

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

КУЗНЕЦОВА Ольга Владимировна

**РАЗРАБОТКА СИНТЕТИЧЕСКИХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ <sup>s</sup>  
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АЭРОЗОЛЕЙ, СОБРАННЫХ НА ФИЛЬТР**

Специальность 02.00.02 - аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



Иркутск 2004

Работа выполнена на кафедре физических методов анализа и исследований  
Иркутского государственного университета

Научные руководители: доктор технических наук, Заслуженный деятель науки,  
профессор Смагунова Антонина Никоновна  
кандидат химических наук, с.н.с.  
Коржова Елена Николаевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, главный научный сотрудник  
Петров Лев Львович  
кандидат химических наук, доцент  
Шаулина Людмила Павловна

Ведущая организация: ФГУП «Восточно-Сибирский научно-исследовательский  
институт физико-технических и радиотехнических  
измерений» Федерального агентства по техническому  
регулированию и метрологии

Защита диссертации состоится 17 декабря 2004 г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.074.03 при Иркутском государственном университете  
по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, к. 430

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГУ

Отзывы на автореферат высылать по адресу:  
664003, Иркутск-3, К. Маркса, 1, ИГУ, ученому секретарю Скорниковой С.А.

Автореферат разослан 12 ноября 2004г

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
к.х.н., с.н.с.

*Скор*

Скорникова С.А.

## ОБЩАЯХАРАКТЕРИСТИКАРАБОТЫ

**Актуальность темы.** Одним из важных направлений охраны окружающей среды является контроль загрязнений атмосферы. При этом в особую группу выделяют твердые аэрозольные частицы, которые содержат тяжелые металлы (ТМ), характеризующиеся высокими канцерогенностью и токсичностью. Последние характеристики зависят от степени окисления элемента и формы его химического соединения. Содержание ТМ в атмосферных аэрозолях, собранных на фильтр, определяют с помощью недеструктивных (нейтронно-активационный и рентгенофлуоресцентный) и деструктивных (атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, масс-спектрометрия, фотометрия и др.) методов анализа. Однако градуирование первых и оценивание правильности результатов тех и других методик затруднено из-за отсутствия стандартных образцов состава (СОС), адекватных нагруженным аспирационным фильтрам. Их создание на основе реальных аэрозолей не представляется возможным, так как сложно получить образцы, одинаковые по своим физико-химическим свойствам. В связи с этим разработка стандартных образцов состава аэрозолей является актуальной задачей аналитической химии, и ее решение видится в создании синтетических образцов.

**Целью работы** явилась разработка синтетических стандартных образцов состава аэрозолей, собранных на фильтр, адекватных по физико-химическим свойствам нагруженным аспирационным фильтрам, и оценивание возможности использования их для проверки правильности результатов анализа атмосферных загрязнений. Для достижения поставленной цели требуется решить следующие задачи:

- разработать технологию изготовления синтетических СОС аэрозолей, собранных на фильтр;
- предложить алгоритм определения метрологических характеристик (МХ) синтетических СОС;
- применить созданные СОС для проверки правильности результатов определения ТМ в аэрозолях с помощью различных химических и спектральных методов анализа.

### Научная новизна работы.

1. Сопоставлены приемы изготовления синтетических СОС аэрозолей, заключающиеся в нанесении растворов определяемых компонентов на целлюлозный фильтр или порошковую целлюлозу, осаждении из суспензии нерастворимых соединений ТМ на целлюлозный фильтр, а также получении СОС в виде тонких полимерных пленок, содержащих определяемые компоненты. Показано, что образцы, получаемые первыми двумя приемами, неадекватны реальным пробам аэрозолей, так как в последних определяемые компоненты входят в состав твердых частиц. При использовании третьего приема получаются образцы низкого качества: погрешность их изготовления характеризуется относительным стандартным отклонением (ОСО), равным 0,07-0,20 в зависимости от определяемого элемента и массы аэрозольных частиц, осаждаемых

на фильтр. Установлено, что лучшей подложкой-носителем аэрозолей является полимерная пленка.

2. Разработана технология изготовления синтетических стандартных образцов состава аэрозолей, собранных на фильтр, включающая приготовление метилцеллюлозной пленки, содержащей порошковый носитель определяемых компонентов, и штамповование из нее индивидуальных экземпляров. Погрешность изготовления синтетических СОС после отбраковки некачественных экземпляров характеризуется ОСО, равным 0,04-0,07. Новизна технологии подтверждена решением о выдаче патента на изобретение.

3. Разработан алгоритм аттестации синтетических стандартных образцов состава аэрозолей, основанный на определении индивидуальных значений апестованныго содержания и его погрешности для каждого экземпляра СОС, с использованием недеструктивного рентгенофлуоресцентного анализа для отбраковывания некачественных пленок и экземпляров СОС.

4. Получены математические модели процессов формирования аналитических сигналов при анализе аэрозолей, что позволило установить источники погрешностей результатов атомно-абсорбционного и фотометрического определения тяжелых металлов в нагруженных аспирационных фильтрах по стандартизованным методикам.

5. Оценена правильность результатов атомно-абсорбционного и фотометрического определения металлов в атмосферных аэрозолях по стандартизованным методикам.

Практическая значимость работы состоит в разработке стандартных образцов состава аэрозолей, собранных на фильтр, и изучении источников систематических погрешностей в результатах атомно-абсорбционного и фотометрического определения металлов в нагруженных аспирационных фильтрах, что позволило повысить эффективность контроля загрязнения окружающей среды. В частности, установить наличие систематических погрешностей в результатах атомно-абсорбционного определения Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb и фотометрического определения Cr (VI), Mn, Рb.

Работа выполнена согласно тематическим планам НИР № 4.1.00 «Исследование и разработка проблем аналитического контроля тяжелых элементов в объектах окружающей среды» (2001 г.), № 4.1.02 «Исследование и разработка теоретических основ рентгенофлуоресцентного и низкотемпературного люминесцентного методов контроля загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами и бенз(а)пиреном» (2002 г.), № 4.17.03 «Теоретическое и экспериментальное изучение проблем контроля химической безопасности окружающей среды с помощью рентгенофлуоресцентного и низкотемпературнолюминесцентного методов» (2003-2007 гг.) и поддержана грантом Министерства образования РФ № Е 001-12.0-94 (2001-2002 гг.) «Развитие теоретических основ РФА с целью создания метрологического обеспечения для контроля загрязнения окружающей среды».

**Автор защищает:**

1. Технологию изготовления синтетических СОС аэрозолей, собранных на фильтр.
2. Алгоритм оценивания метрологических характеристик экземпляров синтетических СОС атмосферных аэрозолей, собранных на фильтр.
3. Математические модели зависимости результатов атомно-абсорбционного и фотометрического методов анализа аэрозолей от вида химического соединения определяемого элемента, содержания диоксида кремния в пробе, массы аэрозоля на фильтре и условий подготовки проб к анализу.
4. Данные оценивания правильности результатов определения металлов в атмосферных аэрозолях по стандартизованным методикам анализа неорганических загрязнений атмосферы.

**Личный вклад автора в диссертационную работу.** Автор принимал активное участие в планировании и проведении экспериментов, статистической обработке полученных результатов, в изготовлении синтетических образцов и анализе проб, обсуждении результатов исследований.

