

УДК 541.182.2:546.65

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО СПОСОБА ПРОБОПОДГОТОВКИ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ АЭРОЗОЛЕЙ ВОЗДУХА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Темиржанова А.Е., Дюсембаева М.Т., Каширский В.В.

Филиал «Институт радиационной безопасности и экологии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

Представлены результаты исследования по определению элементного состава стандартного образца мелкодисперсной пыли для адаптации существующей методики пробоподготовки твердых частиц аэрозолей воздуха способом автоклавного разложения. Определены оптимальные виды реакционных смесей для наиболее полного выщелачивания из пыли в анализируемый раствор отдельных групп элементов – легколетучих, редкоземельных, труднорастворимых. Показано, что сочетание стандартной методики с предлагаемой схемой пробоподготовки позволяет расширить круг определяемых элементов из одной аналитической пробы.

Ключевые слова: твердые частицы аэрозолей воздуха, мелкодисперсная пыль, реакционная смесь, двухстадийная пробоподготовка, редкоземельные элементы, тяжелые металлы.

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение атмосферного воздуха взвешенными частицами (PM-2,5 и PM-10) диаметром <10 мкм представляют особую опасность для состояния здоровья населения. Тяжелые металлы и токсичные элементы, входящие в состав твердых частиц аэрозолей воздуха, приводят к нарушению работы систем дыхания и кровообращения, при этом влияют непосредственно на респираторный тракт и другие органы [1]. Поэтому в исследованиях [2, 3] по оценке качества атмосферы особое внимание уделяют вопросу изучения содержания поллютантов, в том числе тяжелых металлов, в твердых частицах аэрозолей воздуха населенных пунктов.

На сегодняшний день при оценке качества воздуха широко используют метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП). Применение МС-ИСП для элементного анализа в отличие от других аналитических методов имеет ряд преимуществ, главные из которых – высокая чувствительность, широкий линейный диапазон определяемых концентраций, одновременное определение широкого набора химических элементов с низкими пределами обнаружения из одной пробы. Однако, в процедуре элементного анализа методом МС-ИСП наиболее сложным звеном является этап химической пробоподготовки на долю которого приходится до 90 % времени и общей ошибки результатов количественного определения содержания элементов в образце.

Традиционно используемая методика [4] для определения металлов и металлоидов в твердых частицах аэрозоля включает узкий спектр химических элементов. В первую очередь это связано с потерей легколетучих компонентов из анализируемого раствора. Поэтому, для расширения спектра определяемых элементов необходимо проводить дополнительный отбор проб, что влечет за собой экономические и временные затраты. В связи с этим, актуальным является оптимизация существующей методики пробоподготовки аэрозолей с целью увеличения списка опре-

деляемых элементов методом МС-ИСП из одной пробы.

1 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1.1 Объекты и методы исследования

Для определения полноты извлечения в раствор химических элементов кислотными смесями использовали международный стандартный образец пыли CRM-027-050 с 19 аттестованными компонентами: Be, Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Cd, Ba и Pb.

С целью выявления применимости разрабатываемой схемы пробоподготовки для региональных типов пыли, содержащихся в аэрозолях воздуха, во всех экспериментальных работах наряду со СО CRM-027-050 использован образец пыли, отобранный с населенного пункта Акжар Павлодарской области.

Для получения достоверных данных при проведении лабораторных испытаний были взяты по 3 одинаковых навески СО пыли и образца пыли с. Акжар. Вес каждой навески был равен $0,5000 \pm 0,0002$ г.

Подготовку данных образцов для анализа методом МС-ИСП проводили согласно стандартной методике [4] (рисунок 1). В данной методике предусмотрено использование концентрированных фтористоводородной и азотной кислот для ускорения растворения силикатов, в состав которых могут входить определяемые элементы. При наличии HF в растворах проб во избежание порчи кварцевых частей системы ввода образцов МС-ИСП необходимо с помощью выпаривания удалять фториды из раствора. Процесс выпаривания приводит также к потере легколетучих элементов из полученных образцов.

