией. Относительная же концентрация элемента с i -й массой определялась из соотношения

$$C_i = \frac{C_i^*}{1 + \sum C_i^*} 100 \% \quad (4)$$

где $C_i^* = (I_i/I_{Si})/\gamma_i$; I_i и I_{Si} – силы ионного тока элемента с i -й массой и массой кремния ($m/z = 28$) соответственно, поскольку при расчете относительных концентраций коэффициент относительной чувствительности для кремния принят равным единице.

В качестве эталонов использовались государственные стандартные образцы почв: СГХМ-1, СГХМ-2, СГХМ-3, СГХМ-4, ССК-2, СКР-3, СТ-1А [21]. Значения коэффициента относительной чувствительности для указанных стандартов почв приведены в табл. 2. Там же дана и краткая характеристика используемых почв. Так, стандарты СГХМ-1 и СГХМ-3 представляют карбонатно-силикатные рыхлые отложения, а СГХМ-2 и СГХМ-4 – рыхлые алюмосиликатные отложения. Есте-

ственно, что при анализе состава АА подобрать эталонный материал, идеально соответствующий исследуемым аэрозолям, невозможно. Поэтому в качестве первого приближения для количественного анализа нами были использованы значения коэффициента относительной чувствительности, усредненные по всем эталонным образцам (см. табл. 2). Такое приближение позволяет провести качественное сравнение химического состава поверхностных слоев образцов АА.

Исследования выполнены на масс-спектрометре МС 7201, который оснащен разработанной в Институте катализа СО РАН автоматизированной системой управления и сбора данных. Комплекс программ управления обеспечивал обзорный анализ всего спектра масс в диапазоне 1–250 и измерение ионного тока восьми заданных масс в процессе бомбардировки с синхронной визуализацией формы пиков и временных диаграмм высоты пиков. При всех измерениях использовались образцы в их первоначальном виде, т. е. не проводилось дополнительной их обработки. Подготовка образцов к анализу заключалась в том, что снятую скальпелем с фильтра в виде соскобов часть осадка аэрозолей втирали в подложку из высокочистого индия (99.999 %). Волокон фильтра на индии практически не оставалось. Как показали результаты анализа подложки и образцов фильтра без аэрозолей, такой метод исследования образцов диэлектриков позволяет устранить их зарядку под ионным пучком, но не вносит примесей. Отметим, что диаметр первичного ионного пучка, падающего под углом 45° к нормали поверхности держателя, был равен 2 мм, а площадь бомбардируемой поверхности – 5 мм^2 . Давление остаточных газов в камере масс-спектрометра не превышало $2 \cdot 10^{-6}$ Па, что обеспечивало проведение анализов в динамически чистых условиях, т. е. поток частиц из газовой фазы был меньше потока первичных ионов.

Термодесорбционная масс-спектрометрия

Термодесорбция – один из наиболее широко используемых методов при исследовании взаимодействия газов с поверхностью твердых тел [16, 22]. Объясняется это как относительной простотой проведения экспериментов и небольшой стоимостью аппаратуры,

так и возможностью получения большого количества важных экспериментальных данных. Общая схема проведения экспериментов по ТПДМС следующая. Исследуемый образец помещается в высоковакуумную установку, после чего нагревается. По мере роста температуры с него десорбируются адсорбированные молекулы или их части, если адсорбция была диссоциативной и не происходит рекомбинации при десорбции. Продукты десорбции регистрируются масс-спектрометром. Кривая зависимости интенсивности сигнала масс-спектрометра, настроенного на определенное значение m/z (или давление), от температуры (или времени) и представляет собой термодесорбционный спектр.

Для проведения термодесорбционных исследований была создана вакуумная установка, оборудованная монополюсным масс-спектрометром МХ-7304. Установка была сконструирована и собрана специально для анализа высокодисперсных образцов в широкой области давлений [8]. Для проведения термодесорбционных экспериментов с порошкообразными веществами был сделан специальный держатель, который представлял собой танталовую фольгу толщиной 0.5 мм и площадью $8 \times 8 \text{ мм}^2$. Температура фольги измерялась с помощью вольфрам-рениевой термомпары (5 и 20 % Re), приваренной точечной сваркой к фольге. Скорость нагрева поддерживалась постоянной и составляла $\approx 1.5 \text{ К/с}$. Достоинство созданной установки заключается в том, что она позволяет проводить измерения на высокодисперсных материалах с высокой скоростью нагрева (несколько градусов на секунду), что при скорости откачки 5–10 л/с обеспечивает разрешение спектров, близкое к оптимальному.

