

ЭПР-спектроскопия сухих аэрозолей

М.П. Тентюков¹, В.П. Лютоев^{2*}

¹Институт биологии Коми НЦ УрО РАН
197892, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28

²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
197892, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

Поступила в редакцию 13.02.2008 г.

Предложен способ сбора сухих аэрозолей с использованием порошкового субстрата, и приводятся результаты экспериментальной проверки его эффективности. Обсуждаются методические аспекты изучения сухих аэрозолей с помощью ЭПР-спектроскопии.

Ключевые слова: сухие аэрозоли, ЭПР-спектроскопия, тяжелые металлы, аэротехногенное загрязнение поверхности.

Введение

Геохимическая оценка состояния окружающей среды основывается на данных, получаемых при эколого-геохимических исследованиях, главным направлением которых является прослеживание путей миграции тяжелых металлов. В исследовании последнее особое место занимают аэрозоли, с которыми связан достаточно широкий спектр процессов, контролируемых экологическую обстановку [1, 2]. При этом отмечается, что доля загрязняющих веществ, выпадающих в составе сухих аэрозолей, на 15–20% выше, чем во влажных [3], а их содержание в общем объеме атмосферных осадков составляет 10÷20% [4], что делает актуальным изучение состава сухих аэрозолей в приземном воздухе. Вместе с тем на долю сухих аэрозолей приходится 100% частиц, представляющих наибольшую гигиеническую опасность. Это частицы, диаметр d которых меньше 0,3 мкм. Из-за своих ультрамалых размеров они не задерживаются фильтрами датчиков контроля и пылеулавливающими установками [5], что обуславливает необходимость совершенствования методов аналитического контроля и мониторинга загрязненности воздуха сухими аэрозолями.

В данной статье представлены результаты апробации нового способа сбора сухих аэрозолей, а также методические аспекты изучения их состава с помощью ЭПР-спектроскопии.

Сущность способа

Способ сбора сухих аэрозолей основан на пассивном осаждении частиц из воздушного потока, позволяющем выделить для последующего химического анализа те, которые осели в результате турбулентной диффузии ($d = 0,1\div 10,0$ мкм). Взаимодей-

ствие таких частиц как между собой в воздушном потоке, так и с поверхностью субстрата при осаждении определяется ван-дер-ваальсовыми силами. Известно, что у поверхности скорость воздушного потока сильно изменяется и образуется так называемый «пограничный слой». Поскольку воздух «прозрачен» для солнечной радиации, то его температура в пограничном слое зависит от нагрева частиц, а ее (температуры) величина — от интенсивности солнечной радиации. При этом чем больше частиц в пограничном слое, тем выше его температура, тем активней идет молекулярное перемешивание: при нагреве частиц часть их кинетической энергии передается молекулам воздуха. Число соударений возрастает, и частицы могут контактировать с поверхностью и удерживаться на ней. Это явление относится к числу поверхностных, т.е. к таким, которые возникают на границе соприкасающихся фаз, и называется адгезией (прилипанием) [6]. Адгезии всегда предшествует адсорбция, сопровождающаяся изменением концентрации вещества на границе раздела фаз. Процесс идет на различных межфазовых поверхностях, и адсорбироваться могут любые вещества. При этом адсорбционное равновесие, т.е. равновесное распределение вещества между пограничным слоем и граничными фазами, является динамичным равновесием и быстро устанавливается [7].

Если силы взаимодействия между двумя частицами больше, чем при взаимодействии между частицей и поверхностью, то в пограничном слое происходит укрупнение частиц — аутогезия [6]. В данном случае на осаждение частиц в пограничном слое начинают влиять уже силы гравитации. Этому процессу способствует то, что при контакте аэрозольных частиц между ними образуется прослойка жидкости за счет капиллярной конденсации, т.е. конденсации паров в жидкость при давлении, которое меньше давления насыщенного пара. Необходимым условием для образования капиллярной прослойки является гидрофильность контактирующих поверхностей. Проявление капиллярности в зоне контакта частиц

* Михаил Пантелеймонович Тентюков (tentukov@ib.komisc.ru); Владимир Павлович Лютоев (vlutoev@geo.komisc.ru).

может наблюдаться уже при относительной влажности воздуха более 50%, а при влажности 70% именно капиллярные силы обуславливают величину адгезии частиц. Адгезионное взаимодействие частиц и смачиваемость их поверхности осуществляются за счет молекулярно-поверхностных процессов.

