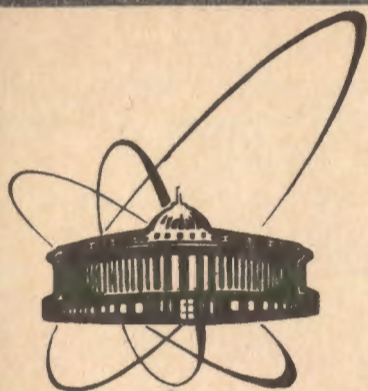


91-443



сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
Дубна

18-91-443

В. И. Кудряшов *, С. Ф. Гундорина, М. В. Фронтасьева

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ФИЛЬТРОВ,
ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ОТБОРА ПРОБ
АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

*Научно-исследовательский институт физики
Санкт-Петербургского государственного университета

В настоящее время мониторинг атмосферного воздуха в целях контроля окружающей среды, а также для изучения различных процессов и пространственного и временного распределения вещества в атмосфере приобрел широкое распространение. При этом отбор проб осуществляется обычно путем прокачки определенного объема воздуха через специальные фильтры. В работе рассмотрено влияние химического состава различных фильтров на результаты элементного анализа проб атмосферного воздуха физическими методами - инструментальным нейтронно-активационным (НАА) и рентгенофлуоресцентным (РФА) методами анализа. В связи с малым абсолютным содержанием примесного вещества в атмосфере встает вопрос о количестве примесей различных элементов в самих фильтрах, так как это количество в некоторых случаях может быть сравнимо с массой определяемых элементов в пробах воздуха.

Исследованы волокнистые фильтры, изготовленные из материалов ФП - типа АФА-ХА, АФА-ХП, ФПА и др., а также лавсановые фильтры (*nuclear pore*). В зависимости от вида анализа различные химические элементы, содержащиеся в фильтрах, оказывают разное мешающее влияние на результаты анализа. В работе определено количественное содержание ряда матричных и примесных элементов в фильтрах и произведена оценка вклада фона от фильтров в определение концентраций элементов в пробах воздуха.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ПРОБ ВОЗДУХА, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛОКНИСТЫХ ФИЛЬТРОВ

РФА позволяет одновременно определять последовательный ряд элементов в интервале от магния до молибдена по K_{α} -линиям и по L-линиям (например, свинец) характеристического рентгеновского излучения (ХРИ), отличаясь при этом своей экспрессностью и относительной простотой при обработке

результатов. В качестве источника первичного излучения для возбуждения рентгеновской флуоресценции в указанном диапазоне химических элементов используется рентгеновская трубка, ускоритель заряженных частиц или радиоактивный источник, в частности, ^{109}Cd . Применение р/а источника ^{241}Am расширяет этот ряд элементов до области церия-лантана.

В рассматриваемом интервале энергий характеристического рентгеновского излучения от 1,2 до 18 кэВ (в случае р/а источника ^{241}Am - до 35 кэВ) мешающее влияние на анализ оказывают несколько химических элементов, входящих в состав материала фильтров. Так, в случае фильтров типа АФА-ХП к этим элементам относятся бром и, особенно, хлор, которые являются матричной частью фильтра, изготовленного из перхлорвинила. На рис.1 (вверху) показан рентгеновский спектр такого фильтра, полученный на спектрометре МЕСА 10-44 с рентгеновской трубкой в качестве источника первичного излучения при $U=35$ кВ, $I=0,75$ мА в течение 300 с. Видно, что область легких элементов (P - Ca) полностью подавляется суммарной линией $\text{Cl } K_{\alpha, \beta}$ от матричного хлора. При увеличении потока первичного излучения, что может быть необходимо для регистрации линий ХРИ микропримесей в пробе, на спектре возможно появление интенсивных линий двойного и последующих отражений регистрируемой линии $\text{Cl } K_{\alpha, \beta}$, заполняющих спектр пробы до энергии $\approx 10,5$ кэВ. Аналогичная ситуация возникает и при исследовании проб на фильтрах типов АФА-РСП и АФА-ВП, также содержащих в матрице хлор как один из основных компонентов. Кроме того, на спектрах этих фильтров наблюдается присутствие незначительных количеств железа, меди, цинка.

С другой стороны, в спектрах фильтров, изготовленных на основе материала, где не содержится хлор как основной компонент (например, ацетилцеллюлоза), нет других сильных помех для РФА. И хотя эти фильтры содержат микропримеси серы, кальция, титана, хрома, марганца, железа, никеля, меди, цинка и свинца, но в количествах, существенно не мешающих проведению анализа проб воздуха. В качестве примера на рис.1 (внизу)