Метод ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения

Метод определения зарядового состояния химического элемента по форме и положению края его спектра рентгеновского поглощения (XANES) в последнее время широко используется в минераловедении [23]. Тонкая околороговая структура спектров поглощения XANES очень чувствительна как к элек-

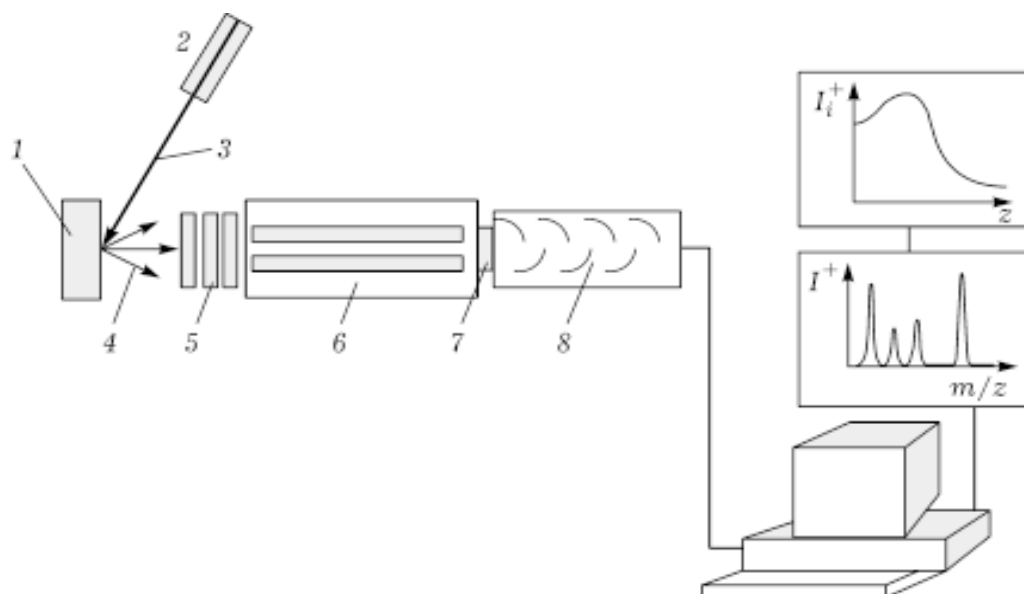


Рис. 2. Типичный масс-спектр вторичной ионной эмиссии: штриховая кривая отвечает первому циклу, поверхность; сплошная – шестому циклу, объем образца.

тронному состоянию поглощающего атома, так и к его локальному окружению. Поэтому все большее число исследователей начинают применять метод XANES для получения данных об электронном и кристаллическом строении вещества.

Определение зарядового состояния в методе XANES проводится по положению края поглощения в K - или L -спектрах поглощения (фотоионизация $1s$ и $2p$ уровней соответственно), который сдвигается в сторону больших энергий при увеличении эффективного заряда на атоме. Для ряда элементов определение зарядового состояния возможно по предкраевой структуре, возникающей из-за запрещенных по правилам отбора переходов, например $1s - 3d$. К таким элементам относятся, например, железо, титан, ванадий.

Спектры XANES для K -края поглощения железа снимались на станции EXAFS-спектроскопии Сибирского центра СИ при энергии электронов в накопителе ВЭПП-3 2 ГэВ и среднем токе 80 мА. Монохроматизация СИ проводилась с использованием разрезного моноблочного кристалл-монохроматора Si(111). Спектры снимались в флуоресцентном режиме. В качестве детектора использовался ФЭУ со сцинтиллятором, работающий в токовом режиме. Образцы размещались относительно пучка СИ так, чтобы освещалась максималь-

ная площадь. Фильтры типа $(Z - 1)$ не использовались [9]. Для регистрации XANES-спектров необходимо иметь на облучаемой площади образца 1–2 мг исследуемого химического элемента. Поэтому существенно как общее количество собранных на фильтр аэрозолей, так и процентное содержание интересующего нас химического элемента. Такое определение валентности, как правило, можно проводить для химических элементов, начиная с титана. Для атмосферных аэрозолей с малым количеством тяжелых элементов возможность определения зарядового состояния требует проверки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и структура поверхности частиц аэрозолей

На рис. 2 в качестве примера показан типичный масс-спектр вторичной ионной эмиссии, полученный при анализе одного из образцов аэрозолей, отобранных в Иркутске. Обычно масс-спектры регистрировались непрерывными циклами в диапазоне масс 10–60 в каждом цикле.

