

УДК 551.510.42

Анализ природы адсорбированных слоев атмосферных аэрозолей

В. П. ИВАНОВ¹, С. Н. ТРУХАН¹, Д. И. КОЧУБЕЙ¹, К. П. КУЦЕНОГИЙ², В. И. МАКАРОВ²¹Институт катализа Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)E-mail: vpivanov@catalysis.nsk.su²Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения РАН,
ул. Институтская, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

(Поступила 21.03.06)

Аннотация

Методом вторичной ионной масс-спектрометрии проведено сравнительное исследование природы адсорбированных веществ на поверхности континентальных атмосферных аэрозолей, отобранных в индустриальных и фоновых районах Новосибирской области и Ямало-Ненецкого округа, а также морских атмосферных аэрозолей, отобранных в районе Белого моря.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию состава поверхностных слоев атмосферных аэрозолей (АА) с использованием физических методов исследования поверхности в последние годы неуклонно растет [1–17]. Это связано как с необходимостью понять роль, которую аэрозоли играют в химии окружающей среды, так и с тем, что состав поверхностных слоев определяет многие химические процессы, такие, например, как фотокатализ в тропосфере [18, 19]. Наши исследования отобранных в Новосибирской области поверхностных слоев АА с размером частиц 1–10 мкм (так называемая дисперсионная мода), выполненные с использованием метода вторичной ионной масс-спектрометрии, показали, что поверхностные слои этих аэрозолей покрыты адсорбированными углеводородами, азотсодержащими и другими более сложными соединениями и водой, а основной источник их образования – это эрозия силикатных и алюмосиликатных почв с примесями железа, титана, щелочных и щелочно-земельных металлов [6, 7, 10–13].

В данной работе описаны результаты исследований, связанных с покрытием частиц

АА адсорбированными углеводородами и водой в загрязненном индустриальном и чистых фоновых районах Западной Сибири. В качестве первого (загрязненного) района выбран Новосибирск, а в качестве чистых – Академгородок (под Новосибирском), пос. Ключи, пос. Карасук (Новосибирская обл.) и район Белого моря (мыс Картеш, Карелия).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отбор проб атмосферных аэрозолей проводился с помощью высокообъемного заборного устройства на фильтры Whatman-41 и волокнистые фильтры АФА-ХА без разделения частиц по размерам. Для изучения зависимости состава частиц от их размера использован заборник, позволяющий отбирать аэрозоли без разделения частиц по размерам и с разделением частиц по фракциям с размером, мкм: <1, 1–3, 3–6, 6–9, 9–19, >19. Пробы отбирали на пластину из высокочистого индия, субмикронную фракцию – на фильтры АФА-ХА.

Исследования адсорбированных слоев АА выполнены методом ВИМС на приборе

МС-7201, оснащенный монополюсным масс-анализатором с автоматизированной системой управления, сбора и обработки информации. Диаметр первичного ионного пучка, падающего под углом в 45° к нормали поверхности держателя, равен 2 мм, площадь бомбардируемой поверхности – 5 мм². Давление остаточных газов не превышало 10^{-6} Па. Бомбардировку проводили ионами аргона с энергией, равной 3.4–4 кэВ, и плотностью тока $J = 5\text{--}20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Подготовка собранных на фильтры образцов к анализу заключалась в том, что снятую скальпелем с фильтра часть осадка аэрозолей втирали в подложку из высокочистого индия (99.999 %). Аэрозоли, собранные на фильтры АФА-ХА, наносили на индий плотным прижатием фильтра, остатки волокон фильтра удаляли. Как показали результаты анализа подложки и образцов фильтра без аэрозолей, такой метод исследования образцов диэлектриков позволяет устранить их зарядку под ионным пучком и избежать внесения примесей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование поверхностных слоев аэрозолей проводилось путем непрерывной циклической регистрации спектров в диапазоне значений отношения массы к заряду $m/z = 10\text{--}75$. В каждом эксперименте последовательно снималось шесть спектров в указанном диапазоне масс. В качестве примера типичных вторично-ионных масс-спектров для континентальных АА на рис. 1 приведены спектры для аэрозолей, отобранных в Новосибирске и пос. Карасук. В масс-спектрах идентифицируются ионы элементов $\text{Na}(m/z = 23)$, $\text{Mg}(24\text{--}26)$, $\text{Al}(27)$, $\text{Si}(28\text{--}30)$, $\text{K}(39, 41)$, $\text{Ca}(40, 42, 44)$, $\text{Ti}(46\text{--}50)$, $\text{Fe}(54, 56)$, в некоторых спектрах – $\text{V}(51)$, $\text{Cr}(50, 52, 53)$, $\text{Mn}(55)$, $\text{Co}(59)$, $\text{Ni}(58, 60, 62)$, $\text{Cu}(63, 65)$, $\text{Cs}(133)$, $\text{Ba}(135\text{--}138)$; оксидные и гидроксидные молекулярные ионы основных элементов $\text{AlO}(43)$, $\text{SiO}(44)$, $\text{SiOH}(45)$, $\text{CaOH}(57)$, $\text{Na}_2\text{O}(62)$; углеводородные ионы с $m/z = 12\text{--}29$ (C^+ , CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , C_2H^+ , C_2H_2^+ , C_2H_3^+ , C_2H_4^+ , C_2H_5^+); ионы кислород- и азотсодержащих соединений – $\text{CO}^+(28)$, $\text{CON}^+(29)$,