Как уже отмечено выше, до настоящего времени в лаборатории для анализа химического состава аэрозолей воздуха используется методика, характеризующаяся невысокой селективностью, а также требующая использования больших объемов фтористоводородной кислоты. Поскольку современные методики анализа твердых частиц аэрозолей воздуха долж-

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО СПОСОБА ПРОБОПОДГОТОВКИ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ АЭРОЗОЛЕЙ ВОЗДУХА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

ны обеспечивать относительно быстрое, экономичное и качественное определение нормируемых и других не менее важных компонентов с высокой воспроизводимостью и правильностью, в данной работе предложена оптимизированная схема пробоподготовки аэрозолей для их дальнейшего анализа методом МС-ИСП. Оптимизированная схема пробоподготовки образцов состоит из двух стадий: 1 стадия – 7М HNO_3 :6н HCl ; 2 стадия – конц. $\text{HF}:\text{HNO}_3$ (рисунок 2).

Во избежание потерь летучих компонентов из анализируемого раствора 1 стадия пробоподготовки исключает процесс выпаривания. Однако для достижения полного растворения твердых силикатных частиц во второй стадии необходимо использование реакционной смеси с фтористоводородной кислотой. Данную схему пробоподготовки твердых частиц аэрозолей воздуха способом автоклавного разложения условно обозначили – двухстадийной.



Рисунок 1. Схема автоклавного разложения SO_2 мелкодисперсной пыли по стандартной методике

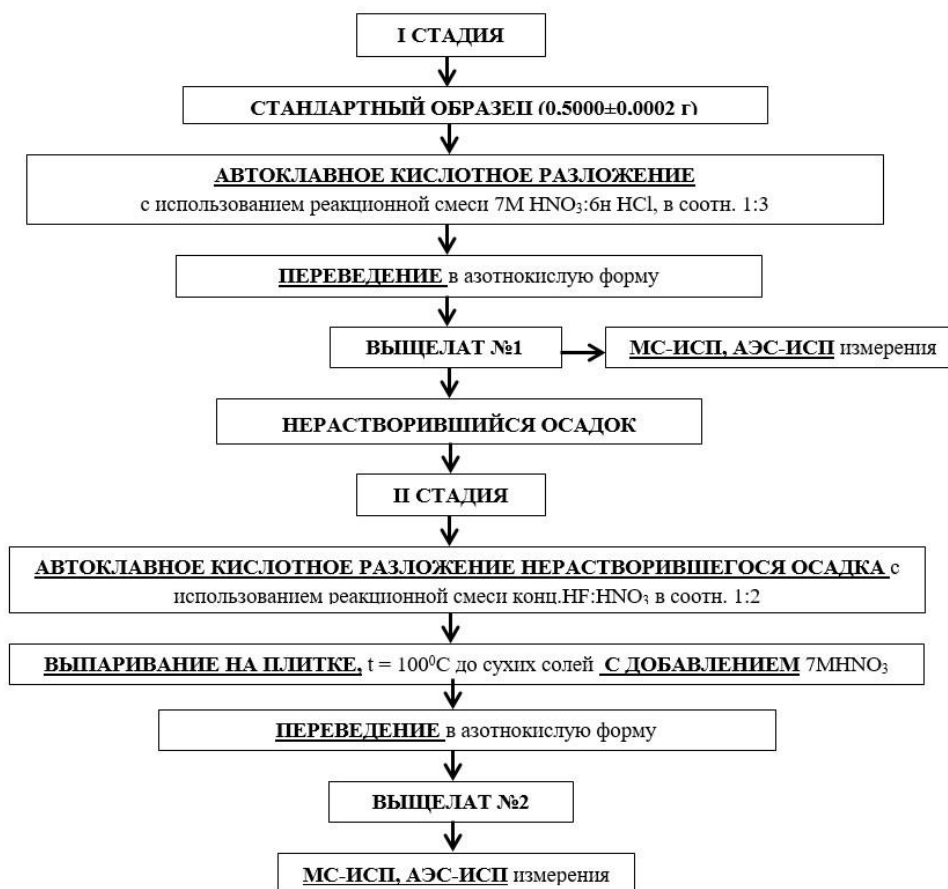


Рисунок 2. Схема автоклавного разложения SO_2 мелкодисперсной пыли по предложенной схеме

1.2 Проведение аналитических работ

Определение содержания химических элементов проводилось методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с использованием квадрупольного масс-спектрометра Agilent 7700x компании *Agilent Technologies*. При выборе определяемых компонентов за исключением редкоземельных элементов руководствовались официальным документом, регламентирующим состав анализируемого стандартного образца пыли.

Для градуировки масс-спектрометра использовали сертифицированные мультиэлементные стандартные растворы компании *Perkin Elmer* и *Inorganic Ventures* и одноэлементные ГСО растворов Al и Fe фирмы «Центр стандартных образцов и высококачественных веществ».