Масс-спектры вторичной ионной эмиссии всех образцов АА содержат сигналы ионов,

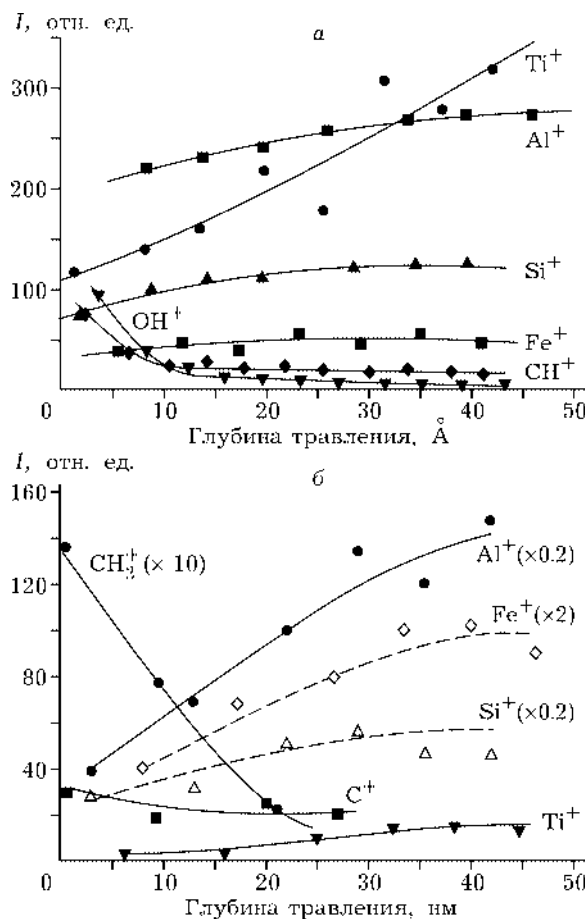


Рис. 3. Зависимости для токов вторичных ионов от глубины травления: а - для аэрозолей Академгородка (пос. Ключи), б - для аэрозолей Иркутска.

(m/z): Na(23), Mg(24–26), Al(27), Si(28–30), K(39, 41), Ca(40, 42, 44), Ti(46–50), V(51), Cr(50, 52), Fe(54, 56), Co(59), Ni(58, 60, 62) и Cu(63, 65) (см. рис. 2). В спектрах присутствуют также сигналы молекулярных ионов, m/z : $AlO^+(43)$, $SiO^+(44)$ и $SiOH^+(45)$, а значения отношений токов для масс 43/27 и 44/28 близки к соответствующим величинам для гидратированных алюмосиликатов.

В масс-спектрах образцов АА наблюдаются также ионы, образующиеся при распылении пучком Ar^+ адсорбированных углеводов $\{C^+(12), CH^+(13), CH_2^+(14), CH_3^+(15), C_2H^+(25), C_2H_2^+(26)\}$, углерод- и азотсодержащих соединений $\{CO^+(28), CON^+(29), CON_2^+(30), NO^+(30)\}$, адсорбированной воды $H_2O^+(18)$. Характерная особенность поведения таких ионов – быстрый спад интенсивности (ионных токов) из-за быстрого уменьшения

концентрации в адсорбированном слое, что видно из хода зависимостей силы ионных токов CH^+ и OH^+ от глубины травления (рис. 3, а). Такой характер зависимости ионных токов от глубины травления наиболее типичен, т. е. подобный профиль распределения по глубине характерен для образцов Новосибирской обл. и образцов чистых районов Байкальского региона (ст. Байкал, Монды). На рис. 3, б показаны профили интенсивностей элементов для одного из образцов АА, отобранных в Иркутске. Подобный профиль распределения по глубине характерен более чем для 50 % образцов, отобранных в Иркутске и пос. Листвянка. Видно, что сила ионных токов C^+ и CH_2^+ уменьшается несколько медленнее, чем в случае C^+ (см. рис. 3, а). Это объясняется тем, что на поверхности аэрозолей имеются какие-то органические частицы (смог), размер которых составляет примерно 10 нм. Ионные токи остальных основных элементов, как правило, симбатно возрастают и выходят на стационарный уровень. Важным результатом является тот факт, что ионные токи элементов одновременно выходят на стационарный уровень. Это позволяет считать, что в исследуемых образцах элементы, концентрация которых измерялась, входят в состав одной фазы. Из анализа количественных данных следует, что аэрозольные частицы представляют собой алюмосиликаты с примесями щелочных и щелочно-земельных металлов, железа и титана. Исключением из этого правила является поведение тока Ti^+ в образцах новосибирских аэрозолей (см. рис. 3, а), что может свидетельствовать о присутствии в этих образцах TiO_2 в виде отдельной фазы.