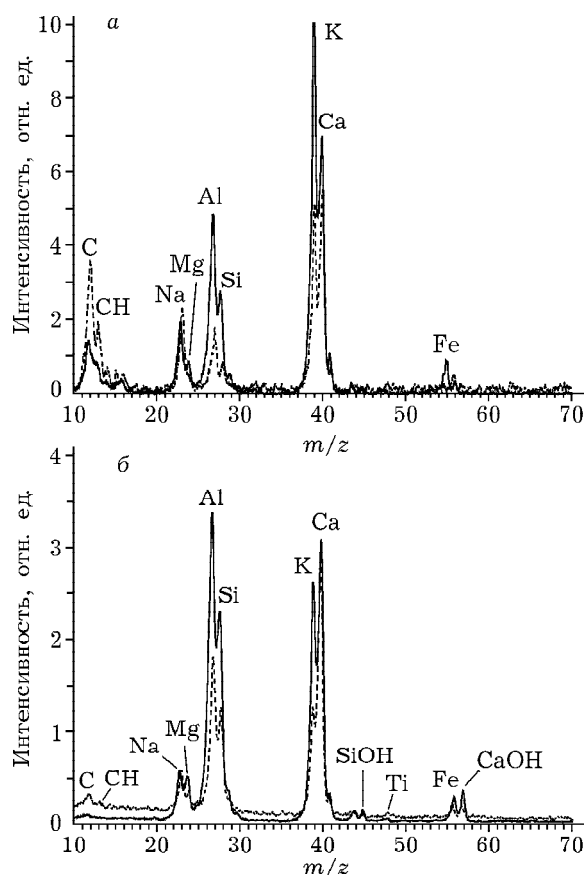


Рис. 1. Масс-спектры вторичных ионов образцов АА, отобранных в Новосибирске (штриховая кривая) и пос. Карасук (сплошная кривая): а – поверхность, б – объем.

$\text{CON}_2^+(30)$, $\text{NO}^+(30)$. Ионы C^+ , CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ обусловлены адсорбированными углеводородами, о чем свидетельствует быстрый экспоненциальный спад их ионных токов при травлении, причем время спада зависит от

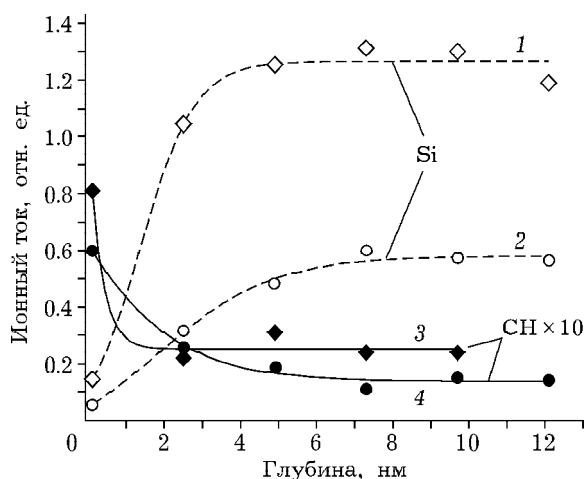


Рис. 2. Кривые изменения ионного тока Si^+ (1, 2) и CH^+ (3, 4) по глубине поверхностного слоя для образцов АА, отобранных в Новосибирске (2, 4) и Карасуке (1, 3).

