

УДК 551.510.42

Исследование атмосферных аэрозолей методами рентгеновской дифракции и рентгеновской спектроскопии поглощения с использованием синхротронного излучения

В. В. КРИВЕНЦОВ¹, А. Н. ШМАКОВ¹, В. П. ИВАНОВ^{1,2}, С. Н. ТРУХАН^{1,2}, Д. И. КОЧУБЕЙ¹,
О. Г. НЕЦВЕТАЕВА³, Т. В. ХОДЖЕР³

¹Институт катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

²Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет,
ул. Ленинградская, 113, Новосибирск 630008 (Россия)

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

E-mail: V.V. Kriventsov@inp.nsk.su

(Поступила 30.01.2002; после доработки 18.04.2002)

Аннотация

Исследованы спектры аэрозолей, отобранных в районе оз. Байкал, с использованием синхротронного излучения (СИ). Показано, что возможно определение фазового состава реальных атмосферных аэрозолей и степени окисления 3d-элементов в них методами XANES и рентгеновской дифракции с использованием СИ.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования атмосферных аэрозолей в основном направлены на определение их элементного состава [1–3]. Кроме того, рассматриваются вопросы сорбции органических веществ на поверхности аэрозолей [4–6]. Однако существенной проблемой является установление фазового состава аэрозолей и степени окисления атомов переходных элементов в них. Знание степени окисления переходных металлов дает дополнительную информацию о степени опасности этих аэрозолей, а также об их химической активности. Например, никель в виде металла является гораздо более сильным канцерогеном по сравнению с двухвалентным никелем [7]. Кроме того, в последнее время рассматривается возможность прохождения на поверхности аэрозолей каталитических и фотокаталитических

реакций с образованием новых опасных соединений [8–11]. В этих процессах также основную активность будут проявлять ионы переходных металлов, способность к фотопоглощению и каталитическая активность которых зависят от их степени окисления и фазового состояния.

Проблема использования стандартных методов рентгеновской дифракции для исследования атмосферных аэрозолей заключается в малой массе образца (обычно это несколько десятков миллиграмм). Кроме того, этот образец находится на фильтре типа “Ватман” и распределен по большой площади. Исследование таких образцов атмосферных аэрозолей стандартными методиками затруднено из-за недостатка чувствительности. Число работ за последние 10 лет, в которых был определен фазовый состав атмосферных аэрозолей методом рентгеновской дифракции, очень мало

[12]. Проблема может быть решена при проведении дифракционных измерений с использованием синхротронного излучения (СИ). Использование СИ позволяет повысить чувствительность измерений до уровня, достаточного для исследования образцов атмосферных аэрозолей, благодаря большей интенсивности рентгеновского излучения и возможности проведения измерений в режиме, близком к режиму скользящего падения, поскольку пучок СИ очень сильно коллимирован. Расхождение пучка по вертикали составляет около 10^{-4} рад.

Метод определения степени окисления химического элемента по форме и положению края его спектра рентгеновского поглощения (XANES-спектроскопия) в последнее время широко используется в минераловедении [13]. 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 содержание интересующего нас химического элемента. Такое определение степени окисления, как правило, можно проводить у тяжелых элементов, начиная с титана. Возможность определения степени окисления тяжелых элементов в атмосферных аэрозолях с малым их количеством требует проверки.

Определение зарядового состояния в методе XANES проводится по положению края поглощения в *K*- или *L*-спектрах поглощения (фотоионизация уровней *1s* и *2p* соответственно), который сдвигается в сторону больших энергий при увеличении эффективного заряда на атоме. Определение степени окисления ряда элементов возможно по предкраевой

структуре, возникающей из-за запрещенных по правилам отбора переходов *1s-3d*. К таким элементам относятся, например, железо, титан, ванадий.

В представленной работе сделана попытка проверить возможность определения вышеуказанными методами фазового состава и степени окисления ряда тяжелых элементов в аэрозолях района оз. Байкал, имеющих нетехногенное происхождение.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовались образцы, собранные в районе оз. Байкал в январе и феврале 1998 г. на станции, расположенной в Иркутске, и на высокогорной атмосферной станции Монды. Аэрозоли собирали на бумажные фильтры типа "Ватман" путем прокачки через них воздуха в течение 1 сут для образцов иркутской серии и 5 сут для образца Монды-15. Селекции аэрозолей по размерам не проводилось. Характерные размеры частиц составляли 0.1–2 мкм. Образцы хранились в полиэтиленовых пакетах, исключающих внесение загрязнений. При всех съемках использовались образцы в их первоначальном виде, т. е. без дополнительной обработки. Для измерений использовались куски фильтра площадью около 2 см².