Провести количественные измерения, например установить процент содержания подобных образцов, весьма затруднительно, так как это требует большого времени для статистического анализа, включая анализ одних и тех же образцов АА с различных участков фильтра.

Термические исследования аэрозолей были выполнены на образцах, собранных прокачкой воздуха через фильтры «Ватман» 41, в течение 1 сут 4–5 февраля 1998 г. в Иркутске. Кроме того, был изучен и термодесорбционный спектр бумажного фильтра. Навеска

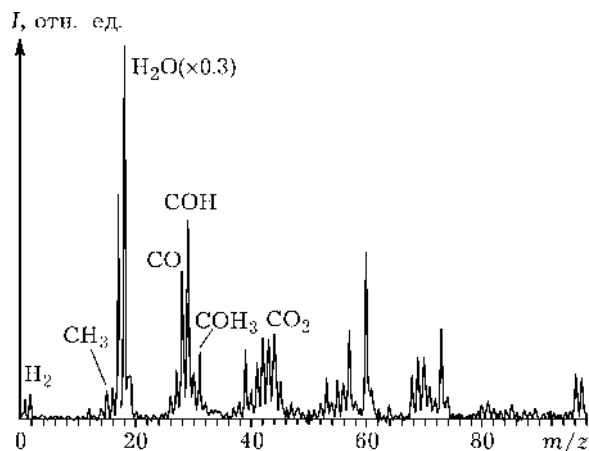


Рис. 4. Обзорный термодесорбционный масс-спектр, наблюдающийся при линейном нагревании аэрозолей, отобранных в Иркутске 24–25 февраля 1998 г.

образцов составляла около 0.5 мг, скорость нагрева образцов поддерживалась постоянной и равной 0.2 К/с. В течение нагрева последовательно записывалось около 20 масс-спектров в диапазоне $m/z = 1-100$. По полученным масс-спектрам строились термодесорбционные спектры (ТД-спектры) отдельных масс.

В связи с тем что частицы аэрозолей от волокон фильтра полностью отделить невозможно, термодесорбционные спектры аэрозолей являются суперпозицией спектров для частиц аэрозолей и волокон ватмана. Вклад фильтра учитывался вычитанием спектра чистого фильтра (волокон без аэрозолей) из спектра аэрозолей с фильтром. В качестве примера на рис. 4 показан обзорный разностный спектр, полученный таким образом при температуре 600 К.

Из обзорного спектра можно сделать некоторые качественные заключения о возможных соединениях, содержащихся в аэрозолях. Наличие пиков с массой 17 и 18 однозначно говорит о десорбции воды.

Термодесорбционный спектр массы 18 (рис. 5, а) представлен двумя пиками, которые сильно отличаются по интенсивности. Первый пик наблюдается в диапазоне 380–450 К, второй широкий пик в диапазоне 500–700 К. Низкотемпературный пик имеет симметричную форму, характерную для десорбции второго порядка, т. е. можно считать, что он обусловлен десорбцией хемосорбированной воды.

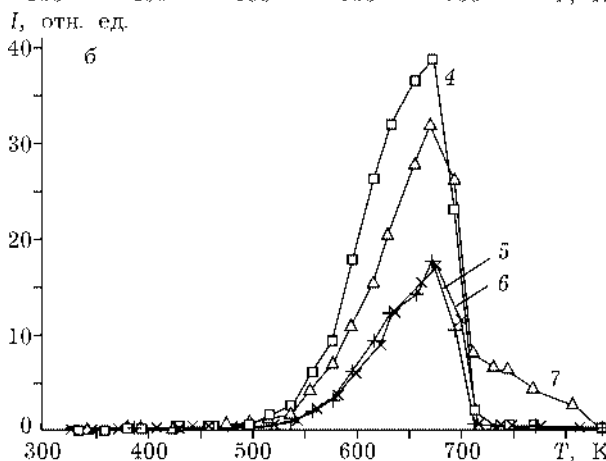
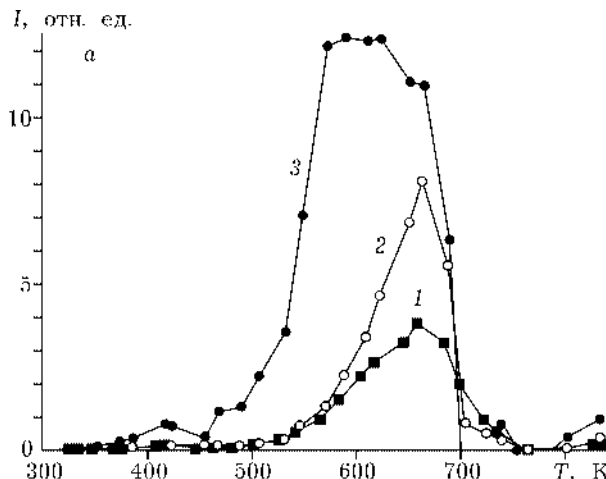


