

УДК 535.4

НЕКОТОРЫЕ СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЧАСТИЦ АТМОСФЕРНЫХ ВЗВЕСЕЙ

© 2015 К.С. Голохваст¹, В.В. Чайка¹, В.В. Козинцев², В.В. Чернышев¹,
К.Ю. Кириченко¹, В.А. Дрозд¹, И.Э. Памирский³

¹ Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток

² Амурская государственная медицинская академия, г. Благовещенск

³ Благовещенский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 24.03.2015

Прикладные мониторинговые исследования загрязнения атмосферы в России часто базируются на применении проверенных временем, но не самых современных методов. Обсуждается опыт использования в гигиене и экологии комплексного метода исследования частиц атмосферных взвесей, включающий лазерную гранулометрию, масс-спектрометрию высокого разрешения, световую микроскопию с рамановской спектрометрией и сканирующую электронную микроскопию с энергодисперсионным анализом.

Ключевые слова: лазерная гранулометрия, масс-спектрометрия высокого разрешения, световая микроскопия, рамановская спектрометрия, сканирующая электронная микроскопия

На современном этапе развития науки одним из решающих моментов для достижения результатов высочайшего уровня является приборная база и методология. На сегодняшний день имеется несколько удобных способов для исследования частиц атмосферных взвесей [2]:

- 1) для газовой части – газовая хроматография, масс-спектрометрия, хемилюминесценция, инфракрасный бездисперсионный анализ, математическое моделирование и другие;
- 2) для вещественной (твердой) части – рентгеновская дифракция, рентгеновская спектроскопия поглощения с использованием синхротронного излучения, лазерная гранулометрия, голографический метод, сканирующая электронная микроскопия, оптическая диагностика, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, вторичная ионная масс-спектрометрия, взвешивание на прецизионных весах, дымометрия, цифровой анализ фото- и видеоизображений, математическое моделирование, ГИС-технологии и другие.

К сожалению, далеко не все из этих методов используются в прикладной экологии и гигиене для мониторинговых исследований, а остаются уделом физиков-оптиков, географов и ученых

других фундаментальных естественно-научных направлений. Это возможно объясняется тем, что не все эти методы можно применять в рутинных направлениях. Это возможно объясняется тем, что не все эти методы можно применять в рутинных мониторинговых исследованиях, поскольку они являются дорогостоящими и требуют крайне высокой квалификации исследователя по узким направлениям. Но среди этих методов можно выделить ряд достаточно употребляемых в повседневной практике эколога или гигиениста. Безусловно, они тоже требуют высокой квалификации и финансовых затрат.

Как известно, наиболее часто в качестве источника информации о качественном и количественном составе атмосферных взвесей городов и загрязненных зон используются осадки (дождь и снег) [3]. В данной статье рассматриваются методы, которые используются в практике исследователей-экологов и гигиенистов для достоверного определения и исследования частиц взвеси, содержащихся в снеге.

Лазерная гранулометрия. Метод: лазерная дифракция. Объем пробы: жидкость объемом от 20 до 200 мл (в зависимости от мутности образца). Размер анализируемых частиц: 0,01-2000 мкм. Эти результаты позволяют определить размерность частиц и их долю, но с пересчетом по прозрачности материала. Особенности и преимущества: метод позволяет в ходе одного измерения устанавливать распределение частиц по размерам и фракциям, определять их форму и ряд морфометрических параметров (средний арифметический диаметр, моду, медиану, отклонения, коэффициент отклонения).

Сегодня для исследователей предоставляется широкий вариант выбора приборов, работающих на принципе лазерной дифракции: АРН-2 (ВНИИ оптико-физических измерений), Микро-

Голохваст Кирилл Сергеевич, кандидат биологических наук, доцент, старший научный сотрудник. E-mail: drooru@mail.ru

Чайка Владимир Викторович, кандидат биологических наук, доцент кафедры безопасности жизнедеятельности в техносфере. E-mail: vovka-pohtalion@mail.ru

Козинцев Владимир Валерьевич, кандидат медицинских наук, старший преподаватель кафедры общей гигиены. E-mail: loki_40135@mail.ru

Чернышев Валерий Валерьевич, аспирант

Кириченко Константин Юрьевич, ведущий специалист

Дрозд Владимир Александрович, магистрант

Памирский Игорь Эдуардович, кандидат биологических наук, научный сотрудник

сайзер 201 (АО «Научные приборы»), Nanotec, Microtec (Fritsch), Mastersize, Zetasizer NanoSight

Spraytec (Malvern), SALD (Shimadzu), Particle Analyzer HORIBA (Retsch) и некоторые другие.