Кроме того, известно, что большинство твердых поверхностей представляют собой участки различной активности, так что обычные поверхностные реакции на твердых телах протекают преимущественно на локализованных «активных адсорбционных участках», которые для каждого вещества могут быть на разных частях поверхности. Следовательно, поверхность минерального зерна по отношению к сухим аэрозольным выпадениям химически неоднородна: то, что является активным участком для одного вещества, не будет обязательно таковым и для другого. Присутствие на поверхности двух и более твердых веществ усиливает химическую неоднородность поверхности, что значительно повышает ее адсорбционные свойства. Поэтому в качестве депонирующего субстрата для сбора сухих аэрозолей были использованы химически инертные тонкодисперсные минеральные порошки, для которых характерно наличие большой площади активной поверхности. В этом случае естественным образом обеспечивается пассивное осаждение сухих аэрозолей нужной размерности на поверхность субстрата.

Описание устройства

На рис. 1 представлено устройство для сбора сухих аэрозолей. Оно включает контейнер 6, выполненный из материала, обладающего высокой теплоемкостью и химически инертного к атмосферным компонентам, например в форме полого цилиндра, усеченного конуса или многогранника с открытой нижней частью контейнера.

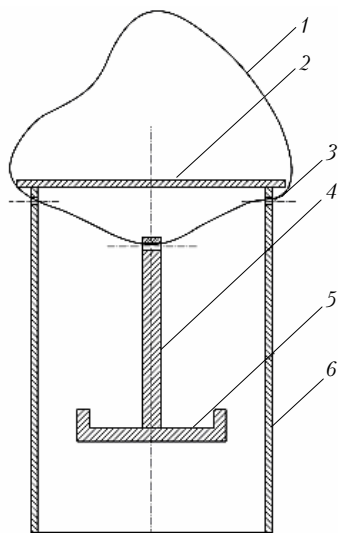


Рис. 1. Устройство для сбора сухих аэрозолей

Контейнер может быть выполнен, например, из пластмассы или дерева или композиционного материала (углепластика, металлопластмассы, стекло-

пластика). Верхняя часть контейнера закрыта глухой крышкой 2, снабженной выступом-козырьком, под которым по окружности сделаны отверстия 3 для формирования конвективных и турбулентных потоков воздуха внутри контейнера. В контейнер помещается круглый ложемент 5, неподвижно прикрепленный к нижней части штока 4.

Материал ложемента с целью обеспечения градиента температур должен иметь более низкую теплоемкость, нежели материал, из которого выполнен контейнер. На ложементе тонким слоем укладывается химически инертный тонкодисперсный порошковый субстрат, обладающий высокой удельной активной поверхностью. Контейнер и шток с ложементом подвижно прикреплены к приспособлению 1 для фиксации устройства при развешивании, выполненного в виде петли из капроновой нити, что позволяет производить замену порошкового субстрата, не снимая устройства.

Технический результат устройства достигается благодаря тому, что при воздействии солнечной радиации из-за различий теплоемкости материалов ложемента и контейнера во внутреннем объеме устройства возникает температурный градиент. Через открытую нижнюю часть контейнера в устройство поступает воздух с аэрозольными частицами. Наличие градиента температур и отверстий (перфораций) в верхней части контейнера обеспечивает во внутреннем объеме устройства возникновение условий для формирования конвективных и турбулентных воздушных потоков.

Методика

Сбор сухих аэрозолей осуществлялся на ключевом участке, расположенном в пригородной зеленой зоне и предусматривал следующее. В пределах участка на деревьях и кустарниках на высоте 0,6–2,0 м развешивались устройства сбора. Их количество определялось задачами исследований.

В качестве субстрата использованы химически инертные тонкодисперсные порошки Al_2O_3 , MgO , $CaCO_3$ (все порошки марки ХЧ). Порошок (300–500 мг) насыпали тонким слоем на ложемент. В каждое устройство помещали по одному ложементу. Всего было установлено девять устройств на участке. Время экспонирования – 18 дней.