Элементный состав образцов определялся методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на приборе МС-7201 по методике [14]. Образцы подвергались травлению пучком ионов аргона с энергией 4 кэВ. Приведенные в табл. 1 данные соответствуют глубине 40 нм. Особенности и возможности анализа

ТАБЛИЦА 1

Атомная доля катионов в составе атмосферных аэрозолей, отобранных в районе оз. Байкал в январе–феврале 1998 г. (по данным ВИМС), %

Станция	Номер образца (даты сбора)	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
Иркутск	1 (22–23.01.98)	3.5	2.3	9.4	61.0	2.0	15.5	1.5	4.6
	2 (28–29.01.98)	6.6	3.8	9.6	54.5	1.3	23.2	1.1	1.9
	3 (26–28.02.98)	18.8	3.7	31.1	35.2	2.6	6.9	0.4	1.1
	4 (25–26.02.98)	11.1	1.9	10.8	59.4	2.2	11.0	0.8	2.7
	5 (24–25.02.98)	6.4	3.8	21.2	62.0	0.1	2.5	0.6	3.6
	6 (22–23.02.98)	10.1	2.8	14.6	49.3	4.1	14.1	0.5	4.4
Монды	15 (01–05.10.98)	4.8	2.0	7.9	29.1	2.0	36.7	–	17.6

образцов атмосферных аэрозолей района оз. Байкал методом ВИМС подробно описаны в работе [15].

Дифракционные данные были получены в Сибирском центре СИ на станции прецизионной дифрактометрии поликристаллов (бункер СИ накопителя электронов ВЭПП-3, канал вывода СИ № 2). Энергия электронов в накопителе составляла 2 ГэВ, средний ток – 80 мА. Монохроматизация пучка СИ осуществлялась разрезным кристаллом-монохроматором Si(111). Длина волны излучения – 0.154 нм. Благодаря высокой естественной коллимации СИ в вертикальной плоскости и установке плоского совершенного кристалла-анализатора Ge(111) на дифрагированном пучке достигается высокое пространственное разрешение дифрактометра. В отличие от стандартного режима $\theta - 2\theta$, при съемке образец оставался неподвижным, обеспечивая максимальную чувствительность.

Поскольку в исследуемых аэрозолях, по данным табл. 1, из тяжелых элементов присутствуют только титан и железо, а концентрация титана очень мала, мы изучали только состояние железа. 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 кристалла-монохроматора Si(111). Спектры снимались в флюоресцентном режиме. В качестве детектора использовалось ФЭУ со сцинтиллятором, работающее в токовом режиме. Образцы размещались относительно пучка СИ так, чтобы освещалась максимальная площадь. Фильтры типа (Z-1) не использовались.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были измерены дифрактограммы всех образцов иркутской серии. Найдено, что на дифрактограммах образцов практически отсутствуют какие-либо рефлексы, кроме относящихся к материалу фильтра. В некоторых случаях проявляется только один рефлекс посторонней фазы, но идентифицировать фазу по одному рефлексу не представляется воз-

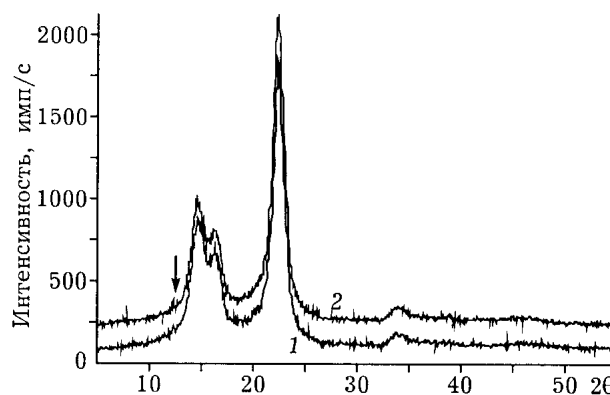


Рис. 1. Дифрактограммы фильтра (1) и образца Иркутск-2 (2). Стрелкой указан пик от аэрозолей.

можным. Кроме того, нет корреляции интенсивности этого рефлекса со временем забора пробы, длительностью фильтрации и местом забора пробы. Межплоскостное расстояние для обнаруженного рефлекса составляет 3.3460(6) Å. Его интенсивность варьирует в пределах от 0.0 до 0.7 % интенсивности рефлексов от материала фильтра (рис. 1).

Отсутствие на рентгенограммах заметных рефлексов от вещества аэрозоля, по-видимому, вызвано тем, что при размерах частиц аэрозоля 0.1–2 мкм размеры областей когерентного рассеяния в этих частицах существенно меньше. Таким образом, материал аэрозолей близок к рентгеноаморфному состоянию, что и приводит к уширению дифракционных максимумов. В совокупности с малым количеством вещества на фильтрах частицы с малыми размерами ОКР (менее 100 Å) дают слабые широкие рефлексы, интенсивность которых лежит за пределами чувствительности дифрактометра.