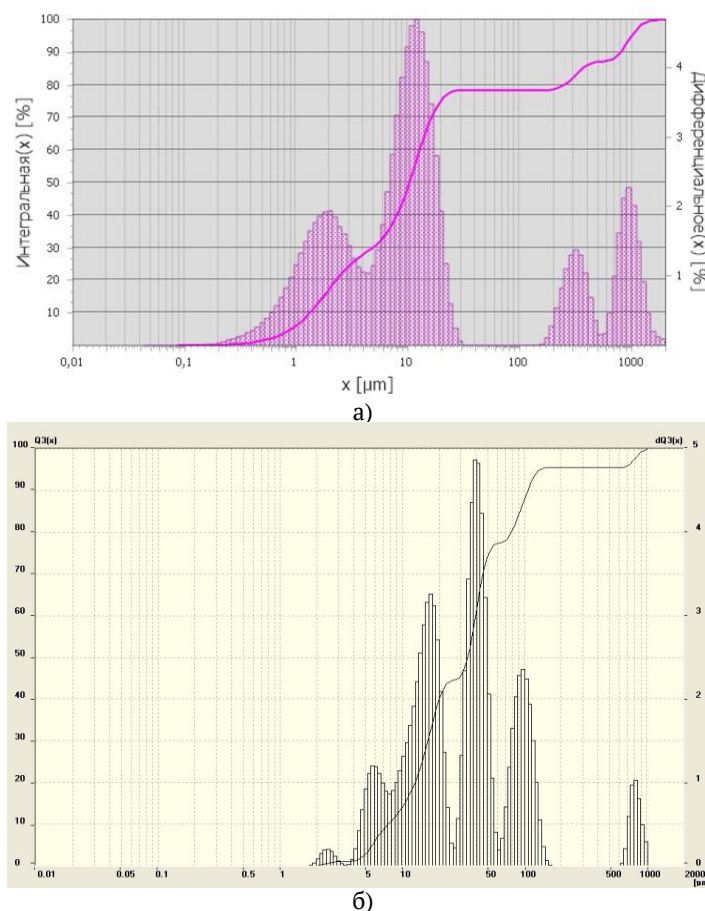


Рис. 1. Гистограмма доли частиц в зависимости от размера, сделанные на разных приборах, работающих на методе лазерной дифракции

Сочетание световой микроскопии со спектроскопией. Метод: статического анализа изображений, рамановская или масс-спектроскопия. Размер анализируемых частиц: 1 мкм – 1000 мкм (до 10 мм).

Комбинирование статического анализа изображений и Рамановской спектроскопии для химической идентификации индивидуальных частиц предоставляет уникальную возможность проводить измерения компонентов определенного размера и формы. Особенности и преимущества: метод позволяет определять размер, форму, прозрачность, счет, расположение и химический состав частиц. Кроме этого данные исследования содержат большое количество морфометрических параметров частиц: длина, ширина, периметр, площадь, длина волокна, диаметр волокна и другие характеристики. Но главное новшество данного метода, это, безусловно, определение размера и химического состава любой одиночной (!) частицы по выбору. На рис. 2а приводится эталонный спектр угольной частицы и при сравнении с 9 частицами, обнаруженных в снеге Караканского кластера, видно, что 8 частиц (кроме №28 (красный спектр)) является угольной пылью или покрыты угольным налетом. На сегодняшний день выбор

приборов, работающих, использую эти методы невелик: Morphology (Malvern), iMScope (Shimadzu).

Масс-спектрометрия высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой. Метод: масс-спектрометрия. Объем пробы: до 20 мл жидкости. Измерения проводятся с использованием методики ЦВ 3.18.05-2005 ФР.1.31. 2005.01714 (Методика выполнения измерений элементного состава питьевых, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме). Перед измерением пробы фильтруются от твердого осадка с помощью фильтров с диаметром пор 0,22, 0,45 и 0,8 мкм. Определение размера анализируемых частиц: отсутствует. Особенности и преимущества: высокая степень точности измерения концентрации элементов – мкг/л.

Гравиметрический метод. Измерения проводятся в два этапа. Принцип метода основан на изменении веса фильтра различного диаметра. В пробоотборник, прокачивающий через себя воздух, вставляется фильтр, с диаметром пор 0,22, 0,45 и 0,8 мкм, сделанный из стекловолокна, полиэтилена или других материалов. Перед измерением фильтр высушивается в определенных условиях и взвешивается на сверхточных (прецизионных) весах. После прокачивания необходимого для

достоверности объема воздуха (обычно режим под-
бирается вручную и составляет сотни и тысячи л),
фильтр высушивается и взвешивается повторно.

Оба взвешивания следует повторять не менее 5
раз.