**Апробация работы.** Результаты исследований докладывались на следующих Международных, Всероссийских и Региональных конференциях: XV Уральской конференции по спектроскопии (г. Заречный, 2001); IV Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу (г. Иркутск, 2002); VIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Современные угрозы человечеству и обеспечение безопасности жизнедеятельности - Безопасность-03» (г. Иркутск, 2003); IX Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Диагностика опасностей и угроз современного мира и способы обеспечения безопасности - Безопасность-04» (г. Иркутск, 2004); V Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2003» с международным участием (г. Санкт-Петербург, 2003); I Международной геоэкологической конференции «Геоэкологические проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами» (г. Тула, 2003); II научной конференции с международным участием «Научное студенческое сообщество и современность» (г. Антalia, Турция, 2004); Всероссийской конференции «Аналитика России» (г. Москва, 2004).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 13 работ, в том числе 4 статьи, и получено решение о выдаче патента на изобретение.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения, изложенных на 146 стр. машинописного текста, включает 5 рисунков, 31 таблицу, 5 приложений и список литературы из 170 наименований.

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ, СОБРАННЫХ НА ФИЛЬР

При разработке технологии изготовления синтетических СОС основным методом контроля качества образцов являлся недеструктивный рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Исследования выполняли на спектрометре VRA-30 (Rh- или W-анод,  $V=40$  кВ,  $i=40$  мА), при этом использовали прямой способ внешнего стандарта (ПСВС) и способ стандарта-фона (ССФ).

При создании стандартных образцов состава аэрозолей подложкой-носителем, имитирующей аспирационный фильтр, служили следующие органические материалы: целлюлоза (фильтры и порошок) и тонкие полимерные пленки. Основным недостатком образцов, полученных путем нанесения растворов определяемых компонентов на целлюлозный фильтр и порошковую целлюлозу, является их неадекватность по физико-химическим свойствам нагруженным аспирационным фильтрам, так как определяемые компоненты добавляются в целлюлозный материал в виде растворов, а в реальных пробах аэрозолей ТМ входят в состав твердых частиц. При испытании приема, основанного на осаждении нерастворимых соединений ТМ из суспензии на целлюлозный фильтр, установили, что если масса ( $m_n$ ) осаждаемого порошка 5 мг и более, то невозможно получить образцы без закрепляющего покрытия, так как материал осыпается с высушенного фильтра. Поэтому на влажный фильтр с осадком напыляли аэрозоль водорастворимого лака. Погрешность изготовления таких образцов оценили с помощью недеструктивного РФА по схеме дисперсионного анализа. Суммарную погрешность ( $S_{\Sigma}$ ) эксперимента разлагали на следующие составляющие:

$$S_{\Sigma}^2 = S_{\pi}^2 + S_m^2, \quad (1)$$

где  $S_{\pi}$  – ОСО, характеризующее стабильность работы спектрометра, включая установку излучателя, назовем ее погрешностью техники эксперимента;  $S_m$  – ОСО, обусловленное неоднородностью распределения порошка по поверхности фильтра и его потерями при изготовлении образцов. Для примера в табл. 1 приведены результаты дисперсионного анализа для Fe.

Таблица 1

Оценка погрешности изготовления СОС в виде осадка на фильтре

| Образец                   | $m_n$ ,<br>мг | Значение ОСО |            |              |
|---------------------------|---------------|--------------|------------|--------------|
|                           |               | $S_{\pi}$    | $S_{m\pi}$ | $S_{\Sigma}$ |
| Осадок<br>без<br>покрытия | 1             | 0,062        | 0,18       | 0,19         |
|                           | 3             | 0,053        | 0,15       | 0,16         |
|                           | 5             | 0,035        | 0,11       | 0,12         |
| Осадок<br>покрыт<br>лаком | 1             | 0,034        | 0,13       | 0,13         |
|                           | 3             | 0,010        | 0,12       | 0,12         |
|                           | 5             | 0,008        | 0,075      | 0,075        |
|                           | 10            | 0,018        | 0,078      | 0,080        |

Закрепление осадка на фильтре позволило снизить величину  $S_m$  для различных элементов в 1,1-1,5 раз по сравнению с образцами без покрытия порошка лаком, но ее значение остается большим. Такие образцы можно использовать при градуировании методик выполнения измерений (МВИ), но они мало пригодны для многоразового использования.

При изготовлении образцов в виде тонких органических пленок в качестве

подложки-носителя испытывали различные полимеры-пленкообразователи: поливинилхлорид, поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль, полистирол, карбоксиметилцеллюлозу, метилцеллюлозу. Установили, что наиболее качественные пленки получаются из растворов метилцеллюлозы (МЦ) с концентрацией 2,0-2,5%. Исследования показали, что качество пленок зависит от температуры воздуха в помещении, поэтому рекомендовали пленочные образцы готовить при температуре 20-25°C.

Испытывали приемы введения порошкового носителя определяемых компонентов в полимерный раствор в виде водной и ацетоновой взвесей и пришли к выводу, что при использовании водной взвеси получается более 20% бракованных образцов вследствие неравномерного распределения мелкодисперсных частиц в пленке из-за образования конгломератов. При введении порошка ацетоновой взвесью конгломераты порошковых частиц не образуются, образцы получаются более однородными, но на их качество влияет химический состав носителя определяемых компонентов.

*Технология изготовления синтетических СОС.* Предложили технологию изготовления синтетических СОС, основанную на смешивании тонкодисперсного порошкового носителя определяемых компонентов и сухой МЦ и приготовлении из полученной смеси тонкой полимерной пленки. В качестве носителя определяемых компонентов использовали смесь доизмельченного материала ГСО (почв или золы уноса углей) и соединений тяжелых металлов. По данным гранулометрического анализа размер порошковых частиц смеси изменяется от 0,1 до 15 мкм. Такая технология позволяет готовить стандартные образцы, характеризующиеся широкими вариациями химического состава и массы аэрозольных частиц; погрешность их изготовления не превышает 0,07 (табл. 2). Использование ССФ снижает величину  $S_m$  для Zn и Co примерно в 2 раза, в остальных случаях она становится незначимой (табл. 2). Следовательно, основным источником нестабильности свойств экземпляров СОС, изготовленных по разработанной технологии, является вариация толщины пленок.

Таблица 2  
Оценка погрешности изготовления СОС в виде полимерных пленок

| Элемент | Значение ОСО при использовании |       |              |          |       |              |
|---------|--------------------------------|-------|--------------|----------|-------|--------------|
|         | ПСВС                           |       |              | ССФ      |       |              |
|         | $S_{tr}$                       | $S_m$ | $S_{\Sigma}$ | $S_{tr}$ | $S_m$ | $S_{\Sigma}$ |
| Zn      | 0,033                          | 0,040 | 0,052        | 0,016    | 0,020 | 0,026        |
| Mn      | 0,037                          | 0,051 | 0,063        | 0,037    | н/з   | 0,037        |
| Pb      | 0,070                          | н/з   | 0,070        | 0,063    | н/з   | 0,063        |
| Ni      | 0,040                          | 0,044 | 0,060        | 0,040    | н/з   | 0,040        |
| Co      | 0,019                          | 0,058 | 0,061        | 0,022    | 0,027 | 0,035        |
| Fe      | 0,022                          | 0,061 | 0,065        | 0,050    | н/з   | 0,050        |
| Cu      | 0,059                          | н/з   | 0,059        | 0,057    | н/з   | 0,057        |
| Cr      | 0,026                          | 0,060 | 0,065        | 0,041    | н/з   | 0,041        |

## СОЗДАНИЕ АЛГОРИТМА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СИНТЕТИЧЕСКИХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА АЭРОЗОЛЕЙ, СОБРАННЫХ НА ФИЛЬР

Применениеметодикиаттестации, рекомендованнойвнормативномдокументе РМГ 60-2003 [1]. Оценили возможность применения методики аттестации по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления СОС. При ее использовании аттестованное содержание компонента  $i$  в образцах рассчитывают на основе содержаний этого компонента в исходных материалах, используемых для приготовления СОС. Для разработанных синтетических образцов за аттестованное содержание определяемого компонента  $i$  можно принять его массу ( $p_{0i}$ ), приходящуюся на единицу массы получаемой смеси:

$$p_{0i} = \frac{C_i}{Q} , \quad (2)$$

где  $C_i$  - масса аттестуемого компонента  $i$  в порошковом носителе определяемых элементов, мкг;  $Q$  - масса сухой смеси метилцеллюлозы и порошкового носителя, мг.