Контроль качества измерений осуществлялся путём измерения контрольного раствора через каждые 10 проб. При неудовлетворительном результате калибровки (отклонение калибровочного графика на 8-10%) проводили перекалибровку прибора, при которой учитывали новые параметры фона. Анализ проб проводился на определение следующих элементов: Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Mo, Nb, Cd, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ta, W, Pb, Bi, U согласно методикам [5].

2 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1 Выбор оптимальных видов реакционных смесей

Обзор мирового опыта [4, 6, 7] выявил, что для проведения анализа аэрозолей воздуха рекомендуются в основном следующие виды реакционных смесей: HF+HNO₃; смесь HNO₃+HCl; а также смесь из

HF+HNO₃; HCl. Содержание исследуемых элементов в СО мелкодисперсной пыли при использовании различных видов реакционных смесей представлено в таблице 1.

По полученным данным выявлено, что экстрагирующие растворы, оказывают селективное влияние на отдельные компоненты исследуемого образца. Анализ данных таблицы показал, что использование реакционной смеси из 7М азотной и 6н соляной кислот является достаточным для полного перевода в раствор группы редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), а также Cd, As, Bi. Процент извлечения данных элементов в раствор составил от 85% до 95% от их валового содержания.

Как видно из таблицы при сравнении степени выщелачивания различными кислотами видно, что использование реакционных смесей, содержащих фтористоводородную кислоту, приводит к образованию нерастворимых фторидов и как следствие неполного перевода в раствор редкоземельных элементов. Полученные данные согласуются с ранее проведенными исследованиями других авторов, которые описывают, что неполное удаление фторидов – ионов приводит к потерям РЗЭ а интенсивное выпаривание растворов – к потерям легколетучих элементов [8].

Поскольку извлечение всех компонентов из одной пробы по схеме существующей методики представляется невозможным, предложена схема двухстадийной подготовки проб аэрозолей воздуха. По данной схеме представляется возможным определение важных компонентов атмосферы, в том числе нормируемых из одной полученной пробы, результаты по которым представлены в таблице 2.

Таблица 1. Среднее содержание элементов СО в разных типах реакционных смесей, мг/кг (n=9)

Элементы	конц. HF:HNO ₃ (1:2)	конц. HF+ 7М HNO ₃ :6н HCl в соотн. 1:3 (1:2)	7М HNO ₃ :6н HCl (1:3)	Аттестованное значение (доверительный интервал / прогнозный интервал)
As	5,0±1,2	4,2±1,0	8,0±2,0	12,4±0,948 (11-13,7 / 6,37-18,3)
Cd	6,0±1,5	3,9±1,0	11,0±2,3	12±0,589 (11,2-12,8 / 8,31-15,7)
La	4,10±1,00	4,40±1,10	19,0±4,8	—*
Ce	8,20±2,00	7,90±2,00	39,0±9,8	—
Pr	0,80±0,20	1,20±0,30	4,50±1,10	—
Nd	3,90±1,00	4,60±1,20	19,0±4,8	—
Sm	0,77±0,20	0,90±0,20	3,2±0,8	—
Gd	0,75±0,20	0,88±0,22	3,0±0,8	—
Dy	0,62±0,20	0,50±0,10	1,70±0,40	—
Ho	0,09±0,02	0,10±0,03	0,27±0,07	—
Er	0,30±0,08	0,30±0,08	0,85±0,20	—
Tm	0,04±0,01	0,04±0,01	0,08±0,02	—
Yb	0,35±0,09	0,28±0,07	0,65±0,20	—
Lu	0,04±0,01	0,04±0,01	0,08±0,02	—
Bi	0,05±0,01	0,03±0,01	0,08±0,02	—

Примечание: * – нет аттестованного значения по содержанию элемента в стандартном образце пыли

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО СПОСОБА ПРОБОПОДГОТОВКИ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ АЭРОЗОЛЕЙ ВОЗДУХА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Таблица 2. Среднее содержание элементов СО в разных типах реакционных смесей при двухстадийной пробоподготовке, мг/кг (n=9)