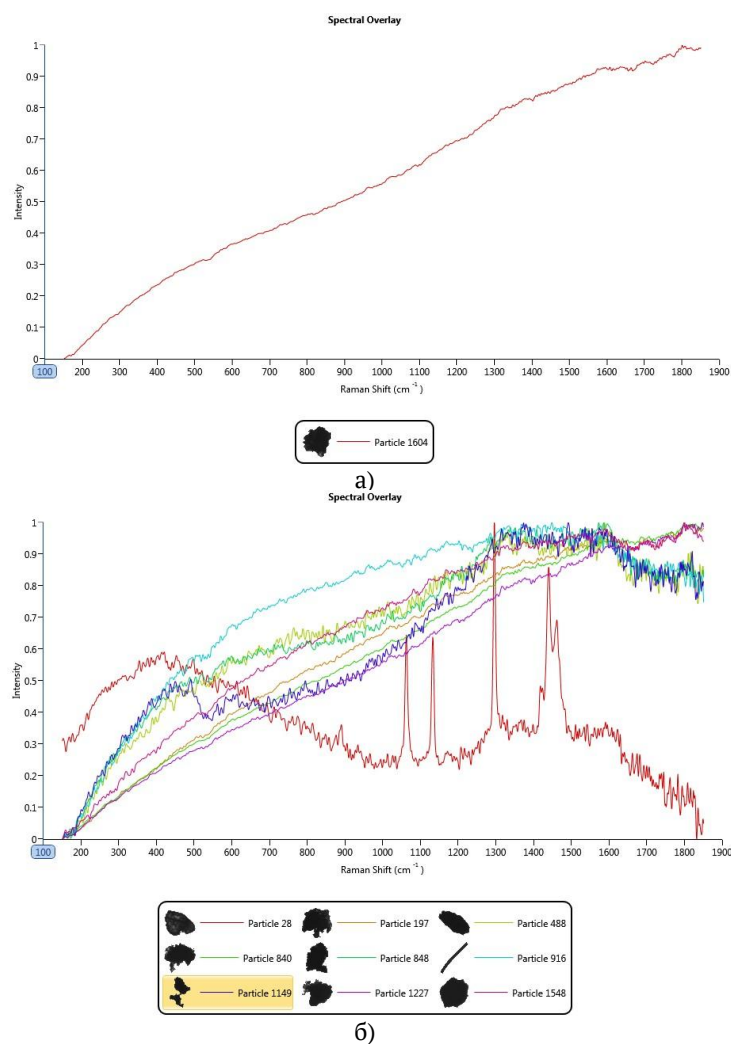


Рис. 2. а) спектр эталона угля, б) спектр частиц, обнаруженных
в районе Караканского угольного кластера (Кузбасс).

Размер анализируемых частиц: определяется размером пор фильтра (в среднем более 1 мкм). Недостаток – практически невозможно оценить наночастицы. В последнее время появились новые фильтры, которые задерживают наноразмерные объекты [4], но их пока не применяют в пробоотборниках воздуха. Особенности и преимущества: относительная степень точности измерения (в зависимости от материала фильтра, процедура сушки и точности весов) – мг/л или мг/м³.

Сочетание сканирующей электронной, ионной и рентгеновской микроскопии со спектрометрией. Данные методы не являются абсолютно новыми, но также не являются и общепотребимыми в прикладных экологических задачах. Метод: электронная, ионная и рентгеновская микроскопия, энергодисперсионная спектрометрия, рентгеновская спектрометрия, волновая дисперсионная спектрометрия, спектрометрия отраженных электронов, катод-люминесценция и другие. Размер анализируемых частиц: 0,1 нм – до десятков см.

Комбинирование электронной микроскопии и разных форм спектрометрий предоставляет уникальную возможность для физико-химической идентификации индивидуальных частиц. Эти методы позволяют проникнуть в кристаллическую решетку отдельных нанометровых и микронных частиц. Особенности и преимущества: метод позволяет определять размер, форму, химический и минералогический состав частиц. Современный электронный микроскоп позволяет увеличивать от 10 крат до 1 000 000 крат. На сегодняшний день выбор фирм, выпускающих микроскопы такого класса очень широк: Zeiss, Tescan, Hitachi, JEOL, KYKY, СЕЛМІ.

Обсуждение результатов. Приведенные выше типы методов являются лишь одними из активно внедряющихся в область экологии из материаловедения и физической химии. Современному исследователю атмосферы важно брать их на вооружение, а контролирующим органам разрабатывать под них новые стандарты. Очевидно, что характеристики атмосферной взвеси

очень быстро меняются под действием техногенного пресса. Новые материалы образуют новые соединения, что в свою очередь приводит к новым взаимодействиям во взвеси. В воздухе городов появляется много наноразмерных объектов, которые остаются невидимыми для устаревших методов мониторинга.