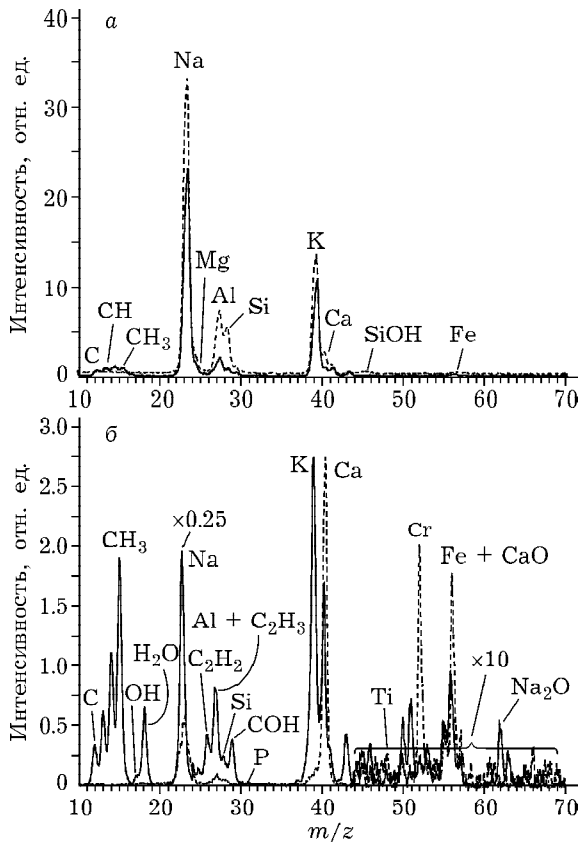


Рис. 3. Типичные масс-спектры вторичных ионов для образцов АА, отобранных в районе Белого моря (пос. Картеш): а, б – направление ветра на море и с моря соответственно; штриховая кривая – поверхность, сплошная кривая – объем.

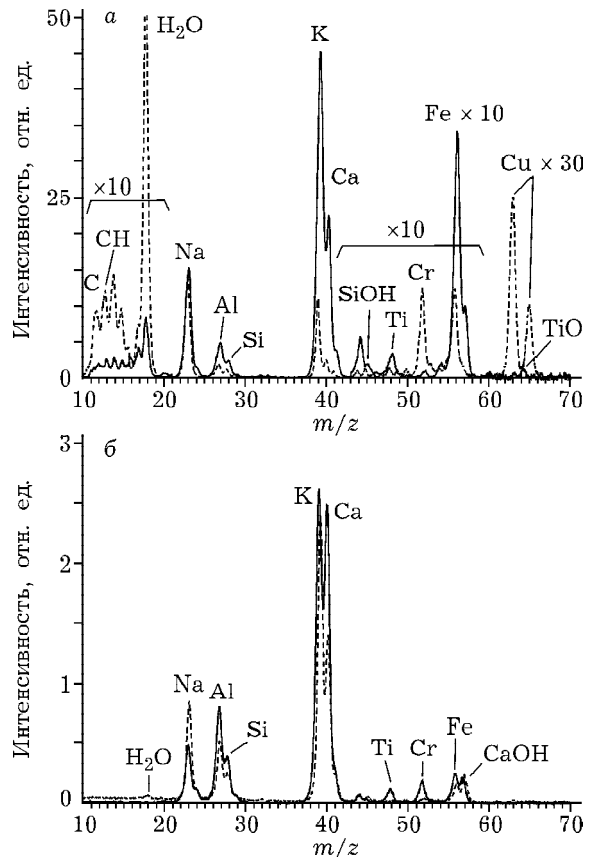


Рис. 4. Масс-спектры вторичных ионов для образцов АА с размером частиц 3–6 (сплошная кривая) и 1–3 мкм (штриховая кривая), отобранных в Академгородке: а – поверхность, б – объем.