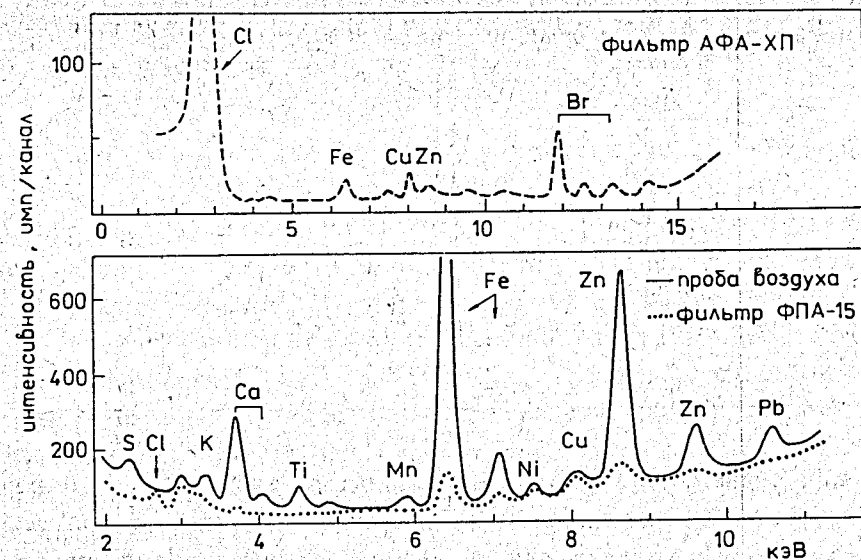


Рис.1. Вверху - рентгеновский спектр фильтра АФА-ХП, полученный на спектрометре МЕСА 10-44 при $U=35$ кВ, $I=300$ мА в течение 300 с. Внизу - аналогичные спектры фильтра АФА-15-2,0 и пробы воздуха, полученной при прокачивании 20 м^3 воздуха через такой фильтр. $U=30$ кВ, $I=0,3$ мА, $t_{\text{изм}}=300$ с. Химическими символами обозначены линии K_{α} и K_{β} ХРИ (в случае свинца - линия $\text{Pb } L_{\alpha}$).

показаны рентгеновские спектры фильтра АФА-15-2,0 и пробы воздуха (из объема $V=20 \text{ м}^3$) на этом фильтре, полученные на спектрометре МЕСА 10-44 при $U=30$ кВ, $I=0,3$ мА в течение 300 сек. На рис.2 проведено сравнение рентгеновских спектров фильтра АФА-ХА (пунктир) и пробы воздуха (сплошная линия), полученных при тех же условиях. Из рис.1 (внизу) и рис.2 видно, что содержание примесей в материале этих фильтров сопоставимо и не препятствует определению количеств элементов, содержащихся в пробах воздуха указанного объема.

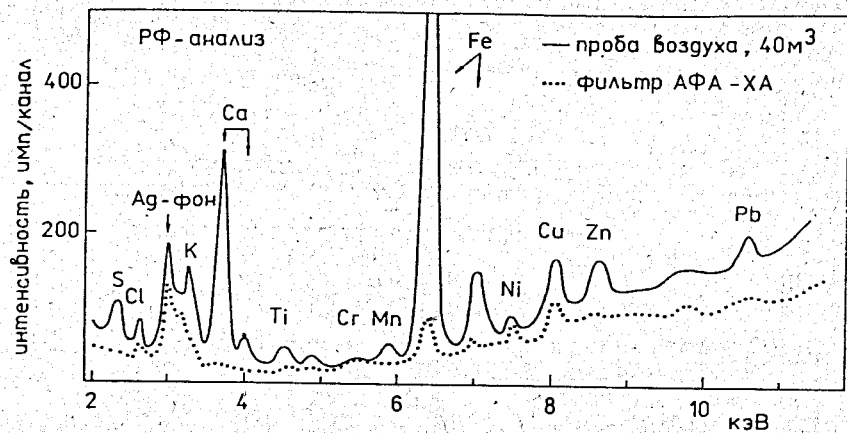


Рис. 2. Рентгеновские спектры фильтра АФА-ХА и атмосферной пробы, полученной при прокачивании через такой фильтр 40 м³ воздуха. U=30 кВ, I=0,3 мА, время измерения 300 с. L-линии серебра - фон трубки с серебряным анодом.

Подобная ситуация наблюдается и в случае дисперсионных фильтров ФПА-70, а также фильтров типа ФПАР.

Следует отметить, что при исследовании проб на фильтрах АФА-ХА, ФПА и ФПАР фон от когерентного и некогерентного рассеяния первичного рентгеновского излучения (в высокоэнергетической части спектра) меньше, чем при анализе фильтров АФА-ХП, АФА-РСП, АФА-ДП.

Ориентировочным порогом для проведения успешного РФА проб атмосферного воздуха на рассматриваемых типах фильтров может служить значение объема прокачанного воздуха около 3-5 м³. Естественно, что в зависимости от степени загрязнения атмосферы выделение линий ХРИ элементов на спектрах проб будет производиться с различной статистической погрешностью. При объемах воздуха меньше указанных содержание элементов в пробе может оказаться сравнимым (и даже меньше) с количеством микропримесей тех же элементов в фильтре, что практически не позволит произвести анализ пробы.

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ПРОБ ВОЗДУХА НА ВОЛОКНИСТЫХ ФИЛЬТРАХ

Для определения элементного состава аэрозолей и других частиц, содержащихся в атмосфере, в настоящее время также широко используется и инструментальный нейтронно-активационный анализ. При этом определяются элементы, которые не проявляются в РФА, в том числе вследствие высокого порога обнаружения (например, скандий, хром, ртуть), недостаточного энергетического разрешения Si(Li)-детекторов (кобальт), а также из-за значительных статистических погрешностей, обусловленных фоном от рассеянного излучения или взаимным наложением рентгеновских линий (никель, бром, рубидий и др.). Здесь рассмотрена часть НАА, соответствующая измерению γ -спектров радиоактивных нуклидов с временами выдержки образцов после активации тепловыми нейтронами в 5-30 суток. В этом случае регистрируется большинство активированных в пробах воздуха элементов, содержащихся в количествах, больших предела обнаружения, за исключением тех, что образуют нуклиды с периодами полураспада $T_{1/2}$ в несколько часов и менее.