Рис. 5. Термодесорбционные спектры для масс 2, 15, 18 (а) и 29, 31, 43, 44 (б): 1 – 2 (H_2), 2 – 15 (CH_3^+), 3 – 18 (H_2O), 4 – 29, 5 – 31, 6 – 43, 7 – 44 (CO_2).

Высокотемпературный пик массы 18 имеет сложную структуру, но резкий спад интенсивности при высокой температуре характерен для нулевого порядка десорбции, что может быть вызвано выделением воды в газовую фазу в результате разложения органических частиц, которые присутствуют на поверхности аэрозолей (см. рис. 3).

Подобная форма пиков наблюдается и для масс 15 и 29, 31, 43, 44 и ряда других (рис. 5, б). Довольно интенсивные спектры масс 40, 41, 54, 68, вероятнее всего, связаны с разложением и/или десорбцией азотсодержащих соединений: 40 – CH_2CN , 41 – C_2H_2NH , 54 – CH_2CH_2CN , 68 – $(CH_2)_3CN$.

Методом XANES проведены измерения спектров К-края поглощения железа лишь для образцов АА, собранных в Иркутске [9]. Следует отметить, что чувствительность оказалась недостаточной для регистрации XANES-

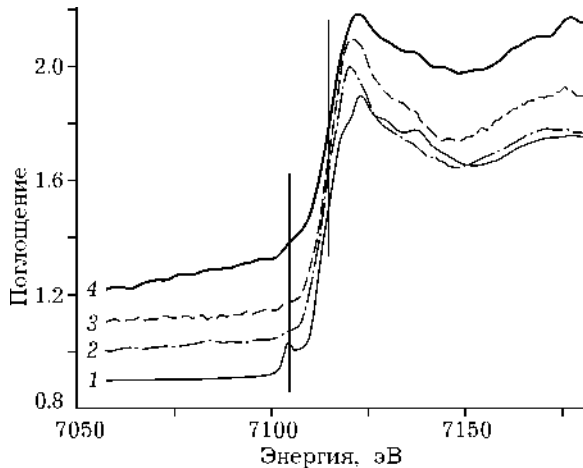


Рис. 6. XANES-спектры K -края поглощения железа для α - Fe_2O_3 (1), песка (2) и аэрозолей Иркутска (3, 4).

спектров для большинства образцов. Спектры XANES имели малое отношение сигнал/шум, что не позволило провести для них анализ формы края поглощения. В связи с этим приводятся лишь результаты изучения образцов, которые содержат максимальное количество железа. В качестве образцов сравнения использовались оксиды α - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 и образец грунта (песок), собранный с глубины 3 м.

При определении зарядового состояния ионов железа по K -спектру поглощения учитывалось два параметра – положение точки перегиба на краю поглощения (потенциал ионизации) и положение предкраевого максимума. Последний возникает из-за снятия запрета на переходы электронов с $1s$ на вакантные уровни $3d$ при наличии асимметрии окружения иона железа ионами кислорода. На рис. 6 приведены XANES-спектры образцов АА, песка и α - Fe_2O_3 . В работах, посвященных исследованию состояния железа в минералах [24, 25], показано, что в таких материалах интенсивность предкраевого максимума сильно уменьшается. Это связано с тем, что в силикатных соединениях ионы железа в основном изолированы и, следовательно, количество связей $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ мало. Это приводит к уменьшению степени искажения окружения железа в образце песка (см. рис. 6, кривая 2) по сравнению с оксидом железа (см. рис. 6, кривая 1), которое проявляется в спектре занижением предкраевого максимума.

Подчеркнем, что в спектрах аэрозолей Иркутска (кривые 3, 4) предкраевого максимума также отсутствует. Это позволяет говорить о том, что ионы железа в них также находятся в изолированном виде. Совпадение же точек перегиба на краях поглощения в спектрах всех образцов (см. рис. 4) также позволяет предположить, что железо в этих образцах находится в степени окисления $+3$.