Для примера рассмотрим определение MX для Zn в экземплярах синтетических СОС. Вариации массы образцов, отштампованных из разных пленок одинакового химического состава, характеризовались ОСО  $S_{m}$ , равным 0,04-0,16 в зависимости от их качества. Значение  $S_{m}$  зависит от стабильности условий изготовления пленочных стандартных образцов, поэтому погрешность  $\Delta_{0i}$  определения аттестованного содержания ( $p_{0i}$ ) можно установить по формуле:

$$\Delta_{0i} = \sqrt{\Delta_m^2 + (t(\alpha, f) \cdot S_m \cdot p_{0i})^2} , \quad (3)$$

где  $\Delta_m$  - погрешность, связанная с определением содержаний компонента в исходных материалах смеси, используемых при расчете аттестованного значения;  $t(\alpha, f)$  - критерий Стьюдента для уровня значимости  $\alpha=0,05$  и числа степеней свободы  $f=n-1$ ;  $n$  - число экземпляров СОС, по которым рассчитывалось значение  $S_{m}$ .

Данные табл.3 показывают, что погрешность аттестации составляет 20-30% от значения аттестованного содержания  $p_{0i}$ . Для уменьшения величины  $\Delta_{0i}$  из рассматриваемых образцов исключили те экземпляры, которые существенно отличаются по массе от остальных. В зависимости от качества пленки число отбракованных образцов варьировало от 7 до 40%. Но даже после их исключения значение  $\Delta_{0i}$ , выраженное в относительных единицах, составляет 15-20% от величины  $p_{0i}$  (табл. 3). Таким образом, точность установления аттестованного содержания с помощью методики аттестации [1], низка из-за различия индивидуальных экземпляров СОС по массе вследствие переменности толщины синтетической пленки.

Предложен новый способ определения MX, основанный на расчете аттестованного содержания ( $\mu_{ij}$ ) компонента  $i$  и его погрешности ( $\Delta_{0ij}$ ) для каждого  $j$ -того из  $n$  индивидуальных экземпляров СОС, качество которых оценивается с помощью недеструктивного рентгенофлуоресцентного метода.

Определение метрологических характеристик для Zn  
по расчетно-экспериментальной процедуре

Таблица 3

| Исследуемые образцы                      | № пленки | n                                  | S <sub>rm</sub> | p <sub>0i</sub> ± Δ <sub>0i</sub> , мкг/мг |
|--|----------|------------------------------------|-----------------|--|
| Все образцы                              | 1        | 14                                 | 0,16            | 1,54 ± 0,53                                |
|  | 2        | 14                                 | 0,11            | 1,54 ± 0,36                                |
|  | 3        | 14                                 | 0,078           | 1,54 ± 0,26                                |
|  | 1+2+3    | 42                                 | 0,13            | 1,54 ± 0,39                                |
| После исключения бракованных экземпляров | 1        | 8(n <sub>6</sub> <sup>*)</sup> =6) | 0,099           | 1,54 ± 0,36                                |
|  | 2        | 9(n <sub>6</sub> =5)               | 0,070           | 1,54 ± 0,24                                |
|  | 3        | 12(n <sub>6</sub> =2)              | 0,071           | 1,54 ± 0,24                                |
|  | 1+2+3    | 29                                 | 0,089           | 1,54 ± 0,28                                |

Примечание: <sup>\*)</sup> n<sub>6</sub> – количество бракованных экземпляров

*Алгоритм определения МХ синтетических СОС:*

1. Измеряется масса ( $m_j$ ) и интенсивность ( $I_{ij}$ ) флуоресценции аналитической линии аттестуемого элемента  $i$  для всех экземпляров СОС ( $j=1\dots n$ ), вырезанных из пленок одинакового химического состава.
2. Строится зависимость интенсивности флуоресценции от массы образца, которая при равномерном распределении элемента в пленке должна быть линейной:

$$I_{ij} = a_i + b_i \cdot m_j \quad (4)$$

где  $a_i$  и  $b_i$  - постоянные коэффициенты, рассчитываемые методом наименьших квадратов.

3. Рассчитывается дисперсия  $S_{r0i}^2$  (выраженная в относительных единицах), характеризующая рассеяние точек вокруг прямой (4), которая является оценкой погрешности приготовления экземпляров СОС.

4. С помощью г-критерия последовательно оценивается наличие брака для образцов, точки которых существенно отклоняются от прямой (4):

$$r_{ij} = \frac{|m_j - m'_j|}{S_{r0i} \cdot m_j \cdot \sqrt{(n-1)/n}} \quad , \quad (5)$$

где  $m'_j$  - масса сомнительного экземпляра СОС, найденная с помощью графика (4) по соответствующей интенсивности флуоресценции  $I_{ij}$ ,  $m_j$  - экспериментально измеренная масса сомнительного экземпляра СОС. При  $r_{ij} > r(a, f=n-2)$  этот экземпляр исключается из дальнейших расчетов значений  $\mu_{ij}$  и  $\Delta_{0ij}$ .

5. Если количество бракованных экземпляров, вырезанных из одной пленки, превышает 10% от общего их числа, то пленка считается бракованной и образцы, отщепленные из нее, исключаются из числа аттестуемых. После исключения некачественных экземпляров строится новая зависимость (4) и для нее рассчитывается дисперсия  $S_{r0i}^2$ .

6. Аттестованное значение ( $\mu_j$ ) массы компонента  $i$  в  $j$ -том экземпляре СОС рассчитывается по формуле:

$$\mu_j = p_{0i} \cdot m_j . \quad (6)$$

7. Погрешность ( $\Delta_{0j}$ ) определения значения  $\mu_j$  оценивается по формуле

$$\Delta_{0j} = \sqrt{\Delta_m^2 + (t(\alpha, f) \cdot S_{r0i} \cdot \mu_j)^2} , \quad (7)$$

где  $t(\alpha, f)$  - критерий Стьюдента       $\alpha=0,05$  ли  $f=n-2$ ;  $n$  - число экземпляров СОС, используемых для построения прямой (4) после исключения бракованных образцов.

Предложенный алгоритм испытали при определении МХ создаваемых СОС. Для примера на рис. 1 приведена зависимость  $I_j = f(m_j)$  для Zn; OCO  $S_{r0i}$  равно 0,034. Проверка по г-критерию показала, что один образец (обозначен ■) является бракованным:  $r_{ij}=3,454$  при  $t(0,01, 40)=3,301$ .