Вследствие специфики НАА круг элементов, содержащихся в фильтрах и мешающих проведению анализа, отличается от набора мешающих элементов для РФА. Так, например, в уже рассмотренном случае фильтров АФА-ХП и др. содержащийся в них хлор теперь практически не влияет на измерения, проводимые после указанных времен выдержки активированного образца, так как $T_{1/2}^{38}\text{Cl}$ равен 37,3 мин и этот р/а нуклид полностью распадается ко времени измерения γ -спектра. С другой стороны, количество содержащегося в фильтре брома при НАА создает не только загрузку γ -спектра многочисленными и интенсивными линиями р/а нуклида ^{82}Br в течение 5-10 суток после облучения пробы, но и вызывает увеличение общего фона в регистрируемом энергетическом диапазоне γ -излучения вследствие высокой активности, наведенной этими нуклидами. Отмеченное большое содержание брома в фильтре не компенсируется и сравнительно

малым периодом полураспада ^{82}Br , равным 35,3 час. К тому же за время распада нуклидов брома до уровня, позволяющего проводить информационные измерения γ -спектров в отношении других нуклидов (8-10 суток), распадаются и р/а нуклиды других элементов с сопоставимыми периодами полураспада, часто содержащиеся в пробах в значительно меньших количествах - Mn, As, Cd, La, W, Au и др. Влияние брома и других примесей, содержащихся в фильтре АФА-ХП, на результат НАА показано на рис.3, где приведены γ -спектры воздуха ($V = 5 \text{ м}^3$), измеренные

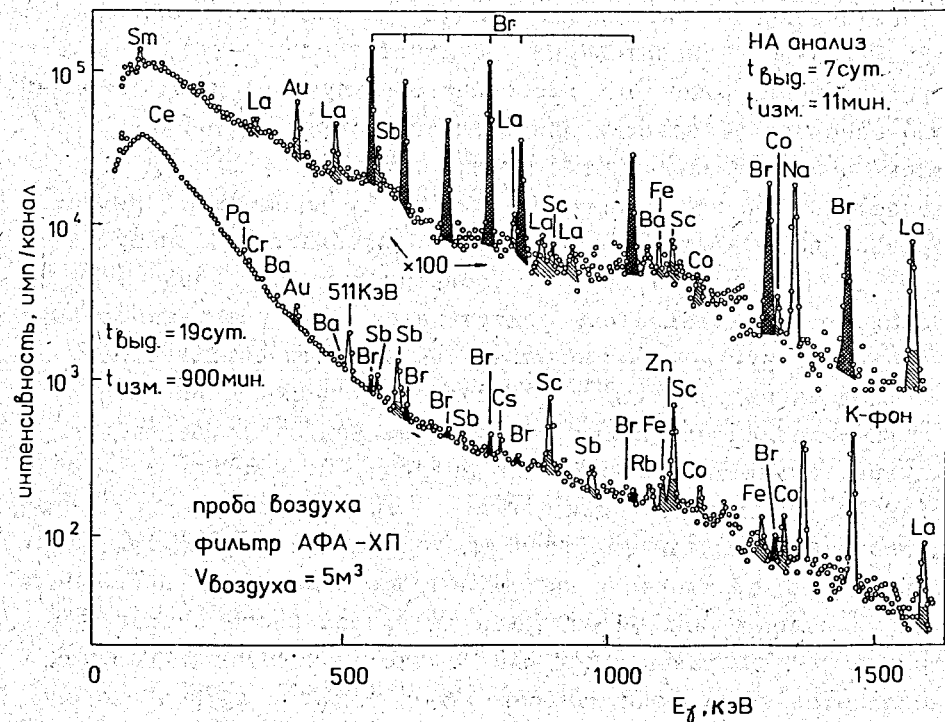


Рис.3. Гамма-спектры пробы воздуха на фильтре АФА-ХП (из объема 5 м^3), измеренные через 7 и 19 суток после облучения образца потоком тепловых нейтронов $10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Зачерненные γ -линии нуклида ^{82}Br и заштрихованные части γ -линий других нуклидов - вклад фильтра. Коэффициент "x100" введен для компенсации различия во временах измерения спектров.

через 7 и 19 суток после облучения образца потоком тепловых нейтронов $10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ в течение 24 часов. Зачерненные γ -линии нуклида ^{82}Br - вклад фильтра, так же, как и заштрихованные части γ -линий других нуклидов. Коэффициент "x100" введен для того, чтобы компенсировать различие во времени измерения спектров.

Таким образом, видно, что фильтры, содержащие бром в количествах, подобных содержанию этого элемента в фильтрах АФА-ХП (АФА-ДП, АФА-РСР), можно использовать для отбора проб воздуха с последующим НАА только для определения концентраций элементов, ядра атомов которых вследствие реакции радиационного захвата тепловых нейтронов (n, γ) образуют р/а нуклиды с периодами полураспада в несколько десятков суток и более - например, для определения Fe, Co, Zn, Sb, Cr и т.п. В свою очередь, как видно из рис.1 (вверху), в РФА бром, содержащийся в фильтрах АФА-ХП и др., может мешать только определению брома в пробе и, отчасти, определению рубидия (за счет наложения линии Br K_{β} на линию Rb K_{α} ХРИ).