Элементы	7M HNO ₃ :6н HCl (1:3)	HF:HNO ₃ (1:2)	Сумма	Аттестованное значение (доверительный интервал / прогнозный интервал)	% отклонения от аттестованного значения
Be	2,26±0,60	0,70±0,20	2,96±0,70	2,73±0,102 (2,59–2,86 / 2,09–3,37)	8
Mg	2400±600	720±180	3100±780	2760±129 (2580–2940 / 1940–3570)	12
V	0,40±0,10	21,0±5,2	21,4±5,3	21,4±2,12 (18,7–24,1 / 8,11–34,7)	0
Mn	230±58	45±11	275±70	259±7,38 (250–268 / 212–305)	6,2
Co	3,50±0,90	1,0±0,3	4,5±1,1	4,7±0,271 (4,34–5,06 / 2,99–6,41)	–4,3
Ni	8,5±2,1	3,1±0,8	11,6±3,0	10,5±0,704 (9,6–11,5 / 6,11–15)	10,5
Cu	8,0±2,0	2,6±0,7	10,6±3,0	9,87±0,5 (9,16–10,6 / 6,75–13)	7,4
Nb	0,80±0,20	6,8±1,7	7,6±1,9	—*	—
Mo	0,60±0,15	0,20±0,05	0,8±0,2	—	—
Ta	<0,03	0,80±0,20	0,80±0,20	—	—
W	0,14±0,03	0,54±0,10	0,68±0,20	—	—
Pb	43,0±11,0	6,8±1,7	50,0±12,5	51,9±2,46 (48,7–55,1/36,4–67,4)	–3,5
U	1,10±0,20	0,6±0,1	1,70±0,40	—	—

*Примечание: * – нет аттестованного значения по содержанию элемента в стандартном образце пыли*

Установлено, что наиболее полный перевод в раствор вышеперечисленных элементов за исключением V, Nb, Ta, W в стандартном образце пыли осуществляется при применении фтористоводородной кислоты в присутствии активатора – концентрированной азотной кислоты. При использовании двухстадийного автоклавного разложения содержание всех исследуемых элементов (100 %), т.е. 8 из 8 аттестованных показали схожие значения с их паспортными данными. Процент отклонения от аттестованного значения элементов Be, Mg, V, Mn, Co, Ni, Cu, Pb варьирует от –3,5 до 12 %. Для наиболее полного извлечения в раствор представленных нормируемых компонентов, в том числе тяжелых металлов, требуется использование обеих стадий автоклавного разложения. Однако, наибольшая доля выщелачивания (более 85 %) таких элементов, как V, Nb, Ta и W приходится на вторую стадию автоклавного разложения, т.е. для полного извлечения этой группы элементов достаточно использование реакционной смеси из HF:HNO₃.

Совместное использование стандартной методики пробоподготовки с предложенной схемой расширяет круг определяемых элементов и упрощает процедуру отбора проб. При этом первую стадию необходимо использовать для определения содержания редкоземельных и легколетучих элементов, а обе стадии – для определения труднорастворимых элементов, в том числе тяжелых металлов.

2.2 Обоснование оптимизационной схемы пробоподготовки твердых частиц аэрозолей воздуха

Для подтверждения данных по избирательности извлечения элементов исследуемыми реакционными смесями проведены исследования на региональном образце пыли с. Акжар, который имеет иной физико-химический состав по сравнению с СО мелкодисперсной пыли.

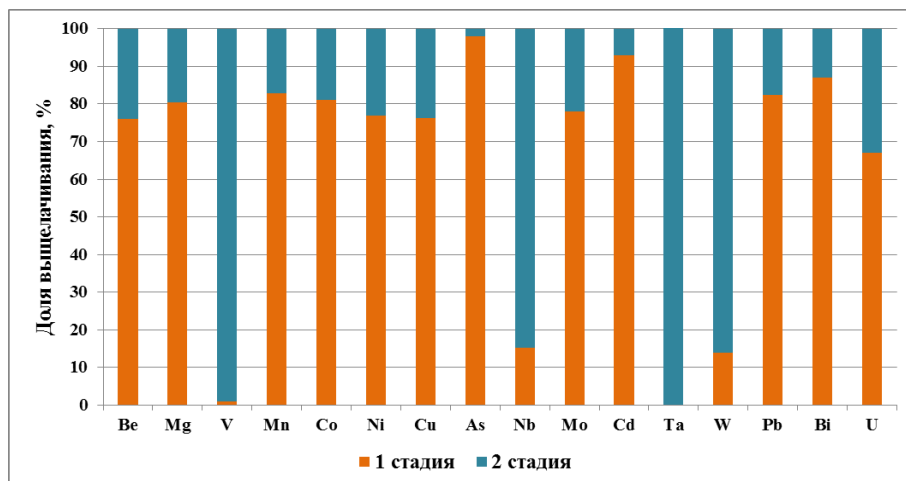
Результаты по данным экспериментальным работам представлены в виде диаграмм (рисунок 3).