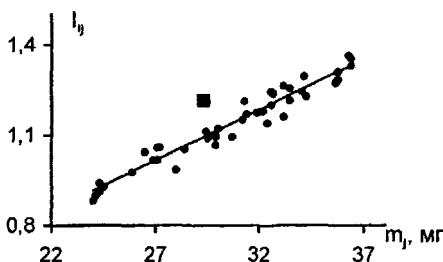
После его исключения значение  $S_{r0i}$  составило 0,029, и его использовали для установления погрешности  $\Delta_{0j}$  аттестации. Найденные значения  $\Delta_{0j}$  для исследуемых образцов составили 5-6% отн. от аттестованного содержания, т.е. использование предложенного алгоритма позволило снизить погрешность  $\Delta_{0j}$  аттестации в 3-4 раза по сравнению с методикой, рекомендуемой в НД [1].

Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции от массы экземпляра СОС

Разработанный алгоритм определения метрологических характеристик стандартных образцов применили для аттестации синтетических СОС аэрозолей различного химического состава.

#### ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА АЭРОЗОЛЕЙ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПРАВИЛЬНОСТИ СТАНДАРТИЗИРОВАННЫХ МЕТОДИК АНАЛИЗА АТМОСФЕРНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

*Анализ аэрозолей, собранных на фильтр.* Пробы воздуха рабочей зоны предприятий цветной металлургии (ОАО Норильский никель) и пробы городских атмосферных аэрозолей (г. Иркутск) проанализировали с помощью стандартизованных методик атомно-абсорбционного (ААА) и фотометрического (ФМА) анализа атмосферных загрязнений [2] и недеструктивного метода РФА. При подготовке к ААА, согласно методике, фильтры типа АФА-ХА озоляли с помощью смеси  $HNO_3$  и  $H_2O_2$  («мокрое» озование), а фильтры типа АФА-ВП - при температуре 500°C с добавлением  $(NH_4)_2SO_4$  («сухое» озование). При фотометрическом определении Pb и Mn использовали кислотно-температурное озование материала проб, применяя для Pb смесь  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  и  $H_2O_2$ , для Mn -  $H_2SO_4$  и  $H_2C_2O_4$ ; Cr (VI) из экспонированных фильтров извлекали горячей водой. Сопоставление результатов ААА и РФА (табл. 4) с учетом



их доверительных интервалов показало, что для Ni и Zn данные согласуются; для Мп, Fe, Си, Со, Pb, Сг в некоторых пробах результаты AAA ниже данных РФА.

Таблица 4  
Сопоставление результатов AAA и РФА проб аэрозолей

| Проба<br>(тип<br>фильтра)             | Метод<br>анализа | Содержание, мкг              |                        |                               |                      |                  |                      |                            |
|---------------------------------------|------------------|------------------------------|------------------------|-------------------------------|----------------------|------------------|----------------------|----------------------------|
|                                       |                  | Cr                           | Mn                     | Fe                            | Co                   | Ni               | Cu                   | Zn                         |
| Городские<br>аэрозоли<br>(АФА-ХА)     | AAA<br>РФА       | н/о <sup>*)</sup><br>6,0±0,9 | 4,4±0,7<br>81±7        | 39±6                          | н/о                  | н/о              | 6,8±1,0<br>6,2±0,3   | 6,7±1,0<br>10,0±2,5        |
|                                       | AAA<br>РФА       | н/о                          | 2,4±0,4<br>2,6±0,4     | 50±8<br>59±5                  | н/о                  | н/о              | 3,4±0,5<br>3,80±0,19 | 5,4±0,8<br>8,4±2,1         |
|                                       | AAA<br>РФА       | н/о                          | 1,20±0,20<br>1,40±0,22 | 35±5<br>49±4                  | н/о                  | н/о              | 4,2±0,6<br>3,60±0,18 | 2,2±0,3<br>4,6±1,2         |
| Воздух<br>рабочей<br>зоны<br>(АФА-ВП) | AAA<br>РФА       | н/о                          | н/о                    | 25±4<br>31,1±2,6              | н/о<br>3,2±0,5       | 28±4<br>36±4     | 16,2±2,4<br>21,1±2,7 | н/о<br>2,0±0,3<br>3,3±0,8  |
|                                       | AAA<br>РФА       | н/о                          | 1,45±0,23<br>2,3±0,3   | н/а <sup>**)</sup><br>4,4±0,7 | 1,50±0,23<br>3,7±0,6 | н/а<br>7,2±0,7   | 13,9±2,1<br>12,8±1,9 | н/о<br>6,2±0,9<br>10,0±2,5 |
|                                       | AAA<br>РФА       | 0,25±0,04<br>2,0±0,3         | 0,30±0,05<br>0,25±0,04 | н/а                           | н/о<br>6,0±0,9       | н/а<br>7,2±0,7   | н/о<br>32±4          | 3,9±0,6<br>15±4            |
|                                       | AAA<br>РФА       | н/о<br>14,9±2,3              | н/о                    | 23±3<br>32,9±2,8              | 4,0±0,6<br>8,1±1,3   | 25±4<br>24,1±2,4 | 12,8±1,9<br>32±4     | н/о<br>н/о                 |

Примечание: <sup>\*)</sup> н/о – не обнаружено, <sup>\*\*)</sup> н/а – не анализировали

При сравнении результатов ФМА и РФА установили, что для Мп различие данных носит случайный характер, для Pb иногда наблюдается занижение результатов его фотометрического определения, Сг (VI) с помощью методики в исследуемых пробах не обнаружен даже при содержании элемента в пробах до 30 мкг, согласно данным РФА.

Обзор литературы, выполненный в данной работе, показал, что расхождение результатов AAA и ФМА и РФА нагруженных фильтров может быть связано с сорбцией Fe, Со, Си, Pb кремневой кислотой, остающейся в пробах после озоления их материала, и ряд соединений металлов не разлагается при использовании реакционных смесей, рекомендуемых в стандартизированных методиках.

*Изучение источников систематических погрешностей результатов атомно-абсорбционного определения металлов в аэрозолях.* Для вскрытия причин появления указанных выше систематических расхождений между результатами анализа использовали аппарат математического планирования эксперимента, который позволяет получить модель процесса анализа нагруженных фильтров. Разработанная технология изготовления синтетических образцов, имитирующих нагруженные фильтры, позволяет создать «пробы» заданного химического состава.

Планировали двухфакторный эксперимент, когда в качестве факторов использовали вид соединений определяемых элементов ( $x_1$ ) и нагруженность фильтра ( $x_2$ ). Условия проведения эксперимента приведены в табл. 5. Откликом служило отношение:

$Y = C_n / C_i$ , где  $C_n$  - содержание элемента  $i$ , найденное с помощью исследуемой МВИ,  $C_i$  - действительное содержание элемента  $i$ , за которое принимали его расчетное значение в исследуемом образце.

Зависимость отклика от факторов аппроксимировали полиномом:

$$Y = a_0 + \sum_{j=1}^k a_j x_j + \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^k a_{ij} x_j x_i + \dots, \quad (8)$$

где  $a_0, a_j, a_{ij}$  - эмпирические коэффициенты,  $x_j, x_i$  - значения уровней соответственно  $j$ -того и  $i$ -того факторов в образце, химический состав которого задается с помощью матрицы планирования,  $k$  - число факторов.