На рис.4 представлен γ -спектр другого типа фильтра - АФА-ХА (штрих). Там же показан γ -спектр пробы, полученной при прокачке через фильтр 40 м^3 воздуха (рентгеновский спектр этого же образца приведен на рис.2). Оба спектра измерены через 15 суток после активации образцов нейтронами. Как видно, содержание брома в этом фильтре настолько меньше по сравнению с фильтром АФА-ХП, что в данном измерении γ -линии ^{82}Br в спектре уже не проявляются. Из других элементов, затрудняющих анализ, в данном фильтре следует отметить (рис.4) Au и Co, дающих почти 100% вклад в γ -линии этих нуклидов на спектре пробы воздуха, и влияющие на результат анализа в меньшей степени Sb, Cr, Zn, Th и ряд других. Однако содержание указанных элементов в фильтре АФА-ХА хотя и осложняет определение одноименных элементов в пробе, тем не менее достаточно мало, чтобы не создавать добавочный фон за счёт наведённой активности.

Аналогичный малый вклад фильтра в интенсивности γ -линии измеряемого спектра пробы наблюдается и в случае использования фильтров типа ФПА (ФПА-15, ФПА-70 и др.) за исключением отдельных, в основном редкоземельных, элементов.

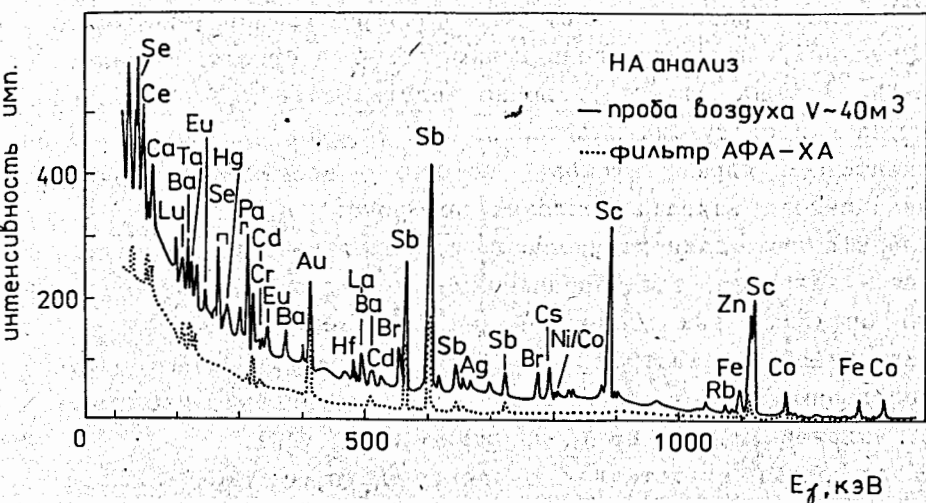


Рис. 4. Гамма-спектры фильтра АФА-ХА и пробы воздуха на таком фильтре, полученной из объема 40 м^3 . Спектры измерены через 15 суток после облучения образцов потоком тепловых нейтронов $10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. γ -линии нуклидов ^{233}Pa и ^{58}Co соответствуют содержанию в пробе тория и никеля.

При использовании относительно чистых фильтров типа АФА-ХА, ФПА, ФПАР достаточное для проведения НАА пороговое количество прокачанного воздуха можно оценить в $0,5\text{--}1 \text{ м}^3$, по крайней мере не в фоновых районах. Всё же эта величина также зависит и от чистоты атмосферы, и от определяемого элемента (точнее от соотношения количества данного элемента в пробе и в фильтре).

КОЛИЧЕСТВО МИКРОПРИМЕСЕЙ В ВОЛОКНИСТЫХ ФИЛЬТРАХ

Количества элементов, которые содержатся в качестве микропримесей в ряде волокнистых фильтров, используемых для отбора проб атмосферного воздуха, представлены в таблице 1. К сожалению, эти количества не постоянны, причём для некоторых элементов могут меняться в несколько раз не только в разных партиях фильтров, но даже внутри одной стандартной упаковки, и эти колебания содержания элементов превышают статистическую погрешность измерений. Следует отметить, что в технических характеристиках, в частности, фильтров АФА изменения поверхностной плотности материала ($\text{мг}/\text{см}^2$) составляют не более 20–25% [Фильтры АФА. Каталог. В/О "Изотоп", М., 1983]. Таким образом, наблюдаемые вариации содержания микропримесей в фильтрах нельзя целиком отнести на счёт изменения толщины фильтров. Видимо, в значительной степени эти вариации обусловлены технологией изготовления фильтровального материала. Поэтому приведённые в таблице 1 средние арифметические значения \bar{C} поверхностной плотности элементов (в $\text{нг}/\text{см}^2$), полученные при измерении ряда образцов (от 5 до 30 шт.), и погрешности среднего арифметического ΔC отражают не только точность самих измерений, но и существующие реальные колебания содержания примесей в фильтрах. В ряде случаев указаны по два значения содержания элементов, существенно различающихся друг от друга. Кроме этого, некоторые элементы были обнаружены только в 1–2 образцах и в этих случаях указаны статистические погрешности измерения. Для некоторых элементов значения поверхностной плотности в табл. 1 указаны отдельно для НАА и РФА, так как определены только в одном виде анализа и, тем самым, демонстрируется подтверждение результата одного анализа данными другого. Отметим, что три последних фильтра в табл. 1 (ФПА-70-0,15, ФПА-70-0,26 и ФПА-15-2,0) могут использоваться как трёхслойный пакет для фракционного отбора проб воздуха.