количества адсорбированных углеводородов. Последний факт хорошо виден на кривых распределения ионных токов CH^+ по глубине для образцов АА, отобранных в пос. Карасук (рис. 2). Для промышленных районов, как видно, поверхностные слои аэрозолей содержат в несколько раз больше углеводородов и время спада ионных токов возрастает.

Масс-спектры морских аэрозолей (пос. Картеш) отличаются от континентальных большей эмиссией с поверхностных слоев ионов Na^+ и ионов с массой 29 (COH^+ , C_2H_5^+) и 43 (AlO^+).

На рис. 3 и 4 приведены масс-спектры для образцов АА, отобранных в Академгородке и пос. Картеш. Из сравнения масс-спектров, представленных на рис. 1, а, 3, а и 4, а, видно, что соотношение интенсивностей пиков C^+ , CH^+ , CH_2^+ и CH_3^+ качественно различается для промышленных (Новосибирск) и фоновых районов (Академгородок, пос. Картеш): отношение ионных токов C^+/Si^+ для АА

индустриальных районов существенно больше по сравнению с таковым для АА фоновых районов (табл. 1). Этот факт связан, во-первых, с различным составом углеводородов и, во-вторых, с отложением на поверхности промышленных аэрозолей сажи. Наличие сажи приводит к увеличению отношения ионных токов C^+/CH^+ , а состав углеводородов оказывает влияние на отношение ионных токов C^+/CH_2^+ C^+/CH_3^+ (см. рис. 3, 4).

Эмиссия ионов H_2O^+ с поверхности АА в той или иной степени характерна для всех регионов. Исследования зависимости спект-

ТАБЛИЦА 1

Отношение ионного тока C^+/Si^+

Район отбора	Поверхность	Объем
Новосибирск	5–10	0.05
пос. Карасук	1	0.01
пос. Ключи	1	0.01

рального состава от размера частиц для аэрозолей Новосибирской области показали, что ионный ток H_2O^+ существенно возрастает только в спектрах частиц с размером 1–3 мкм. В заметных количествах ионы H_2O^+ наблюдаются также в спектрах проб АА, отобранных в районе Белого моря (пос. Картеш), причем только в дни, когда ветер дует с моря (см. рис. 4). Сила ионных токов H_2O^+ резко снижается в первые минуты бомбардировки, что указывает на эмиссию из верхних монослоев аэрозольных частиц.

Поскольку эксперименты проводятся в вакууме с парциальным давлением паров воды, равным 10^{-6} Па и ниже, существование физически адсорбированной воды на поверхности аэрозолей невозможно, тем более если учесть, что время пребывания образцов в вакууме (до начала анализа) составляет 3 ч и более. Существует несколько возможных механизмов эмиссии ионов H_2O^+ . Так как поверхностные слои гидроксильированы, то ионы H_2O^+ могут образовываться в результате следующих ион-молекулярных реакций в поверхностном слое в процессе ионной бомбардировки:

$$\text{Ar}^+ + \text{MOH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{MO} + \text{Ar}$$

$$\text{H}^+ + \text{MOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{M}$$

$$\text{Ar}^+ + \text{MOH} \rightarrow \text{MOH}^+ + \text{Ar}$$

$$\text{MOH}^+ + \text{MOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{M}_2\text{O}$$

где М – натрий, калий, кальций.

О возможности протекания таких реакций свидетельствуют эмиссия ионов Na_2O^+ и симбатность изменения отношений ионных токов Na^+/Si^+ и $\text{H}_2\text{O}^+/\text{Si}^+$ при эмиссии ионов из верхнего монослоя образцов АА Академгородка с размером частиц <1, 1–3 и 3–6 мкм (рис. 5).