Таблица 5

Условия планирования эксперимента

| Фактор                              | Определяемый элемент | Уровни факторов   |   |
|-------------------------------------|----------------------|---|---|
|                                     |                      | верхний   | нижний  |
| <i>Атомно-абсорбционный анализ</i>  |                      |   |   |
| $x_1$ - вид соединения              | Cr, Mn, Cu, Pb       | $\text{Cr}_2\text{O}_3$<br>$\text{MnO}_2$<br>$\text{Cu}_2\text{O}$<br>$\text{PbSO}_4$ | $\text{Mn}_2\text{O}_3$<br>$\text{CuO}$<br>$\text{PbCrO}_4$ |
| $x_2$ - нагруженность фильтра, мг/г |                      | 44  | 18  |
| <i>Фотометрический анализ</i>       |                      |   |   |
| $x_1$ - вид соединения              | Mn                   | $\text{MnO}_2$  | $\text{Mn}_2\text{O}_3$                                     |
|                                     | Pb                   | $\text{PbCrO}_4$  | $\text{PbSO}_4$   |
|                                     | Cr (VI)              | $\text{PbCrO}_4$  | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$                           |
| $x_2$ - нагруженность фильтра, мг/г |                      | 44  | 18  |

Образцы, состав которых задавался матрицей планирования, анализировали методом РФА, а затем методом AAA, строго соблюдая все этапы методик «мокрого» и «сухого» озоления проб, приведенных в [2]. Модели процесса формирования аналитического сигнала для AAA с учетом значимости коэффициентов помещены в табл. 6.

В моделях, полученных с помощью AAA при «сухом» и «мокром» озолении материала образцов матрицы планирования, почти для всех элементов коэффициент  $a_0$  значимо меньше единицы, следовательно, имеет место постоянное занижение результатов анализа по сравнению с действительными, т.е. выявились ДПСП. Это обусловлено высоким содержанием  $\text{SiO}_2$  в образцах, который остается после их озоления: оксид кремния может сорбировать на своей поверхности Pb, Cu, Co, Fe и затруднять разложение хромосодержащих соединений [3]. Для Pb (модель 12) величина ДПСП также может быть связана с потерями его летучих соединений при «сухом» озолении образцов [3].

Значимость коэффициентов  $a_1$  и  $a_2$  указывает, что результаты анализа содержат ДССП. Для Cr (модели 9 и 13) ДССП обусловлена тем, что оксид хрома не вскрывается азотной кислотой (коэффициент  $a_1$  имеет отрицательный знак). Для Mn и Cu

значимое отклонение коэффициента  $a_0$  от единицы будет характеризовать детерминированную постоянную систематическую погрешность (ДПСП) в результатах анализа, коэффициент  $a_j$  - детерминированную случайную систематическую погрешность (ДССП), коэффициент  $a_{ij}$  - изменение значения ДССП в результатах определения компонента  $i$  при изменении  $j$ -того фактора.

Образцы, состав которых

задавался матрицей планирования

Таблица 6

Модели формирования аналитического сигнала при анализе аэрозолей

| Ненормированная                        | Модель |                                     | № модели |
|--|--------|-------------------------------------|----------|
|  | Да     | Нормированная                       |          |
| AAA («сухое» озоление)                 |        |                                     |          |
| $Y_{Cr} = 0,301 - 0,171x_1$            | 0,026  | $Y'_{Cr} = 1 - 0,568x_1$            | 0,086    |
| $Y_{Mn} = 0,984 - 0,067x_2$            | 0,064  | $Y'_{Mn} = 1 - 0,068x_2$            | 0,065    |
| $Y_{Cu} = 0,868 - 0,066x_2$            | 0,052  | $Y'_{Cu} = 1 - 0,076x_2$            | 0,060    |
| $Y_{Pb} = 0,314$                       | 0,026  | $Y'_{Pb} = 1$                       | 0,083    |
| AAA («мокрое» озоление)                |        |                                     |          |
| $Y_{Cr} = 0,433 - 0,353x_1$            | 0,052  | $Y'_{Cr} = 1 - 0,792x_1$            | 0,120    |
| $Y_{Mn} = 0,951 - 0,071x_2$            | 0,052  | $Y'_{Mn} = 1 - 0,075x_2$            | 0,055    |
| $Y_{Cu} = 0,571 + 0,087x_2$            | 0,040  | $Y'_{Cu} = 1 + 0,152x_2$            | 0,070    |
| $Y_{Pb} = 0,901 + 0,037x_1 - 0,039x_2$ | 0,028  | $Y'_{Pb} = 1 + 0,041x_1 - 0,043x_2$ | 0,031    |
| ФМА                                    |        |                                     |          |
| $Y_{Mn} = 0,837 - 0,102x_1$            | 0,037  | $Y'_{Mn} = 1 - 0,122x_1$            | 0,039    |
| $Y_{Pb} = 0,891$                       | 0,060  | $Y'_{Pb} = 1$                       | 0,065    |
| $Y_{Cr} = 0,698 - 0,139x_1$            | 0,065  | $Y'_{Cr} = 1 - 0,199x_1$            | 0,070    |

зависимость от вида соединения не выявила (коэффициент  $a_1$  незначим), но значимым оказался коэффициент  $a_2$ , отрицательный знак которого в моделях (10), (11) и (14) обусловлен неполным разложением материала с увеличением нагруженности фильтра. Положительный знак коэффициента  $a_2$  в модели (15), вероятно, связан с тем, что соединения Си катализируют процесс окисления труднорастворимых соединений пероксидом водорода [3]. Положительный знак коэффициента  $a_1$  в модели для  $Pb$  (16) при «мокром» озолении образцов может быть связан с тем, что сульфат свинца азотной кислотой разлагается легче, чем хромат, а отрицательный знак коэффициента  $a_2$  обусловлен, вероятно, неполным разложением образцов при увеличении нагруженности фильтра. Как показывают модели, при определении  $Pb$  «сухое» озоление образцов приводит к значимым погрешностям результатов анализа, а для Си оба способа озоления не дают удовлетворительных результатов.

Отметим, что аналогичные исследования, поставленные для РФА, указали на отсутствие значимых систематических погрешностей в его результатах, т.к. все коэффициенты в моделях были незначимы, а коэффициент  $a_0$  был равен единице в пределах доверительных границ.

*Изучение зависимости результатов AAA от содержания оксида кремния в образцах.* Влияние содержания  $SiO_2$  в образце на правильность результатов атомно-абсорбционного определения Fe, Cu, Mn, Zn, Pb по методике [2] изучили с помощью однофакторного эксперимента. На рис. 2 для примера приведены графики зависимости  $C_{\text{н}}/C_{\text{д}} = f(C_{SiO_2})$  для результатов определения Си и Fe после «мокрого» и «сухого» озоления материала, которые показывают, что при содержании  $SiO_2$  в образце более 10% наблюдается занижение результатов AAA. Аналогичная зависимость наблюдалась для Pb после «мокрого» озоления материала. При «сухом» озолении влияние со-

держания  $\text{SiO}_2$  в образце на результаты определения Pb не проявилось на фоне потерь элемента за счет его улетучивания. На результаты определения Mn и Zn изменение содержания  $\text{SiO}_2$  в образце от 10 до 50% не влияет.