Перечень образцов, для которых были проведены измерения XANES-спектров K-края поглощения железа, приведен в табл. 1. Следует отметить, что для регистрации пригодных для анализа XANES-спектров чувствительность для большинства образцов оказалась недостаточной. Это приводило к большой зашумленности спектра XANES, не позволяющей провести анализ формы края поглощения. Типичный пример такого зашумленного спектра приведен на рис. 2. Видно, что шум является высокочастотным и приводит к замыванию формы линии. В связи с этим в данном сообщении приведены лишь результаты изучения указанными методами

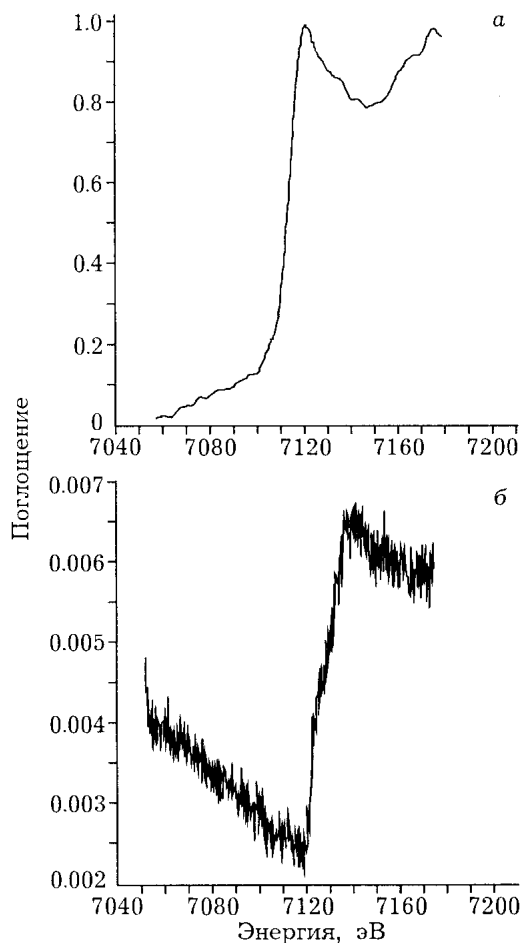


Рис. 2. XANES-спектры поглощения образцов Иркутск-6 (а) и Монды-15 (б). Поглощение дано в абсолютных единицах.

образцов, которые содержат максимальное количество железа. Это образцы Иркутск-1, Иркутск-6. В качестве образцов сравнения использовались оксиды α - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 и образец грунта (песок), собранный на глубине 3 м. Заметим, что для образца аэрозоля, собранного на высокогорной станции, получить удовлетворительные XANES-спектры не удалось, несмотря на большое содержание атомов железа (см. табл. 1), по причине очень малого количества образца.

При определении степени окисления ионов железа по К-спектру поглощения учитывались 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 $3d$ вакантные уровни при наличии асимметрии окружения иона железа ионами кислорода. На рис. 3 приведены XANES-спектры образцов α - и γ - Fe_2O_3 .

Последний образец имеет структуру шпинели и ионы $\text{Fe}(2+)$ в тетраэдрическом окружении. Видно, что спектр образца содержащего ионы двухвалентного железа (γ - Fe_2O_3), имеет меньший потенциал ионизации. Положение предкраевого максимума для этого образца также сдвинуто в сторону меньших энергий. Все это полностью соответствует литературным данным [16]. Интенсивность предкраевого максимума, кроме того, зависит от степени искажения окружения. В работах, посвященных исследованию состояния железа в минералах [17, 18], 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, мало связей $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$, что приводит к уменьшению степени искажения окружения железа ионами кислорода. Данный эффект хорошо виден на рис. 4, при сравнении интенсивности предкраевого максимума в оксиде железа (кривая 1) и в образце песка (кривая 2). Подчеркнем, что в спектрах аэрозолей Иркутск-1 и Иркутск-6 (кривые 3, 4 на рис. 4) предкраевой максимум также отсутствует. Это позволяет говорить о том, что ионы железа в них тоже находятся в изолированном виде. Совпадение же точек перегиба на краях поглощения в спектрах всех образцов (см. рис. 4) позволяет предположить, что железо в этих образцах находится в степени окисления +3.