Как видно из представленных данных, двухстадийное автоклавное разложение также применимо для исследуемых нами региональных образцов пыли. Исследуемые элементы одинаково выщелачиваются в представленных видах реакционных смесей как в СО пыли, так и в образце пыли, отобранной с села Акжар за исключением V. Данный элемент в СО пыли показал несколько иную степень выщелачивания (более 90 %) при использовании реакционной смеси с фтористоводородной кислотой. Возможно, это связано с различной формой нахождения данного элемента в исследуемых образцах.

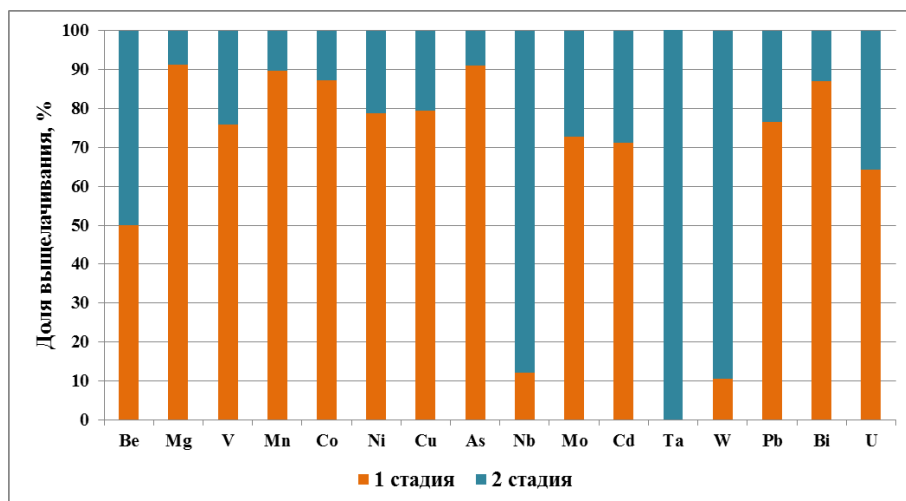
По полученным данным выявлено, что для обеспечения полного переведения в раствор таких элементов как Be, Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Mo, Pb, U необходимо использование двухстадийного автоклавного кислотного разложения с использованием реакционной смеси из 7M азотной и 6н соляной кислот, а также смеси из концентрированных азотной и фтористоводородной кислот.

Также по полученным данным определена группа элементов, для полного извлечения которых необходимо использование фтористоводородной кислоты при 2-х стадийном кислотном разложении. В данную группу входят следующие элементы – V, Nb, Ta и W. Как известно из литературных данных [9] Ta, W, Nb известны своей крайне низкой подвижностью в твердых частицах почвы, аэрозолей и грунтов, так как находятся в них преимущественно в составе устойчивых минералов, не разлагаемых «царской водкой».

Доказано, что для полного извлечения в раствор легко летучих элементов As, Bi, группу редкоземельных элементов, а также Cd можно использовать реакционную смесь из 7M азотной и 6н соляной кислот.



а) образец – СО пыль (CRM-027-050)



б) образец – пыль с. Акжар

Рисунок 3. Доля выщелачивания элементов образца в раствор при двухстадийной пробоподготовке

Таким образом, по результатам определения содержания элементов в мелкодисперсной пыли, полученных с помощью разных вариантов кислотного разложения, для расширения спектра элементов из одной пробы предложен оптимизационный способ автоклавного разложения, заключающийся в двухстадийной пробоподготовительной процедуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана двухстадийная схема подготовки проб твердых частиц аэрозолей воздуха, которая обеспечивает полное переведение в раствор исследуемых элементов с различными химическими свойствами, а также увеличивает спектр определяемых элементов для последующего МС-ИСП анализа. Сравне-

ние двух подходов химической подготовки образцов мелкодисперсной пыли свидетельствует о большей пригодности для массового анализа двухстадийной схемы подготовки образцов твердых частиц аэрозолей воздуха.