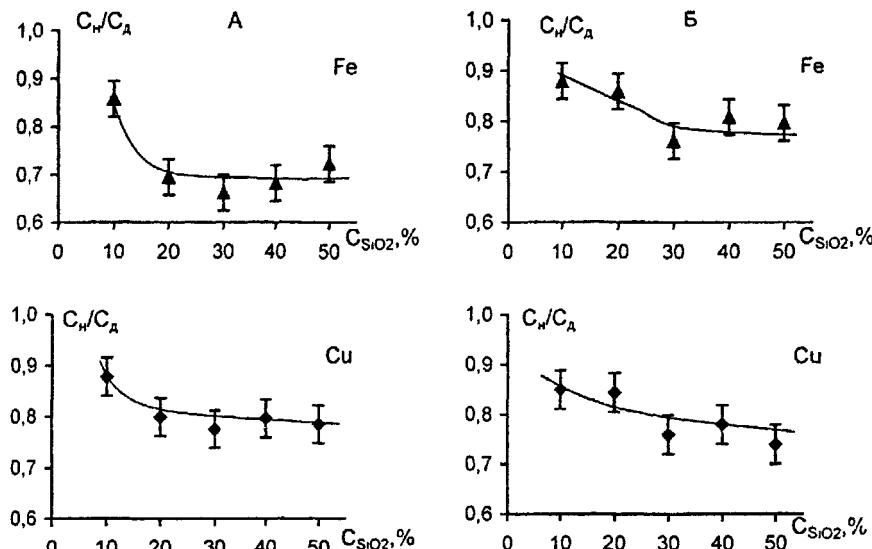


Рис. 2. Зависимость результатов атомно-абсорбционного определения Fe, Си от содержания  $\text{SiO}_2$  после А — «мокрого», Б - «сухого» озоления образцов

Для подтверждения справедливости выводов о влиянии  $\text{SiO}_2$  на результаты AAA было предложено использовать способ подготовки образцов к анализу, основанный на удалении  $\text{SiO}_2$  с помощью фтористоводородной кислоты. Установлено, что в этом случае присутствие  $\text{SiO}_2$  в образце не влияет на результаты определения Mn, Fe, Си, Zn и Pb. Следовательно, при «мокром» и «сухом» озолении материала, рекомендованном в стандартизированной методике AAA, занижение найденных содержаний Fe, Си, Pb по сравнению с действительными происходит вследствие сорбции металлов на поверхности осадка  $\text{SiO}_2$ , остающегося в образцах после их разложения.

*Изучение источников систематических погрешностей результатов фотометрического определения металлов в аэрозолях.* Аналогичные исследования по изучению источников систематических погрешностей провели для методики ФМА [2]. Уровни факторов представлены в табл. 5, модели с учетом значимости коэффициентов - в табл. 6. Отрицательный знак коэффициента  $a_1$  в модели (17) показывает, что найденные содержания Mn ниже действительных, если он присутствует в пробах в виде  $\text{MnO}_2$ , т.е. на правильность его результатов влияет форма химического соединения. Это согласуется с литературными данными: в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  растворяется только 26-30%  $\text{MnO}_2$ , обработка проб смесью серной и щавелевой кислот (1:1) позволяет разложить от 84 до 96%  $\text{MnO}_2$  [4]. Коэффициенты  $a_1$  и  $a_2$  в модели (18) для Pb незначимы, т.е. результаты его определения не зависят от нагруженности фильтра

и формы химического соединения элемента. Некоторое занижение результатов определения **Pb**, вероятно, обусловлено сорбцией его на осадке **SiO<sub>2</sub>**. В модели (19) для **Cr** (VI) значим коэффициент **a<sub>f</sub>**, отрицательный знак которого обусловлен низкой растворимостью **PbCrO<sub>4</sub>** в воде.

*Оценка правильности результатов анализа аэрозолей с использованием стандартных образцов.* С помощью синтетических СОС оценили правильность стандартизованных методик атомно-абсорбционного (табл. 7) и фотометрического (табл. 8) определения металлов в аэрозолях, собранных на фильтр. Доверительные интервалы результатов анализа рассчитывали с использованием оценки внутрилабораторной прецизионности, которая, согласно РД 52.04.186-89 [2], характеризуется ОСО, равным 0,075 для AAA и 0,125 для ФМА.

Результаты AAA стандартных образцов

Таблица 7

| Элемент | Значение        | Содержание элемента в образце, мкг |           |           |           |           |           |
|---------|-----------------|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|         |                 | 1                                  | 2         | 3         | 4         | 5         | 6         |
| Mg      | C <sub>ат</sub> | 4,30±0,13                          | 2,30±0,07 | 2,40±0,07 | 7,00±0,21 | 7,30±0,22 | 14,1±0,8  |
|         | C <sub>С</sub>  | 4,5±0,5                            | 1,90±0,20 | 2,10±0,22 | 6,9±0,7   | 5,8±0,6   | 12,7±1,3  |
|         | C <sub>М</sub>  | 4,6±0,5                            | 2,00±0,21 | 2,10±0,22 | 7,2±0,8   | 5,9±0,6   | 12,7±1,3  |
| Cr      | C <sub>ат</sub> | 2,20±0,22                          | 3,4±0,3   | 3,7±0,4   | 2,50±0,25 | 1,30±0,13 | 2,50±0,25 |
|         | C <sub>С</sub>  | 1,20±0,13                          | 1,8±0,19  | 2,20±0,23 | 0,80±0,08 | 0,45±0,05 | 0,75±0,08 |
|         | C <sub>М</sub>  | 2,00±0,21                          | 2,6±0,28  | 3,3±0,4   | 0,50±0,05 | 0,30±0,03 | 0,50±0,05 |
| Mn      | C <sub>ат</sub> | 5,2±0,4                            | 7,9±0,6   | 8,6±0,6   | 5,2±0,4   | 2,80±0,20 | 5,4±0,4   |
|         | C <sub>С</sub>  | 4,9±0,5                            | 7,9±0,8   | 8,4±0,9   | 3,7±0,4   | 2,40±0,25 | 3,9±0,4   |
|         | C <sub>М</sub>  | 5,2±0,6                            | 7,8±0,8   | 8,6±0,9   | 4,5±0,5   | 2,70±0,29 | 4,3±0,5   |
| Fe      | C <sub>ат</sub> | 18,4±0,7                           | 9,6±0,3   | 4,30±0,15 | 31,9±1,1  | 16,5±0,6  | 36,8±1,3  |
|         | C <sub>С</sub>  | 13,2±1,4                           | 6,6±0,7   | 3,6±0,4   | 20,6±2,2  | 11,7±1,2  | 30±3      |
|         | C <sub>М</sub>  | 14,7±1,6                           | 7,2±0,8   | 3,3±0,4   | 21,4±2,3  | 13,5±1,4  | 33±3      |
| Co      | C <sub>ат</sub> | 4,2±0,4                            | 6,6±0,6   | 7,1±0,6   | 2,80±0,24 | 1,50±0,13 | 2,90±0,25 |
|         | C <sub>С</sub>  | 1,10±0,12                          | 1,90±0,20 | 2,10±0,22 | 0,60±0,06 | h/o       | 0,75±0,08 |
|         | C <sub>М</sub>  | 3,2±0,4                            | 6,4±0,7   | 5,0±0,5   | 1,60±0,17 | 0,90±0,02 | 2,00±0,21 |
| Ni      | C <sub>ат</sub> | 4,30±0,21                          | 6,6±0,3   | 7,5±0,4   | 11,7±0,6  | 6,1±0,3   | 11,9±0,6  |
|         | C <sub>С</sub>  | 4,0±0,4                            | 6,8±0,7   | 6,9±0,7   | 11,5±1,2  | 5,7±0,6   | 11,7±1,2  |
|         | C <sub>М</sub>  | 4,1±0,4                            | 6,8±0,7   | 7,2±0,8   | 11,3±1,2  | 5,9±0,6   | 11,4±1,2  |
| Cu      | C <sub>ат</sub> | 4,40±0,25                          | 6,7±0,4   | 7,2±0,4   | 15,4±0,9  | 8,0±0,5   | 15,5±0,9  |
|         | C <sub>С</sub>  | 3,9±0,4                            | 6,5±0,7   | 6,7±0,7   | 13,0±1,4  | 7,5±0,8   | 14,1±1,5  |
|         | C <sub>М</sub>  | 2,60±0,28                          | 5,2±0,6   | 4,6±0,5   | 11,4±1,2  | 5,3±0,6   | 11,8±1,3  |
| Zn      | C <sub>ат</sub> | 7,30±0,26                          | 11,4±0,4  | 12,4±0,4  | 3,60±0,13 | 2,00±0,07 | 3,80±0,13 |
|         | C <sub>С</sub>  | 6,4±0,7                            | 12,1±1,3  | 11,3±1,2  | 4,2±0,4   | 1,70±0,18 | 3,8±0,4   |
|         | C <sub>М</sub>  | 8,2±0,9                            | 11,9±1,3  | 12,7±1,3  | 3,5±0,4   | 2,00±0,21 | 4,3±0,5   |
| Cd      | C <sub>ат</sub> | 1,40±0,10                          | 2,20±0,15 | 2,40±0,17 | 1,60±0,11 | 0,80±0,06 | 1,60±0,11 |
|         | C <sub>С</sub>  | 1,40±0,15                          | 2,20±0,23 | 1,90±0,20 | 1,30±0,13 | 0,95±0,10 | 1,40±0,15 |
|         | C <sub>М</sub>  | 1,50±0,16                          | 2,20±0,23 | 2,00±0,21 | 1,40±0,15 | 1,00±0,11 | 1,40±0,15 |
| Pb      | C <sub>ат</sub> | 8,6±0,6                            | 13,3±0,9  | 14,4±1,0  | 3,60±0,25 | 2,00±0,14 | 3,80±0,27 |
|         | C <sub>С</sub>  | 6,1±0,6                            | 10,3±1,1  | 10,4±1,1  | 2,5±0,27  | 1,28±0,14 | 2,5±0,27  |
|         | C <sub>М</sub>  | 7,5±0,8                            | 11,5±1,2  | 12,4±1,3  | 2,5±0,27  | 1,08±0,11 | 2,5±0,27  |