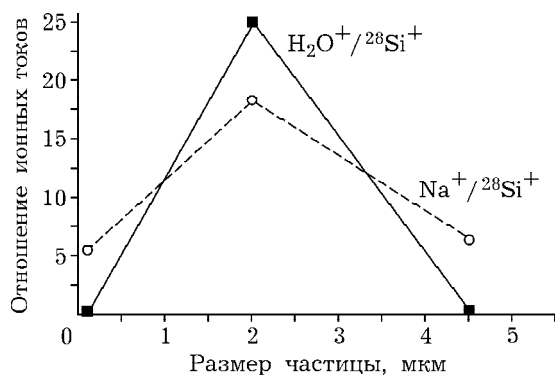


Рис. 5. Зависимость отношения ионных токов Na^+/Si^+ и $\text{H}_2\text{O}^+/\text{Si}^+$ от среднего размера частиц аэрозолей.

ВЫВОДЫ

1. Поверхностные слои АА индустриальных районов отличаются от таковых для фоновых большей концентрацией адсорбированных углеводородов и сажи. Наличие сажи на поверхности определяется тем, что отношение ионных токов $\text{C}^+/\text{CH}^+ > 1$. Напротив, для адсорбированных углеводородов $\text{CH}^+/\text{C}^+ > 1$.

2. Вторичная эмиссия ионов H_2O^+ обусловлена протеканием в поверхностном слое ион-молекулярных реакций типа

$$\text{NaOH}^+ + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{Na}_2\text{O}$$

$$\text{H}^+ + \text{MOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{M}$$

где М – натрий, кальций, калий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 N. Klaus, *Sci. Tot. Envir.*, 34 (1983) 838.
- 2 N. Klaus, *Ibid.*, 35 (1984) 1.
- 3 В. А. Исидоров, Экологическая химия, Химиздат, С.-Петербург, 2001, с. 304.
- 4 W. Jambers, L. De Bock and Van Grieken, *Analyst*, 120 (1993) 681.
- 5 V. P. Ivanov, D. I. Kochubey, K. P. Kutzenogii, N. S. Bufetov, *J. Ecol. Chem.*, 4 (1993) 235.
- 6 V. P. Ivanov, D. I. Kochubey, K. P. Kutzenogii, N. S. Bufetov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 64 (1998) 97.
- 7 D. T. Suess and K. A. Prather, *Chem. Rev.*, 99 (1999) 3007.
- 8 В. В. Кривенцов, А. Н. Шмаков, В. П. Иванов и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 10, 5 (2002) 609.
- 9 В. П. Иванов, С. Н. Трухан, Д. И. Кочубей и др., Там же, 10, 5 (2002) 593.
- 10 В. П. Иванов, С. Н. Трухан, Д. И. Кочубей и др., Там же, 12, 2 (2004) 165.
- 11 В. П. Иванов, С. Н. Трухан, Д. И. Кочубей и др., Там же, 13, 1 (2005) 51.
- 12 R. E. Petersen, B. J. Tuler, *Appl. Surface Sci.*, 203–204 (2003) 751.
- 13 P. Lazzeri, G. Clauser, E. Jacob *et al.*, *Ibid.*, 203–204 (2003) 767.
- 14 P. Hoffman, A. N. Dedik, F. Deutch *et al.*, *Atm. Environ.*, 31, 17 (1995) 2777.
- 15 M. Ebert, S. Weinbruch, P. Hofmann and H. M. Ortner, *J. Aerosols Sci.*, 31, 5 (2000) 613.
- 16 P. Konarski, I. Iwanejko, A. Mierzejewska, *Appl. Surface Sci.*, 203–204 (2003) 757.
- 17 P. K. Kutzenogiy, Role Microelement Composition on to Processes Aerosol Formation and Role Organic Aerosol in Transport in the Atmosphere, Macro and Trace Elements, 22nd Workshop, Friedrich Schiller University Jena, 2004, Second vol., pp.1436–1441.
- 18 D. F. Ollis and A. L. Pruden, In: *Heterogeneous Atmospheric Chemistry*, in D. R. Schryer (Ed.), American Geophysical Union, Washington, DC, 1982.
- 19 K. I. Zamaraev, M. I. Khramov, V. N. Parmon, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 36 (1994) 617.
- 20 V. N., Parmon, *Colloids Surf.*, 151 (1999) 351.