Величина возможных вариаций содержания элементов в

ТАБЛИЦА 1. Содержание химических элементов в волокнистых фильтрах

Элемент	Метод анализа	Поверхностная плотность элементов $\bar{c} \pm \Delta c$, мг/см ²							
		ФА-ХА	ФА-ХП	ФА-ДП	ФА-РСП	ФА-АТ-3	ФА-70-0,15	ФА-70-0,26	ФА-15-2,0
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na	НАА	830+/-60	160+/-80	12000+/-5000	210+/-10	-	630+/-30	~1200	960+/-20
S	РФА	4000 300	-	-	-	-	14000 300	-	-
Cl	РФА	~3000	~3*10 ⁻⁶	-	~3*10 ⁻⁶	-	~1800	~2000	~3200
K	НАА, РФА	~300	-	-	-	~1900	-	~1100	~700
Ca	НАА, РФА	5500 1300 600 300	~30000	~23000	-	1500 400	3400 700	2300+/-800	4000 600
Sc	НАА	0,05 0,02	0,14 0,02	0,44 0,13	0,36 0,06	0,03 0,02	0,13 0,03	0,07 0,02	0,08 0,01
Cr	НАА	6 1	19 3	50 30	88 7	13 1	22 7	12 5	36 6
Mn	РФА	100 40	-	-	-	-	-	-	100 40
Fe	НАА, РФА	470 50	1150 120	3600 1000	2300 500	420 90	560 90	620 90	1170 90
Co	НАА	1,7 0,2	1,4 0,3	4,9 1,7	3,6 0,5 8,4 2,6	1,0 0,2	2,0 0,8	3,0 0,7	1,9 0,9
Ni	НАА	11 3	36 8	-	-	-	12 5	-	26 9
	РФА	31 16	-	-	-	110 40	60 40	-	50 30
Cu	РФА	180 90	+	-	-	150 50	260 40	300 40	170 50
Zn	РФА	71 18	-	-	-	-	-	-	60 40
	НАА	57 7	53 9	-	250 30	70 11	40 6	34 7	39 7
		12 3	-	-	-	-	-	-	-
Se	НАА	5,9 1,4 1,1 0,6	29 4	110 40	28 11	6 1	-	+	-
Br	НАА, РФА	16 2 2,0 0,4	765 15	600 50	237 4 117 4	-	88 3 3 1	190 10 3 1	194 6 4 2

ТАБЛИЦА 1 (Продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Rb	НАА	-	21+/-10	140+/-60	-	-	-	1,1+/-0,6	-
Sr	НАА, РФА	-	70 20	-	-	-	-	-	~110
Zr	РФА	77+/-11	-	-	-	-	-	-	~20
Mo	НАА	7 4	69 10	-	-	-	-	-	-
Ag	НАА	1,4 0,3	6 2	15 4	-	0,7+/-0,2	2,6+/-0,7	2,5 0,5	2,2+/-0,3
Cd	НАА	5 2	39 9	70 20	160+/-50	-	+	+	8 3
Sb	НАА	0,5 0,1	0,8 0,1	4,0 0,9	2,0 0,6	1,2 0,2	2,8 1,5	2,1 0,8	0,6 0,1 4,9 0,4
Cs	НАА	0,4 0,1	1,2 0,2	-	-	-	-	+	0,22 0,05
Ba	НАА	11 5	56 9	160 70	190 50	-	65 16	24 10	14 4
La	НАА	0,13 0,03	0,71 0,12	1,0 0,5	-	0,6 0,2	0,6 0,2	1,0 0,2	-
Ce	НАА	-	+	+	201 16	16,0 0,5	-	1,2 0,4	-
Sm	НАА	0,11 0,05 0,012 0,006	0,32 0,15	0,09 0,04	0,14 0,05	0,51 0,10	0,18 0,13	0,15 0,04	0,07 0,03
Eu	НАА	0,24 0,06	-	-	-	0,14 0,06	0,10 0,03	-	-
Ta	НАА	0,08 0,04	-	-	-	0,08 0,03	-	-	-
W	НАА	0,30 0,04	-	-	-	-	0,10 0,03	-	0,76 0,08
Au	НАА	0,024 0,004 0,08 0,01	0,05 0,01	0,12 0,02	0,16 0,06 0,03 0,01	0,13 0,01	0,16 0,03	0,17 0,05	0,07 0,01
Hg	НАА	4 1	14 6	-	60 11 187 7	24 4	23 2	9 2	5 1
Pb	РФА	240 90	-	-	-	~80	~60	-	180 60
Th	НАА	-	-	-	-	0,16 0,03	-	-	0,15 0,08

Примечание: "-" - элемент не наблюдался; "+" - элемент в образцах содержится, но количество не определялось.

Фильтры ФПА-70-0,15 т ФПА-70-0,26 различаются сопротивлением потоку воздуха, а также красителями.

фильтрах показана в таблице 2 на примере фильтров АФА-ХА, АФА-ХП, ФПА-15. Приведены содержания некоторых элементов в фильтрах со стандартной рабочей площадью в 20 см², которые поставляются В/О "Изотоп", т.е. указанные величины поверхностной плотности измеряются в нг/(20 см²). Границы диапазонов рассчитаны как $\bar{C} \pm S_n$, где \bar{C} - среднее арифметическое величин содержания данного элемента в n образцах, а

$$S_n = \left[\sum_{i=1}^n (\bar{C} - C_i)^2 / (n-1) \right]^{1/2} - \text{средняя}$$

квадратичная ошибка единичного результата при n измерениях. При этом отдельные экстремальные результаты оценивались как выбросы и в табл.2 не учтены при вероятности случайного появления $\beta=0,1$, исходя из критерия $|\bar{C} - C_i| / S_n = V_{\text{макс.}}$, где $V_{\text{макс.}}$ - относительное отклонение i-го измерения от среднего арифметического в долях средней квадратичной ошибки.