Примечание: C<sub>ат</sub> – аттестованное содержание; C<sub>С</sub>, C<sub>М</sub> – содержания, найденные в образцах после их «сухого» или «мокрого» озоления

Как видно из данных табл. 7, для ряда образцов доверительные интервалы результатов AAA и аттестованных содержаний компонентов не перекрываются, т.е. имеет место систематическое расхождение. При «мокром» озолении материала образцов для Fe, Co, Си и Pb найденные значения ниже  $C_{at}$  в 1,1-2 раза, при «сухом» - в 1,1-5 раз в зависимости от элемента. Результаты определения Cr в образцах, где он представлен соединением  $Cr_2O_3$  (№4-6), при обоих способах озоления ниже по сравнению с  $C_{at}$  примерно в 3-5 раз. Для образцов, содержащих  $PbCrO_4$  (№1-3), при «сухом» озолении материала потери элемента достигают 50%, при «мокром» - расхождение результатов анализа носит случайный характер.

Сопоставление результатов ( $C_F$ ) фотометрического анализа нескольких СОС с аттестованными содержаниями компонентов (табл. 8) показало, что в результатах определения Mn и Pb систематические погрешности отсутствуют. Хром в образцах, где он представлен в виде  $Cr_2O_3$  (№1-5), не обнаруживается, что связано с нерастворимостью этого соединения в воде. При определении Cr в образцах, где он представлен  $PbCrO_4$  (№6), наблюдается систематическое расхождение найденных и действительных содержаний из-за низкой растворимости  $PbCrO_4$  в воде.

Таблица 8  
Результаты ФМА стандартных образцов

| Элемент | Значе-<br>ние | Содержание элемента в образце, мкг |                 |                 |               |                 |                |
|---------|---------------|------------------------------------|-----------------|-----------------|---------------|-----------------|----------------|
|         |               | 1                                  | 2               | 3               | 4             | 5               | 6              |
| Pb      | $C_{at}$      | $3,7 \pm 0,3$                      | $2,60 \pm 0,18$ | $4,5 \pm 0,3$   | $7,6 \pm 0,5$ | $3,9 \pm 0,3$   | $11,5 \pm 0,8$ |
|         | $C_F$         | $3,7 \pm 0,7$                      | $2,6 \pm 0,5$   | $4,5 \pm 0,8$   | $7,5 \pm 1,3$ | $3,2 \pm 0,6$   | $11,1 \pm 2,0$ |
| Mn      | $C_{at}$      | $5,9 \pm 0,4$                      | $3,20 \pm 0,22$ | $3,80 \pm 0,26$ | $7,4 \pm 0,5$ | $6,0 \pm 0,4$   | $11,0 \pm 0,7$ |
|         | $C_F$         | $5,2 \pm 0,9$                      | $3,1 \pm 0,5$   | $4,1 \pm 0,7$   | $7,8 \pm 1,4$ | $5,7 \pm 1,0$   | $11,1 \pm 2,0$ |
| Cr      | $C_{at}$      | $1,90 \pm 0,19$                    | $1,00 \pm 0,10$ | $2,40 \pm 0,24$ | $4,7 \pm 0,5$ | $1,90 \pm 0,19$ | $4,2 \pm 0,4$  |
|         | $C_F$         | н/о                                | н/о             | н/о             | н/о           | н/о             | $2,3 \pm 0,4$  |

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана технология изготовления стандартных образцов состава аэрозолей, собранных на фильтр, в виде тонких метилцеллюлозных пленок, содержащих порошковый носитель определяемых компонентов, и предложен алгоритм определения их метрологических характеристик, что позволило с помощью созданных СОС количественно оценить систематические погрешности  $\Delta_C$  в результатах атомно-абсорбционного и фотометрического определения тяжелых металлов в атмосферных аэрозолях и установить причины появления  $\Delta_C$ .

Основные результаты работы сводятся к следующему:

1. Сопоставлены приемы изготовления синтетических СОС аэрозолей, заключающиеся в нанесении растворов определяемых компонентов на целлюлозный фильтр и порошковую целлюлозу, а также осаждении нерастворимых соединений ТМ на целлюлозный фильтр из их суспензии в водном растворе ацетона. Показано, что образцы,

получаемые первыми двумя приемами, неадекватны реальным пробам аэрозолей, а при использовании третьего приема получаются образцы низкого качества.

2. Изучены различные полимеры-пленкообразователи в качестве подложки-носителя, имитирующей аспирационный фильтр, и установлено, что оптимальным полимером является метилцеллюлоза. Испытаны приемы введения порошкового носителя определяемых компонентов в полимерный раствор в виде водной или ацетоновой взвеси. Погрешность получения СОС из водной и ацетоновой взвесей после отбраковки некачественных экземпляров характеризуется ОСО, равным 0,04-0,12.

3. Разработана технология изготовления стандартных образцов состава аэрозолей, собранных на фильтр, основанная на смешивании навесок тонкоизмельченного порошка-носителя определяемых компоненте и сухой метилцеллюлозы, приготовлении из полученной смеси тонкой пленки и последующем штамповании из нее индивидуальных экземпляров СОС. Погрешность изготовления синтетических СОС характеризуется ОСО, равным 0,04-0,07.