ЭПР-спектроскопия

Спектры ЭПР (электронного-парамагнитного резонанса) были изучены в ЦКП «Центр спектроскопических исследований» Института геологии Коми НЦ УрО РАН на серийном радиоспектрометре SE/X-2547 (RadioPAN, Польша) в X-частотном диапазоне с ВЧ-модуляцией 100 кГц при комнатной температуре образцов. Применялся прямоугольный резонатор RX102 с модой TE_{102} . Пары образцов (Al_2O_3 , MgO , $CaCO_3$) изучены с тройной повторностью. Каждая пара – это эталонный (контрольный) и экспонированный образцы одного сорбента. Навеска образцов при регистрации спектров составляла около 200 мг. Порошки помещались в кварцевую пробирку. Сигналы

пробирки устранялись из полученных спектров при математической обработке спектров.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2, *а* представлены спектры эталонного и экспонированного порошка Al_2O_3 . В спектре эталонного образца (кривая 1) присутствуют уширенные компоненты, которые отождествляются с линиями от ионов Fe^{3+} , локализованных в замещающих ионы алюминия структурных позициях оксида алюминия и в аморфизованных частях вещества (g -фактор линии = 4,27) [8].

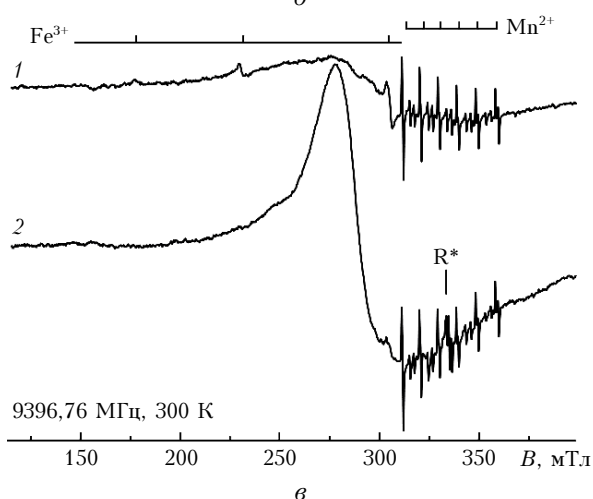
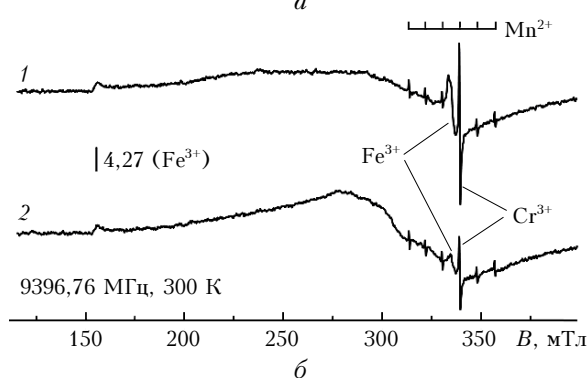
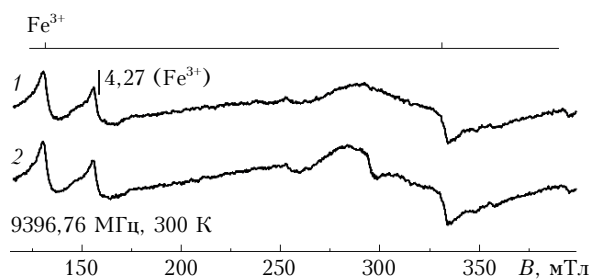


Рис. 2. Спектры ЭПР эталонного (1) и экспонированного (2) образцов для сорбентов: Al_2O_3 (*а*), MgO (*б*), CaCO_3 (*в*). B , мТл — значения поляризующего магнитного поля в миллитеслах

Кроме того, в области спектра при значениях магнитного поля около 300 мТл присутствует широкая полоса, которая происходит от небольших количеств примесей оксидов и/или гидроксидов железа.

В спектре ЭПР экспонированного образца (кривая 2) линии примесных ионов железа в решетке оксида алюминия остались неизменными, а интенсивность широкой полосы с $g = 2,1$ несколько возросла, что свидетельствует об адсорбции поверхностью оксида алюминия аэрозольных частиц оксидов железа. Заметим, что оксид алюминия относится к очень устойчивому химическому соединению: экспонирование не нарушило структуры вещества.