Мониторинг

Аэрозоли Новосибирской области. Исследования состава АА выполнены на аэрозолях с размерами частиц в диапазонах: 1–3, 3–6, 6–9, 9–19 и выше 19 мкм. В табл. 3 приведены данные количественного анализа образцов АА с размером частиц 1–3 и 6–9 мкм, отобранных в пос. Ключи весной 1993 г. Изучение элементного состава поверхности аэрозолей показало, что разброс данных достаточно велик даже для проб одного образца, взятых с разных частей фильтра. Полагаем, что это связано с природой объекта, так как точность метода составляет примерно 25 % для элементов с высокой относительной концентрацией (Si, Al, Ca) и примерно 50 % для элементов, концентрация которых менее 1 %. Таким образом, о различии концентраций какого-либо элемента в образцах можно говорить, если значения их отличаются по крайней мере в два раза.

Следует отметить, что из-за сравнительно небольшого количества проб анализируемого вещества не удалось набрать надлежащую выборку. Учитывая вышесказанное, можно тем не менее утверждать, что состав аэрозолей с размером частиц менее 3 мкм отличается от среднеземного состава и от состава образцов почвы пос. Ключи (см. табл. 3) большим содержанием натрия, кальция, калия и титана. Для АА с размером частиц 6–9 мкм такой же эффект имеет место для кальция и титана. Это говорит о том, что аэрозоли принесены из других регионов (областей).

Для аэрозолей с размерами частиц более 9 мкм в отдельные дни наблюдаются резкие (до 5 раз) концентрационные выбросы Fe, Mg, Al, которые вызваны, по-видимому, по-

ТАБЛИЦА 3

Элементный состав поверхности частиц аэрозолей и образцов почвы, отобранных в пос. Ключи в 1993 г.

Элемент	Содержание, отн. ат. %		Кларк	Почва, пос. Ключи
	Размер частиц, мкм			
	1–3	6–9		
Na	23	2.6	6.4	3.4
Mg	4.1	3.2	6.0	1.9
Al	8.7	11.6	17.0	7.5
Si	39.7	51.8	56.6	78.9
K	4.6	3.7	3.7	1.4
Ca	14.2	19.9	5.1	2.1
Ti	0.9	1.4	0.5	0.7
Fe	3.3	4.2	4.6	3.4
V	0.02	0.03	0.016	–
Cr	0.05	0.07	0.022	–
Co	0.16	0.18	0.038	–
Cu	0.30	0.48	0.063	–

Примечание. Значения кларковского содержания элементов приведены также в относительных атомных %.

паданием отдельных частиц антропогенного происхождения. Для катализа аэрозоли с таким размером частиц не представляют интереса из-за их малой концентрации.

Если провести экстраполяцию к начальному моменту времени бомбардировки кривых распределения для ионных токов основных элементов аэрозолей (Si, Ti, Fe, Ca и др.) (см. рис. 3, а), видно, что значения их будут отличны от нуля. Следовательно, частицы не

покрыты сплошной пленкой хемосорбированной воды. Однако исключить наличие сплошной пленки физически адсорбированной воды у мелких частиц нельзя, так как анализ проводился в вакууме при давлении $\approx 10^{-6}$ Па.

Активными компонентами для реакций в атмосфере на аэрозолях, исходя из полученных данных, могут быть алюмосиликаты и соединения титана типа перовскитов CaTiO_3 , TiO_2 , изолированные ионы титана.

Аэрозоли Байкальского региона. Результаты анализа образцов АА, отобранных в разные дни в Байкальском регионе, свидетельствуют о большом разбросе значений концентрации Na, K, Ca, но иногда наблюдаются и выбросы концентраций Al и Ti. Количественный анализ образцов ААСС показывает, что относительная концентрация указанных элементов в образцах ААСС заметно ниже, чем в АА. В табл. 4 приведен усредненный за несколько дней состав образцов АА и ААСС, а также среднеземной состав почвы. Видно, что АА имеют повышенное (по сравнению со среднеземным) содержание Na, Ca и Ti. В то же время для ААСС, наоборот, наблюдается пониженное содержание Na, K и Ca. Это, несомненно, связано с тем, что в процессе получения образцов ААСС вода “вымывает” соединения с этими элементами из исходного аэрозоля.