4. Разработан алгоритм аттестации синтетических стандартных образцов состава аэрозолей, основанный на установлении индивидуальных значений аттестованного содержания  $\mu_{ij}$  и его погрешности  $\Delta_{0ij}$  для каждого экземпляра СОС.

5. С использованием созданных стандартных образцов аэрозолей изучены источники погрешностей атомно-абсорбционного и фотометрического определения ТМ в загруженных аспирационных фильтрах по стандартизованным методикам ААА и ФМА. Получены и интерпретированы модели зависимости результатов анализа от вида химического соединения определяемого элемента, содержания диоксида кремния в образце, массы аэрозоля на фильтре и условий подготовки образцов к анализу. С их помощью установлено, что основным источником систематических погрешностей в результатах ААА является присутствие в образцах  $SiO_2$ , а для Сг еще и форма химического соединения элемента. Показано, что при термическом озолении материала вследствие конвекционных выносов потери Pb могут достигать 50-70%. На результаты фотометрического определения Mp и Сг преимущественно влияет вид их химического соединения.

6. Показано, что созданные СОС аэрозолей могут быть рекомендованы для контроля правильности результатов определения ТМ в атмосферных загрязнениях. С их помощью оценена правильность стандартизованных методик атомно-абсорбционного определения Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Си, Zn, Cd, Pb и фотометрического определения Cr (VI), Mn, Pb в аэрозолях, собранных на фильтр, что позволило повысить эффективность контроля загрязнения окружающей среды.

### **Цитируемая литература**

1. РМГ 60-2003. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке. - М.: Изд-во стандартов, 2004. - 12 с.
2. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. - М: Госкомгидромет СССР, 1991. - 693 с.

3. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок. - М.: Химия, 1984. - 432 с.
4. Хрусталева В.Л. Определение аэрозолей двуокиси марганца в воздухе производственных помещений / В.А. Хрусталева // Гигиена и санитария, 1951. - № 10. - С. 53-55.

#### **Список публикаций по теме диссертации**

1. Коржова Е.Н. Использование рентгеноспектрального метода для анализа атмосферных аэрозолей / Е.Н. Коржова, О.М. Карпукова, А.Н. Смагунова, Г.В. Павлинский, О.В. Кузнецова, В.А. Козлов // Тез. докл. XV Уральской конф. по спектроскопии, 18-21 сент. - Заречный, 2001. - С. 72-73.
2. Смагунова А.Н. Использование рентгеноспектрального метода для анализа атмосферных аэрозолей / А.Н. Смагунова, О.М. Карпукова, Е.Н. Коржова, В.А. Козлов, О.В. Кузнецова // Оптика атмосферы и океана. - 2002. - Т. 15, № 7. - С. 641-644.
3. Коржова Е.Н. Изучение влияния химического состава атмосферных аэрозолей на интенсивность рентгеновской флуоресценции / Е.Н. Коржова, В.В. Переголчин, О.В. Кузнецова, А.Н. Смагунова, Г.В. Павлинский // Тез докл. IV Всерос. конф. по рентгеноспектральному анализу, 25-28 июня. - Иркутск, 2002. - С. 27.
4. Кузнецова О.В. Сопоставление методик рентгенофлуоресцентного и химического определения тяжелых металлов в аэрозолях / О.В. Кузнецова, Е.Н. Коржова, А.В. Мухетдинова, А.Н. Смагунова, Ю.И. Сизых // Тез. докл. IV Всерос. конф. по рентгеноспектральному анализу, 25-28 июня. - Иркутск, 2002. - С. 44.
5. Кузнецова О.В. Изучение влияния химической формы нахождения тяжелых металлов в атмосферных аэрозолях на результаты анализа / О.В. Кузнецова, О.А. Томилова, Н.Ю. Конова // Современные угрозы человечеству и обеспечение безопасности жизнедеятельности - Безопасность-03: Тез. докл. VIII Всерос. научно-практ. конф. с междунар. участием, 15-18 апр. - Иркутск, 2003. - С. 120-121.
6. Кузнецова О.В. Зависимость результатов анализа атмосферных аэрозолей от формы химического соединения тяжелых металлов / О.В. Кузнецова, Е.Н. Коржова, А.Н. Смагунова, О.А. Томилова, Н.Ю. Конова // Экоаналитика-2003: Тез. докл. V Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды с междунар. участием, 6-10 окт. - Санкт-Петербург, 2003. - С. 78.
7. Кузнецова О.В. Изучение источников погрешностей при определении тяжелых металлов в аэрозолях, собранных на фильтр / О.В. Кузнецова, Е.Н. Коржова, А.В. Нечаева, А.Н. Смагунова, Г.В. Павлинский // Геоэкологические проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами: Материалы докл. I Междунар. геоэкологической конф., 30-31 окт. - Тула, 2003. - С. 59-63.
8. Кузнецова О.В. Сопоставление результатов атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного определения металлов в атмосферных аэрозолях / О.В. Кузнецова, Е.Н. Коржова, А.Н. Смагунова, А.В. Мухетдинова, О.А. Томилова, Ю.И. Сизых // Журн. анализ. химии. - 2004. - Т. 59, № 1. - С. 46-51.

9. Конова Н.Ю. Оценивание правильности результатов фотометрического определения Mn, Cr, Pb и Zn в атмосферных аэрозолях / Н.Ю. Конова, О.В. Кузнецова, А.В. Огурецкая, Е.Н. Коржова // Диагностика опасностей и угроз современного мира и способы обеспечения безопасности - Безопасность-04: Тез докл. IX Всерос. научно-практ. конф. с междунар. участием, 20-23 апр. - Иркутск, 2004. - С. 58-59.
- Ю.Томилова О.А. Оценка правильности результатов определения тяжелых металлов в атмосферных аэрозолях / О.А. Томилова. О.В. Кузнецова, Е.Н. Коржова // Диагностика опасностей и угроз современного мира и способы обеспечения безопасности - Безопасность-04: Тез докл. IX Всерос. научно-практ. конф. с междунар. участием, 20-23 апр. - Иркутск, 2004. - С. 69-70.
11. Конова Н.Ю. Оценивание правильности результатов фотометрического определения тяжелых металлов в атмосферных аэрозолях с использованием синтетических аттестованных смесей / Н.Ю. Конова. О.В. Кузнецова, А.В. Отурецкая // Современные научноемкие технологии. - 2004. - Ли 2. - С. 153-154.
12. Кузнецова О.В. Контроль систематических погрешностей результатов определения тяжелых металлов в аэрозолях / О.В. Кузнецова. Е.Н. Коржова, Ю.И. Сизых. Н.Ю. Конова, О.А. Томилова, А.В. Огурецкая // Аналитика России: Тез. докл. Всерос. конф., 27 сент.-1 окт. - Москва, 2004. - С. 30-31.
13. Смагунова А.Н. Способ определения метрологических характеристик при разработке стандартных образцов состава аэрозолей на фильтре / А.Н. Смагунова. Е.Н. Коржова, О.В. Кузнецова, В.А. Козлов // Аналитика России: Тез. докл. Всерос. конф., 27 сент.-1 окт. - Москва. 2004. - С. 36.
14. Решение о выдаче патента РФ по заявке № 2002123415/12(024694). Способ изготавления стандартных образцов атмосферных аэрозолей, нагруженных на фильтр / Е.Н. Коржова, А.Н. Смагунова. О.В. Кузнецова, В.А. Козлов. - Опубл. 27.03.04 г. - Б.И. - 2004. ~№9.

24070