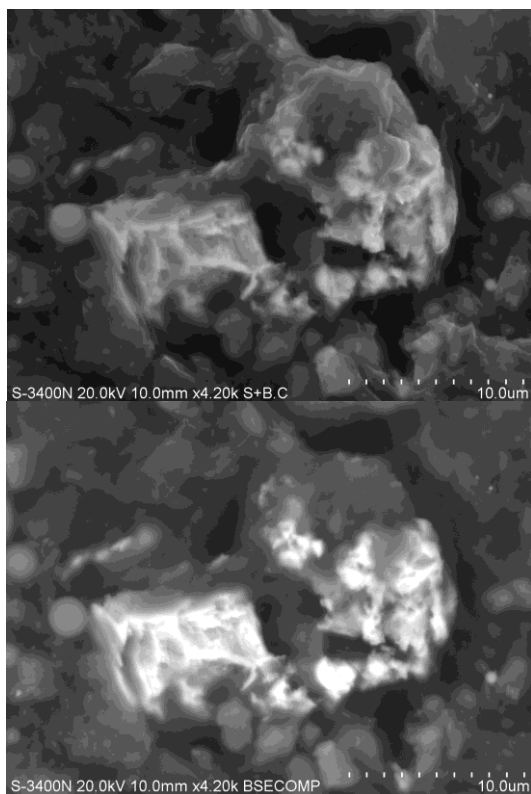


Рис. 3. Сканирующая электронная микроскопия с разными методами спектрометрии одной и той же сложносоставной частицы, состоящей из Co, Ni, Zn, As и S. Размер отрезка – 10 мкм

В результате проведенного анализа нами и другими исследователями [1] можно сделать вывод, что большинство применяемых на сегодняшний день в экологии методов либо крайне точны, но не дают возможности проводить их в полевых условиях ввиду громоздкости приборов, либо, напротив, являются недостаточно достоверными ввиду используемых устаревших принципов. Перспективой дальнейших исследований предполагается разработка новых технических и программно-методических средств с высоким разрешением, что позволит измерять концентрацию и характеристики частиц взвеси непосредственно в исследуемой среде.

Работа выполнена при поддержке Научного Фонда ДВФУ, Российского географического общества, Государственного задания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Антоненков, Д.А. Особенности применения различных методов исследования размерного состава и концентрации взвешенного в воде вещества // *Вісник СевДТУ. Вип. 97: Механіка, енергетика, екологія*, 2009. С. 181-187.
2. Голохваст, К.С. Атмосферные взвеси городов Дальнего Востока. – Владивосток: Изд-во ДВФУ, 2013. 178 с.
3. Удачин, В.Н. Экогеохимия горнопромышленного техногенеза Южного Урала: дисс... д-ра геол.-мин. наук. – Томск, 2012. 249 с.
4. Elbahri, M. Smart Metal-Polymer Bionanocomposites as Omnidirectional Plasmonic Black Absorber by Nanofluid Filtration / M. Elbahri, S. Homaeigohar, R. Abdelaziz et al. // *Advanced Functional Materials*, 2012. №22. P. 4771-4777.

SOME MODERN METHODS OF RESEARCH THE PARTICLES OF ATMOSPHERIC SUSPENSIONS

© 2015 K.S. Golokhvast¹, V.V. Chayka¹, V.V. Kodintsev², V.V. Chernyshev¹, K.Yu. Kirichenko¹, V.A. Drozd¹, I.E. Pamirskiy³

¹ Far Eastern Federal University, Vladivostok

² Amur State Medical Academy, Blagoveshchensk

³ Blagoveshchensk State Pedagogical University

Applied monitoring researches of atmosphere pollution in Russia often are based on application checked by time, but not the most modern methods. The experience of use in hygiene and ecology the complex method of research the particles of atmospheric suspensions including laser granulometry, high resolution mass spectrometry, light microscopy with Raman spectrometry and scanning electronic microscopy with power dispersive analysis is discussed.

Key words: *laser granulometry, high resolution mass spectrometry, light microscopy, Raman spectrometry, scanning electronic microscopy*

Kirill Golokhvast, Candidate of Biology, Associate Professor, Senior Research Fellow. E-mail: droopy@mail.ru; Vladimir Chayka, Candidate of Biology, Associate Professor at the Department of Health Safety in Technosphere. E-mail: vovka-pohtalion@mail.ru; Vladimir Kodintsev, Candidate of Medicine, Senior Lecturer at the Common Hygiene Department. E-mail: loki_40135@mail.ru; Valeriy Chernyshev, Post-graduate Student; Konstantin Kirichenko, Leading Specialist; Vladimir Drozd, Undergraduate Student; Igor Pamirskiy, Candidate of Biology, Research Fellow