В той же табл.2 для сравнения показаны диапазоны встречающихся экспериментальных значений (также в нг/(20 см²), т.е. нг/фильтр) количеств элементов, определённых при анализе проб атмосферного воздуха. Эти пробы брались как в фоновых, так и в промышленных районах и соответствуют объёмам прокачанного воздуха от 1 до 60 м³. Как видно из таблицы, при отборе проб воздуха в одних случаях удаётся обеспечить превышение количества элементов в пробе над микропримесями тех же элементов в фильтрах. В других же случаях эти количества оказываются сопоставимыми и при этом, соответственно, уменьшается точность определения содержания элемента в пробе.

В целом можно считать, исходя из наших измерений, что наиболее подходящими фильтрами для отбора проб воздуха с последующим анализом их химического состава методами нейтронной активации или рентгеновской флуоресценции являются фильтры типов АФА-ХА, ФПАР и ФПА.

ТАБЛИЦА 2. Вариации содержания некоторых примесей в материале фильтров и экспериментальные количества элементов, содержащихся в 1-60 м³ воздуха (данные приведены в нг на фильтр площадью 20 см²)

Элемент	Поверхностная плотность			Пробы воздуха
	Фильтры			
	АФА-ХА	АФА-ХП	ФПА-15	
Na	13000-19000	≈3000	≈19000	2000-1500
Ca	12000-140000	240000-1100000	≈80000	20000-650000
Sc	0,4-1,3	0,8-4	1,7-1,8	0,3-10
Cr	90-200	160-440	600-1000	30-700
Fe	4000-17000	11000-41000	16000-34000	3000-400000
Co	20-50	8-40	10-70	5-80
Ni	200-600	400-1600	300-1100	500-3000
Cu	3000-9000	-	2400-4400	1000-13000
Zn	100-400	400-1400	800-1200	200-9000
Se	500-1400	-	-	-
	10-30	400-800	-	10-900
Br	100-170	-	-	-
	40-600	13000-17000	40-130 2000-4000	20-5000
Mo	60-220	1200-1800	-	40-200
Ag	20-40	60-260	40-70	6-220
Cd	90-100	500-1100	≈170	120-2100
Sb	4-13	16-17	9-14	3-170
	-	-	≈100	-
Cs	3-13	22-30	3-5	1-22
Ba	≈200	600-1800	≈300	300-4000
Ia	2-4	6-22	-	1-270
Sm	0,2-2,2	3-13	1,4	0,4-90
Au	0,3-2,5	0,8-1,4	1,1-1,6	0,1-5
Hg	50-110	100-600	≈110	60-11000
Pb	3000-7000	-	3000-4000	2000-11000

Примечание: "-" - элемент не наблюдался.

В настоящее время кроме волокнистых фильтров существуют также лавсановые фильтры (nuclear pore), которые можно использовать для отбора проб воздуха. Эти фильтры, изготавливаемые в ЛЯР ОИЯИ путем облучения 10-микронной лавсановой плёнки тяжёлыми ионами, в зависимости от времени последующего травления материала имеют отверстия достаточно стабильных размеров от 0,03 до 10 мкм. Производство лавсановых фильтров дало возможность улучшить систему отбора проб воздуха вследствие большей прочности фильтров и позволило проводить фракционный отбор проб в широком диапазоне размеров отверстий в фильтрах, а затем и определять состав элементов выделенных аэрозольных фракций.

Однако, как и в случае волокнистых фильтров, исходная лавсановая плёнка содержит в качестве микропримесей целый ряд химических элементов, и некоторые из них оказывают существенное влияние на результаты анализа пробы, полученной с использованием таких фильтров. На рис.5 вверху показаны рентгеновские спектры двух фильтров с одинаковыми отверстиями и для сравнения рентгеновские спектры лавсановой и полиэтиленовой плёнок - рис.5 внизу. Видно, что наиболее интенсивные линии на спектрах - это линии ХРИ $Ti K_{\alpha}$ (здесь они соответствуют 4 и 5 мкг/см² для лавсана и одного из фильтров, а для полиэтилена - 0,8 мкг/см²), присутствие которого обусловлено технологией изготовления конкретной партии исходной лавсановой плёнки. Тем не менее, как показано на рис.5 вверху (штрих) и далее на рис.7, встречаются партии фильтров, т.е. исходной плёнки, в которых содержание титана значительно меньше указанного или практически близко к нулю. Отметим, что на рис.5 сравниваются рентгеновские спектры фильтров с одинаковыми размерами отверстий и, следовательно, подвергавшихся травлению примерно одинаковое время, но изготовлены эти фильтры из разных партий лавсановой плёнки. По существу при проведении РФА титан оказывается единственной

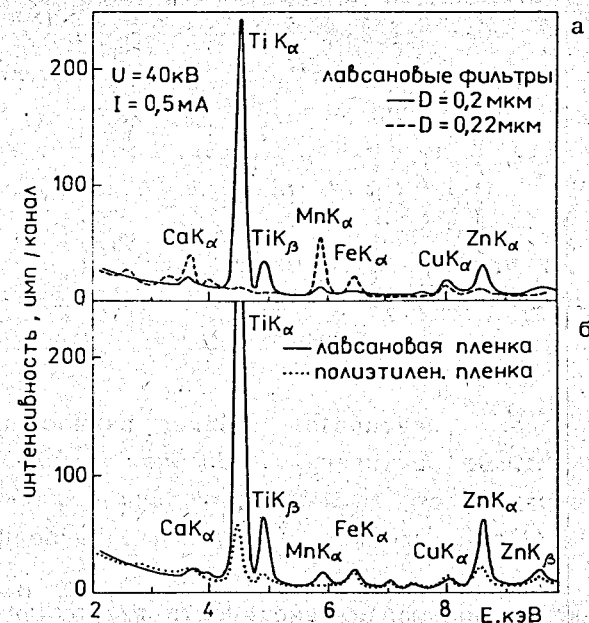


Рис.5. Спектры характеристического рентгеновского излучения от лавсановой и полиэтиленовой плёнок (б) и лавсановых фильтров (а). Толщина плёнок и фильтров около 10 мкм.