Следует отметить, что для всех образцов наблюдается повышенная концентрация Ti и

ТАБЛИЦА 4

Усредненный состав для АА и ААСС

Место отбора проб	Содержание, отн. ат. %							
	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
Листвянка								
АА	10.3	2.6	17.1	45.4	3.0	15.1	2.1	4.1
ААСС	1.3	2.02	18.6	70	1.1	2.90	1.1	2.4
Иркутск								
АА	9.4	2.8	15.7	50.7	2.6	14.0	1.0	3.7
ААСС	1.9	2.9	14.7	71.4	1.3	2.7	0.7	4.4
Монды								
АА	7.4	3.1	13.5	41.8	4.0	20.3	2.1	7.4
ААСС	1.4	4.8	14.6	65.7	2.9	4.0	1.5	4.5
Карасук, Новосиб. обл.								
АА	7.7	1.3	8.7	39.8	3.5	22.8	12.2	4.8
Кларк	6.4	6.0	17.0	56.6	3.7	5.1	0.5	4.6

пониженная концентрация Mg. Нельзя исключить и тот факт, что повышенная концентрация титана (по сравнению со среднеземной) может быть обусловлена наличием TiO_2 .

Необходимо констатировать, что химический состав поверхности образцов АА и ААСС для всех районов сбора (Иркутск, пос. Листвянка и Монды) в пределах ошибки не различим, хотя Иркутск – это индустриальный район, а Монды – чистый горный район, расположенный на высоте более 2000 м над уровнем моря. По-видимому, это логично, так как отбор проб большинства АА выполнен зимой, когда имеется снежный покров и источник аэрозолей не локализован вблизи указанных мест. Более того, разброс концентраций Na, K, Ca в образцах ААСС существенно меньше, чем в образцах АА.

В табл. 4 приведен также усредненный состав для АА, которые были собраны в г. Карасуке Новосибирской обл. зимой 1993 г. Сравнение состава этих аэрозолей с составом АА пос. Ключи (см. табл. 2) и составом АА Байкальского региона показывает, что АА, собранные в г. Карасуке, характеризуются существенно большей концентрацией титана. Других отличий между АА, отобранными в Новосибирской обл. и Байкальском регионе, обнаружить не удалось.

Интенсивность же молекулярных ионов, обусловленных эмиссией фрагментов кристаллической решетки, таких как AlO, SiO, SiOH, CaOH, по мере травления возрастает, причем сам факт эмиссии оксидных фрагментов позволяет полагать, что аэрозоли представляют собой силикатные и алюмосиликатные соединения. Для образцов ААСС пик массы 45 (SiOH) имеет большую интенсивность, чем пик массы 44 (SiO). Для образцов АА, за исключением отдельных образцов, наоборот: пик 44 больше 45. Полагаем, что воздействие воды на алюмосиликаты может приводить к образованию гидроалюмосиликатов.

В качестве фотокатализаторов кислотно-основного типа могут выступать алюмосиликаты. Кроме того, на поверхности присутствуют ионы переходных элементов, титана и железа, которые могут катализировать широкий ряд реакций. Это приводит к появлению нового канала реакции. В частности, в последнее время в катализе начал широко

применяться метод окисления органических соединений оксидами азота и прежде всего N_2O , чье присутствие в атмосфере обусловлено техногенными процессами. Активными центрами в катализаторах окисления N_2O выступают ионы железа в алюмосиликатной матрице. При сравнительно мягких условиях происходит разложение оксида азота с образованием высокоактивного атомарного кислорода. По-видимому, такая реакция может инициироваться также фотохимически, поскольку оксиды азота имеют сильные полосы поглощения в ультрафиолетовой области. Поскольку на поверхности частиц исследованных аэрозолей присутствуют как ионы железа, так и органические соединения, можно предположить, что рассмотренная выше реакция получения высокоактивного кислорода может происходить также на атмосферных аэрозолях.

ВЫВОДЫ

1. Поверхностный слой (один-два монослоя) частиц всех аэрозолей покрыт адсорбированными углеводородами, азотсодержащими соединениями и другими, более сложными соединениями и водой. Небольшая часть поверхности АА, отобранных в Иркутске и пос. Листвянка, покрыта органическими частицами (смог), имеющими размер в несколько десятков нанометров.

2. Элементный анализ исследованных аэрозолей показывает, что основным источником их образования является эрозия алюмосиликатных почв с примесями железа, титана, щелочных и щелочно-земельных металлов. Для АА Новосибирской обл. возможно наличие TiO_2 в виде отдельной фазы.

3. Усредненный за несколько дней состав поверхностных слоев зимних атмосферных аэрозолей Новосибирской обл. и Байкальского региона (Иркутск, пос. Листвянка, Улан-Удэ, Байкал, Монды) в пределах ошибки не зависит от места сбора. От среднеземного такой состав отличается повышенным содержанием Na, K, Ca и Ti.

4. Воздействие воды приводит не только к “вымыванию” Na, Ca и Ti с поверхностных слоев, но и образованию гидроалюмосилика-

тов. Такой фактор воздействия воды позволяет полагать, что большой разброс концентраций элементов в образцах обусловлен воздействием атмосферной влаги в процессе их пребывания в атмосфере.