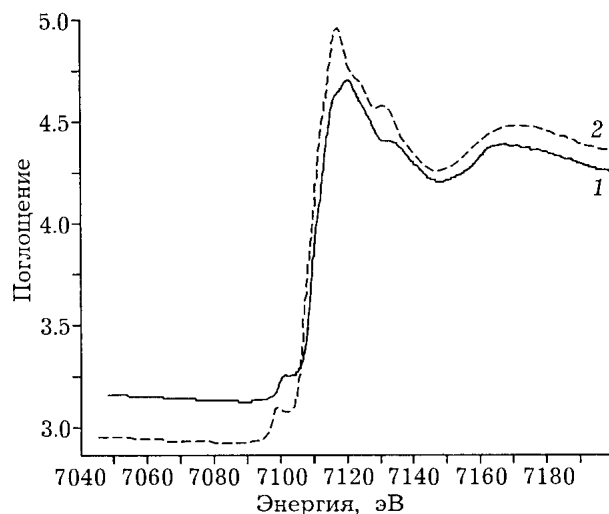


Рис. 3. XANES-спектры К-края поглощения железа для α - Fe_2O_3 (1) и γ - Fe_2O_3 (2).

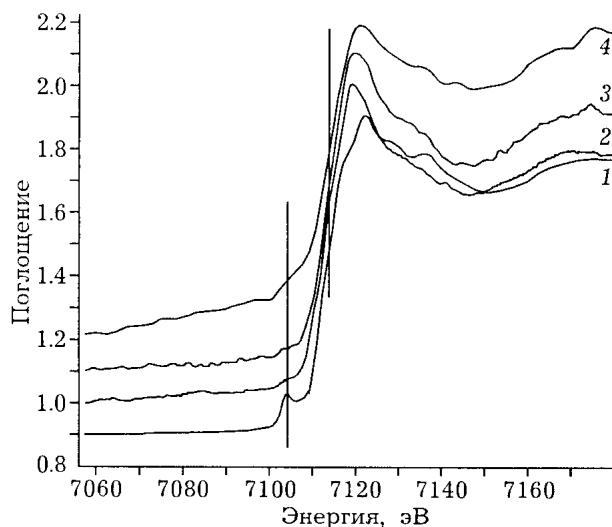


Рис. 4. XANES-спектры К-края поглощения железа для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1), модельного образца песка (2) и аэрозолей Иркутск-1 (3) и Иркутск-6 (4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение спектров аэрозолей Иркутск-1 и Иркутск-6 со спектрами модельных веществ приводит к выводу, что железо в этих образцах находится в степени окисления +3 и, по-видимому, в виде изолированных ионов в окружении, близком к октаэдрическому. Таким образом, показано, что возможно определение фазового состояния и степени окисления железа в атмосферных аэрозолях района оз. Байкал методами XANES и рентгеновской дифракции с использованием СИ.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Сибирского отделения РАН (интегра-

ционный проект "Аэрозоли Сибири") и Министерства образования (грант № Е00-5.0-182).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 M. Schmeling, L. M. Russell, C. Erlick *et al.*, *Chem. Phys. Meteorol.*, 52 (2000) 185.
- 2 A. C. Kurtz, L. A. Derry, O. A. Chadwick, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65 (2001) 1971.
- 3 H. Van Malderen, S. Hoornaert, J. Injuk *et al.*, *X Ray Spectrom.*, 30 (2001) 320.
- 4 W. P. Arnott, H. Moosmuller, J. W. Walker, *Rev. Sci. Instr.*, 71 (2000) 4545.
- 5 N. D. Yordanov, S. Lubenova, S. Sokolova, *Atmos. Environ.*, 35 (2001) 827.
- 6 M. Kendall, R. S. Hamilton, J. Watt, I. D. Williams, *Ibid.*, 25 (2001) 2483.
- 7 L. Fuchtjohann, N. Jakubowski, D. Gladtke *et al.*, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 366 (2000) 142.
- 8 M. Lazaridis, S. S. Isukapalli, P. G. Georgopoulos, B. Telus, *Chem. Phys. Meteorol.*, 53 (2001) 83.
- 9 R. S. Disselkamp, M. A. Carpenter, J. P. Cowin *et al.*, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 105 (2000) 9767.
- 10 N. Pirrone, I. M. Hedgecock, L. Forlano, *Ibid.*, 105 (2000) 9773.
- 11 F. Sunny, T. N. Mahadevan, V. Sitaraman, *Atmos. Environ.*, 33 (1999) 1479.
- 12 G. P. Zhou, K. Tazaki, *Ibid.*, 30 (1996) 3301.
- 13 L. Galois, G. Calas, M. A. Arrio, *Chem. Geology*, 174 (2001) 307.
- 14 V. P. Ivanov, D. I. Kochubey, K. P. Kutzenogii, N. S. Bufetov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 64 (1998) 97.
- 15 В. П. Иванов, С. Н. Трухан, Д. И. Кочубей и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 10 (2002) 593.
- 16 G. Schimanke, M. Martin, *Solid State Ionics*, 136-137 (2000) 1235.
- 17 S. Tohno, J. Kawai, Y. Kitajima, *J. Synchrotron Radiat.*, 8 (2001) 958.
- 18 J. Kawai, S. Tohno, *J. Trace Microprobe Tech.*, 19 (2001) 497.