На рис. 2, *б* показан спектр эталонного и экспонированного порошка MgO . В спектре эталонного образца (кривая 1) фиксируются секстет узких пиков и одиночная узкая линия, связанные с ионами Mn^{2+} и Cr^{3+} в позициях Mg соответственно [9]. Отмечаются также сигналы от ионов Fe^{3+} , локализованных в замещающих структурных позициях оксида магния ($g \approx 2$), алюминия, а также в аморфизованных частях вещества ($g = 4,27$). Присутствует также широкий компонент примесных оксигидроксидных фаз железа. В экспонированном образце (рис. 2, *б*, кривая 2) зафиксировано понижение интенсивности линий ионов оксония, примесных ионов марганца и особенно хрома. Эти изменения можно связать с гидратацией поверхности зерен MgO . Увеличение интенсивности широкой линии свидетельствует о наличии адсорбции железосодержащих соединений на поверхности вещества.

Можно отметить, что данное увеличение интенсивности широкой линии не носит регулярного характера. Для некоторых экспонированных образцов зафиксирован сигнал ЭПР с очень интенсивной широкой полосой, в других случаях — рост сигнала незначителен. Возможно, это связано с неравномерным оседанием аэрозольных частиц на поверхность субстрата в результате турбулентной диффузии.

На рис. 2, *в* приведены спектры эталонного и экспонированного порошка CaCO_3 . В спектре эталонного образца (кривая 1) фиксируются две системы линий, связанные с наличием в структуре вещества замещающих кальций Fe^{3+} и Mn^{2+} [10]. В спектре также отмечается малоинтенсивный широкий компонент примесных фаз железа. В экспонированном образце (кривая 2) интенсивность сигнала Mn^{2+} осталась неизменной, а линии структурных ионов железа понизились в интенсивности, при этом появилась интенсивная асимметричная линия адсорбированных фаз оксидов железа. Понижение интенсивности линий ионов структурного железа, в отличие от линий ионов марганца, можно объяснить тем, что ионы железа локализованы в приповерхностных участках зерен CaCO_3 и поэтому их парамагнетизм в большей степени зависит от загрязнения поверхности зерен магнитными частицами. Эти изменения зарегистрированы в спектрах ЭПР всех экспонированных проб CaCO_3 . Хорошая воспроизводимость полосы тонкодисперсных оксидных фаз железа открывает перспективы индикации железосодержащих соединений в составе сухих аэрозолей при аэротехногенном загрязнении поверхности на основе ЭПР карбонатных сорбентов.

Особенность экспонированного образца карбоната кальция (CaCO_3) (рис. 2, *в*, кривая 2) при сравнении его с эталонным (кривая 1) состоит в появлении

в спектре ЭПР поликомпонентного сигнала ЭПР в области свободных радикалов (рис. 3, кривая 2). Четко регистрируется только центральная часть спектра в виде пары пиков с g -факторами 2,0059 и 2,0035.

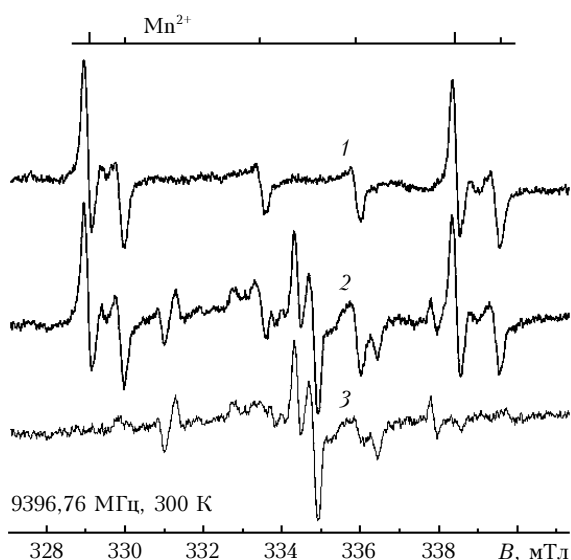


Рис. 3. Спектр ЭПР органических радикалов на поверхности CaCO_3 : 1 – эталонный, 2 – экспонированный образцы; 3 – наведенный сигнал органических радикалов в экспонированном образце. B , мТл – значения поляризующего магнитного поля в миллитеслах

После компьютерной обработки спектров проявились дополнительные компоненты, почти симметрично расположенные относительно центральной пары линий (рис. 3, кривая 3). Ввиду низкой интенсивности сигнала довольно сложно идентифицировать радикал или их композицию, обуславливающие данный спектр. Можно предполагать, что радикал является органическим. Выделенный поликомпонентный спектр не соответствует случаю быстрого хаотического вращения молекул в газовых и жидких фазах («изотропный спектр»), но имеет явные следы ориентационного уширения линий в «анизотропные» полосы. Следовательно, ответственные за спектр парамагнитные молекулы образуют связь с ионами карбонатной матрицы так, что их пространственная ориентация фиксирована или возможно только сильно заторможенное анизотропное вращение.