5. Определение методом XANES фазового и зарядового состояния железа в образцах АА, отобранных в Иркутске, показало, что железо в этих образцах находится в состоянии окисления +3 и, по-видимому, в виде изолированных ионов в окружении, близком к октаэдрическому.

6. В качестве фотокатализаторов могут выступать алюмосиликаты и силикаты с поверхностными примесями ионов переходных металлов. Для Новосибирской обл. в качестве фотокатализатора может выступать, по-видимому, и TiO_2 .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Сибирского отделения РАН (Интеграционный проект "Аэрозоли Сибири-2") и Министерства образования (грант № E00-5.0-182).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 В. А. Исидоров, Экологическая химия, Химиздат, Санкт-Петербург, 2001, с. 304.
- 2 Л. С. Ивлев, Химический состав и структура атмосферных аэрозолей, Из-во ЛГУ, Ленинград, 1982, с. 366.
- 3 I. Zamaraev, M. I. Khramov, V. N. Parmon, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 36 (1994) 617.
- 4 V. N. Parmon, *Colloids and Surfaces*, 151 (1999) 351.
- 5 D. F. Ollis and A. L. Pruden, in: *Heterogeneous Atmospheric Chemistry*, in D. R. Schryer (Ed.), American Geophysical Union, Washington, DC, 1982.
- 6 V. P. Ivanov, D. I. Kochubey, K. P. Koutsenogii, N. S. Bufetov, *J. Ecol. Chem.*, 4 (1993) 235.
- 7 V. P. Ivanov, D. I. Kochubey, K. P. Koutsenogii, N. S. Bufetov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 64 (1998) 97.
- 8 С. Н. Трухан, В. П. Иванов, Б. С. Бальжинимаев, *Кинетика и катализ*, 38, 4 (1997) 617.
- 9 В. В. Кривенцов, А. Н. Шмаков, В. П. Иванов и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 10, 5 (2002) 609.
- 10 В. П. Иванов, С. Н. Трухан, Д. И. Кочубей и др., Там же, с. 593.
- 11 В. П. Иванов, С. Н. Трухан, Д. И. Кочубей и др., Там же, 12 (2004) 165.
- 12 J.-C. Pivin, *J. Mat. Sci.*, 18 (1983) 1267.
- 13 Г. Бетц, Г. Вернер, Распыление многокомпонентных материалов, В кн.: *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой*, Мир, Москва, 1986, с. 24-133.
- 14 N. M. Reed, J. C. Vickerman, *Secondary Ion Mass Spectrometry – Fundamentals and Application to heterogeneous Catalysis in: Fundamental Aspects of Heterogeneous Catalysis Studied by Particle Beams*, in H. N. Brongersma and R. A. Van Santen (Eds.), Plenum Press, New York, 1991, pp. 357-392.
- 15 Г. Венер, Распыление ионами и анализ поверхности, В кн.: *Методы анализа поверхностей*, Под ред. А. Зандерны, Мир, Москва, 1979, с. 18-59; Введение в вторичную ионную масс-спектрометрию, В кн.: *Электронная и ионная спектроскопия твердых тел*, Мир, Москва, 1981, с. 345-464.
- 16 В. П. Иванов, Фундаментальные аспекты применения ВИМС и ТПД для исследования состава и структуры поверхности и адсорбционных свойств катализаторов: Дис. ... д-ра хим. наук, Ин-т катализа СО РАН, Новосибирск, 2001.
- 17 P. Williams, *Appl. Surf. Sci.*, 13 (1982) 241; *Surface Sci.*, 90 (1979) 588.
- 18 C. A. Andersen, J. R. Hintorn, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 1421.
- 19 A. E. Morgan, H. W. Werner, *J. Chem. Phys.*, 68 (1978) 3990; *Microchem. Acta*, 11 (1978) 31.
- 20 K. Wittmaack, *Surface Sci.*, 89 (1979) 668.
- 21 Н. В. Арнаутов, Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ, изд. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР, Новосибирск, 1990.
- 22 М. У. Кислюк, В. В. Розанов, *Кинетика и катализ*, 36 (1995) 89.
- 23 L. Galois, G. Calas, M. A. Arrio, *Chem. Geology*, 174 (2001) 307.
- 24 S. Tohno, J. Kawai, Y. Kitajima, *J. Synchrotron Radiat.*, 8 (2001) 958
- 25 J. Kawai, S. Tohno, *J. Trace Microprobe Tech.*, 19 (2001) 497.