помехой в таких фильтрах (в случае его наличия) и затрудняет определение в пробе именно титана. Фон от когерентного и некогерентного рассеяния рентгеновского излучения, вызванный таким фильтром, небольшой. Содержание остальных микропримесей (Ca, Mn, Fe, Cu, Zn и др.) при РФА влияет на определение химического состава пробы незначительно. С учётом отмеченных обстоятельств пробы воздуха, полученные с использованием лавсановых фильтров, можно исследовать с помощью РФА непосредственно после экспозиции без промежуточных операций по пробоподготовке.

К сожалению, другая картина наблюдается при проведении НАА таких образцов, что видно из рис.6, где показан γ -спектр лавсановой плёнки, измеренный через 20 суток после облучения образца потоком тепловых нейтронов $10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Этот спектр

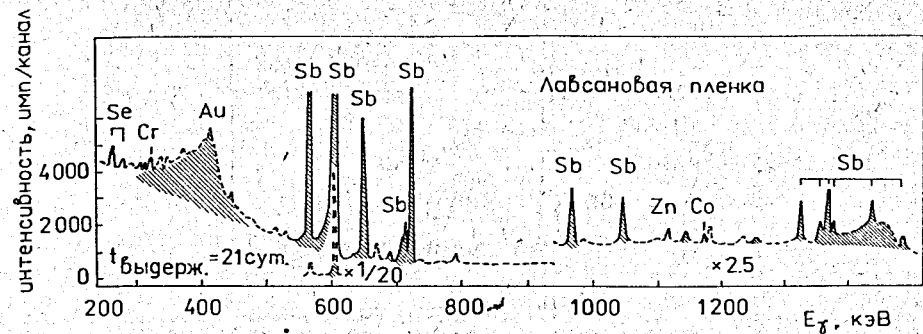


Рис. 6. Гамма-спектр лавсановой плёнки, измеренный через 21 сутки после активации образца потоком тепловых нейтронов $10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Заштрихованы γ -линии нуклидов ^{122}Sb и ^{124}Sb и соответствующие им фоновые пики.

заполнен γ -линиями большой интенсивности р/а нуклидов ^{122}Sb и ^{124}Sb - элемента, чьё наличие в лавсане также обусловлено технологией изготовления плёнки. Периоды полураспадов ^{122}Sb и ^{124}Sb составляют 2,7 и 60,2 суток, что, с учётом количественного содержания сурьмы в материале фильтра, не позволяет избавиться от присутствия γ -линий этих нуклидов при измерении спектра в пределах приемлемых времён выдержки после нейтронной активации образца. Кроме того, за счёт наведённой активности создаётся добавочный фон на спектре, а также дополнительный вклад в фон в виде широких пиков комптоновского рассеяния γ -излучения в детекторе в интервале регистрируемых энергий 300-500 кэВ (от γ -линий 564 кэВ ^{122}Sb и 603 кэВ ^{124}Sb) и 1300-1500 кэВ (от γ -линии 1691 кэВ ^{124}Sb) - на рис. 6 эти пики заштрихованы. Из других микропримесей на приведённом γ -спектре видны линии Se, Cr, Au, Zn, Co, существенно не влияющие на определение этих элементов в пробе, кроме случаев Au и Co. Таким образом, наличие сурьмы в лавсановых фильтрах не только не позволяет определять этот элемент в пробе воздуха, но и существенно мешает определению других элементов, содержащихся в исследуемом образце в тех

количествах, что указаны в табл. 2. То есть невозможно анализировать пробы воздуха из объёмов от нескольких м³ до нескольких десятков м³ непосредственно на фильтрах и, следовательно, исследовать, например, суточную динамику атмосферных процессов. Для этого потребуется корректная процедура снятия пробы с фильтра.

Проведённое нами исследование показало, как видно из рис. 7, что содержание микропримесей в лавсановых фильтрах не-

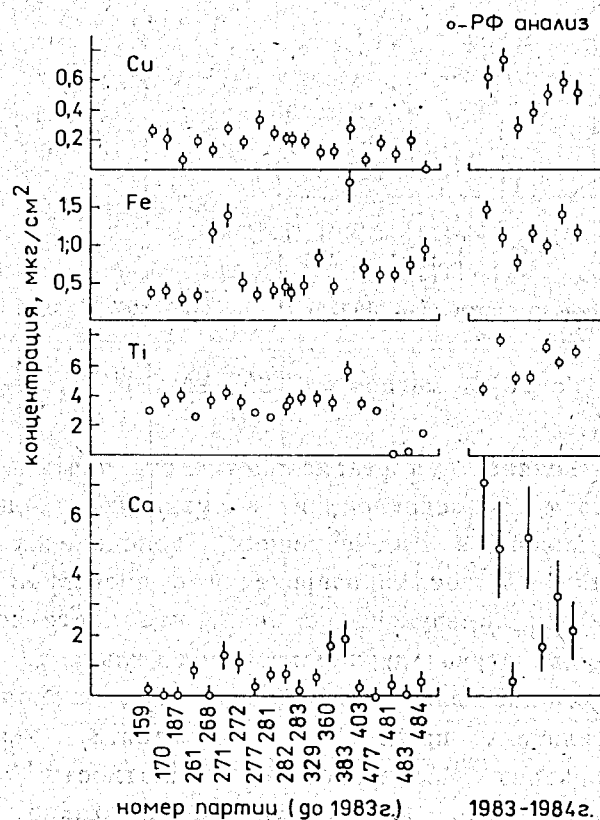


Рис. 7. Концентрации примесей Ca, Ti, Fe, Cu в лавсановых фильтрах, выбранных произвольно из разных партий (а).