Вероятно, появление данного спектра обусловлено свободнорадикальным окислением органического вещества, фотоиндуцированным солнечной радиацией, и связыванием продуктов реакции с ионами поверхности субстрата. Основанием для данного предположения являются результаты исследований взаимодействия органических соединений с поверхностью порошкообразных оксидов кремния, алюминия и магния [11].

Следует отметить, что такой спектр наблюдался устойчиво на всех экспонированных образцах карбоната, но не выявлен ни в одном из образцов других веществ. Из трех апробированных минеральных

сорбентов именно карбонаты обладают компланарно совместимой структурой по отношению к органическому веществу [12]. Вместе с тем присутствие следов органических радикалов в количествах, детектируемых методом ЭПР, – это обычное явление для природных дисперсных карбонатов самого различного происхождения. Возможно, что фотохимический механизм фиксации органических молекул на карбонате реализуется и в естественных условиях, поэтому обнаруженный ЭПР-эффект может быть использован при изучении органической фазы аэрозолей.

Заключение

Полученные результаты позволяют очертить круг задач исследования сухих аэрозолей с использованием ЭПР-спектроскопии. Так, наличие линий ЭПР структурных примесных ионов металлов в контрольных (неэкспонированных) образцах допускает применять их в качестве устойчивых внутренних стандартов при сравнении интенсивности спектра экспонированных образцов и при изучении атмосферного цикла миграции тяжелых металлов и аэротехногенного загрязнения поверхности. ЭПР-спектроскопия позволяет селективно фиксировать как адсорбированные минеральные фазы, так и органические молекулы на поверхности зерен субстрата. С учетом этого становится возможным исследовать качественный состав органической фазы аэрозолей.

1. Израэль Ю.А., Назаров И.М., Прессман А.Я., Ровинский Ф.Я., Рябошапка А.Г., Филитова Л.М. Кислотные дожди. Л.: Гидрометеоздат, 1989. 270 с.
2. Набиев Ш.Ш., Сенников П.Г. Молекулярные комплексы воды с атмосферными газами // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14. № 3. С. 189–210.
3. Хорват Л. Кислотный дождь. Пер. с венгр. / Под ред. Ю.Н. Михайловского. М.: Стройиздат, 1990. 80 с.
4. Ивлев Л.С., Довгалюк Ю.А. Физика атмосферных аэрозольных систем. СПб.: НИИХ СПбГУ, 1999. 258 с.
5. Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Саев, Б.А. Ревич, Е.П. Янин и др. М.: Недра, 1990. 335 с.
6. Зимон А.Д. Что такое адгезия. М.: Наука, 1983. 176 с.
7. Адам Н.К. Физика и химия поверхностей. М.; Л.: ОГИЗ-Гостехиздат, 1947. 552 с.
8. De Biasi R.S., Rodrigues D.C.S. Influence of iron concentration and partial size on ESR linewidth of $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}^{3+}$ powders // J. Mater. Sci. Lett. 1983. V. 2. N 1. P. 210–212.
9. Власова М.В., Казакей Н.Г., Калинин А.М., Литовченко А.С. Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов. Киев: Наук. думка, 1987. 719 с.
10. Альтишуллер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
11. Захаренко В.С., Мосейчук А.Н., Пармон В.Н. Фотоиндуцированные химические процессы на твердых аэрозолях тропосферы // Аэрозоли Сибири: 8-я Рабочая группа, Томск, 27–30 ноября, 2001: Тезисы докл. Томск, 2001. С. 35–36.
12. Раменская М.Е. Структурно-геометрический анализ минералов как предбиологических матриц // Матер. семинара «Минералогия и жизнь». Сыктывкар: Ин-т геологии Коми НЦ УрО РАН, 1993. С. 16.

M.P. Tentyukov, V.P. Lutoev. EPR-spectroscopy of dry aerosols.

The method of dry aerosol generation using powder substrate is suggested, and the results of experimental test of its efficiency are presented. Methodical aspects of dry aerosols study by EPR-spectroscopy are discussed.