Установлено, что МС-ИСП анализ с использованием двухстадийной пробоподготовки образцов характеризуется хорошей сходимостью результатов с паспортными данными сертифицированного образца мелкодисперсной пыли. Подтверждена применимость разработанной схемы пробоподготовки твердых частиц аэрозолей воздуха для определения их элементного состава для региональных образцов пыли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дабахов М.В., Тяжелые металлы: экотоксикология и проблемы нормирования. – / М.В. Дабахов, Е.В. Дабахова, В.И. Титова – Н.Е. – Новгород. – 2005. – 166 с.
2. M. Gerboles, D. Buzica, R.J.C. Brown et al. – Interlaboratory comparison exercise for the determination of As, Cd, Ni and Pb in PM 10 in Europe – Atmospheric Environment- №45-2011 г.-р. 3488–3499

3. S. Goix, D. Point, P. Oliva et al. – Influence of source distribution and geochemical composition of aerosols on children exposure in the large polymetallic mining region of the Bolivian Altiplano – Science of the Total Environment № 412-413- 2011 – p. 170–184
4. ГОСТ Р ИСО 15202-2-2008 «Определение металлов и металлоидов в твердых частицах аэрозоля методом атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой». – Часть 2. – Подготовка проб. – Москва. – Стандарт-информ. – 2009.
5. Качество воды. «Применение масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Определение 62 элементов» (номер гос. регистрации 022/10505 от 23.09.2016 г.); ISO 17294 – 2: 2003 (E). Ч. 2.
6. Методика НСАМ №499-АЭС/МС «Определение элементного состава горных пород, почв, грунтов и донных отложений атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой и масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой методами». – 2015 г.
7. Руководство ЕМЕП по отбору проб и химическому анализу – Совместная Программа мониторинга и оценки дальнего атмосферного переноса загрязняющих веществ в Европе. – 2001 (ноябрь).
8. В.К. Карандашев, А.Н. Туранов, Т.А. Орлова – Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды. – Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – № 1, 2007, Том 73. С. 12–21.
9. Ладонин Д.В. – Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах. – диссертация на соискание ученой степени д.б.н. – Москва. – 2016 г.

ИНДУКТИВТІ БАЙЛАНЫСҚАН МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ӘДІСІМЕН АУА АЭРОЗОЛЫНЫҢ ҚАТТЫ БӨЛШЕКТЕРІН ОЛАРДЫҢ ЭЛЕМЕНТТІК ҚҰРАМЫН АНЫҚТАУ ҮШІН СЫНАМА ДАЙЫНДАУДАҒЫ ОҢТАЙЛЫ ТӘСІЛІН ТАҢДАУ

А.Е. Теміржанова, М.Т. Дюсембаева, В.В. Каширский

ҚР ҰҰО РМК «Радиациялық қауіпсіздік және экология институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

Автоклавы ыдырату тәсілімен ауа аэрозолдарының қатты бөлшектеріне сынама дайындаудың қолданыстағы әдістерін бейімдеу үшін ұсақдисперсті шаңның стандартты үлгісінің элементтік құрамын анықтау бойынша зерттеу нәтижелері келтірілген. Элементтердің жеке бір топтарындағы – жеңіл ұшпа, сирек жер, баяу еритін талдамаланатын ерітінділердің шаңдарынан толықтай сілтіленуі үшін реакциялық қоспалардың оңтайлы түрлері анықталды. Сынама дайындаудың ұсынылған сұлбасымен стандартты әдістің үйлесуі аналитикалық сынаманың біреуінен анықталатын элементтердің өрісін кеңейтуге мүмкіндік беретіні көрсетілді.

Кілт сөздер: ауа аэрозолдарының қатты бөлшектері, ұсақдисперсті шаң, реакциялық қоспа, екісатылы сынама дайындау, сирек жер элементтер, ауыр металдар.

SELECTING AN OPTIMAL WAY OF PREPARING AIR AEROSOL PARTICULATE MATTER TO DETERMINE ITS ULTIMATE COMPOSITION USING AN INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY TECHNIQUE

A.Ye. Temirzhanova, M.T. Dyusembayeva, V.V. Kashirsky

Branch “Institute of Radiation Safety and Ecology” RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

Research results are presented on determination of the ultimate composition of standard fine dust sample for adapting available air aerosol particulate matter preparation procedure by autoclave decomposition. Optimal types of reaction mixtures have been determined for a more complete leaching of certain element groups – highly volatile, rare earth, hardly soluble, from dust to a test solution. It is shown that combination of a standard technique and the suggested sample preparation procedure allows expansion of a range of elements to be determined from one assay.

Key words: air aerosol particulate matter, fine dust, reaction mixture, two-stage sample preparation, rare earth elements, heavy metals.