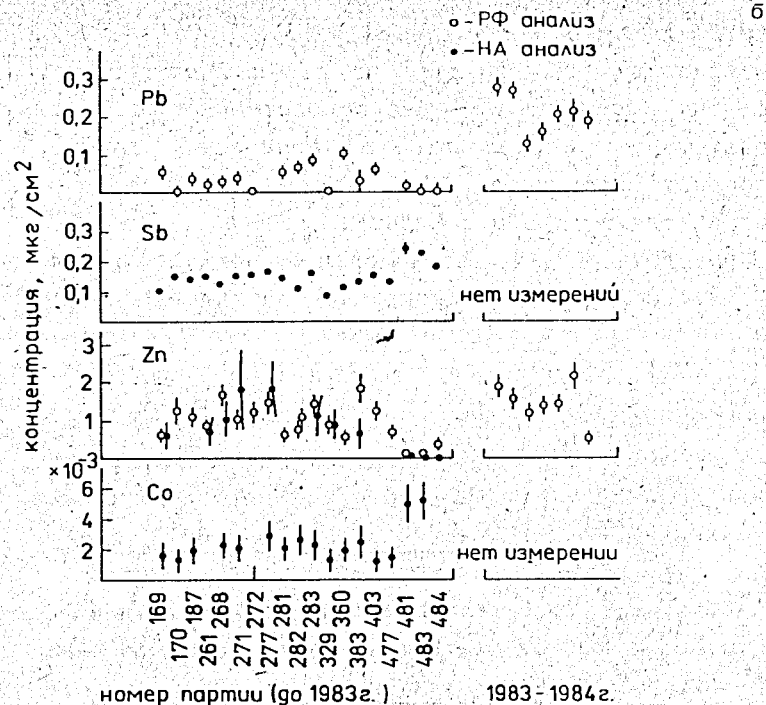


Рис. 7. То же для Co, Zn, Sb, Pb (б).

постоянно и изменяется в зависимости от партии исходного материала, хотя, в основном, и в меньших пределах, чем содержание примесей в рассмотренных волокнистых фильтрах. Связи между содержанием микропримесей с процессом травления облучённой плёнки обнаружено не было, что частично отмечено выше на рис. 5 для случая двух лавсановых фильтров.

Средние данные для всех обнаруженных микропримесей в лавсановых фильтрах представлены в табл. 3. Указанные в таблице диапазоны поверхностной плотности элементов определены аналогично данным табл. 2 и также исключены экстремальные значения, в том числе и случаи концентраций титана, близких к нулю. Кроме того, в последней колонке табл. 3 приведены встречавшиеся максимальные величины

ТАБЛИЦА 3. Содержание химических элементов в лавсановых фильтрах, изготовленных в 1980-1989 гг.

Элемент	Метод анализа	Интервалы концентраций, нг/см ²				C _{max}
		до 1983г.	1983-84г.	1986г.	1989г.	
Na	НАА	+	+	240-560	+	560
Al	РФА	800-2600	2400-5200	-	-	6300
K	РФА	+	+	360-440	+	440
Ca	РФА	250-870	1300-5900	130-610	+	7100
Sc	НАА	0,07-0,18	не опр.	0,3-0,6	0,1-0,2	0,63
Ti	РФА	2600-4400	5000-7400	+	+	7800
Cr	НАА, РФА	20	10-70	-	-	82
Mn	РФА	+	+	130-260	+	260
Fe	НАА, РФА	330-750	900-1400	260-500	800-1100	1840
Co	НАА	1,5-2,5	не опр.	6-7	-	7
Ni	РФА	-	-	20-60	-	60
Cu	РФА	90-250	370-670	50-170	-	730
Zn	НАА, РФА	600-1600	900-2000	220-240	-	2160
As	НАА	-	-	-	140-1100	1180
Se	НАА	-	не опр.	-	20-110	110
Br	НАА	-	не опр.	-	2,9-3,4	3,4
Rb	РФА	-	-	190	-	190
Sr	НАА, РФА	300-540	-	220	-	2300
Ag	НАА	-	не опр.	9	-	9
Cd	НАА	30	не опр.	110	50-70	110
Sb	НАА	120-160	не опр.	240-470	210-390	520
Cs	НАА	-	не опр.	8	-	8
Ba	НАА	-	не опр.	1700	800	1700
La	НАА	-	не опр.	0,9-3,7	-	4
Sm	НАА	0,1-0,3	не опр.	0,6	-	0,6
Au	НАА	0,07-0,16	не опр.	0,13-0,18	0,02-0,09	0,19
Hg	НАА	-	не опр.	-	30-60	61
Pb	РФА	20-70	150-260	-	-	280

Примечания: "+" - элемент в образцах присутствует, но количественно не определялся;

"-" - элемент не наблюдался;

"не опр." - образцы не анализировались.

содержания элементов. Следует отметить, как видно из рис.7 и табл.3, что содержание примесей в фильтрах производства 1986-1989 гг. несколько снизилось, особенно по сравнению с 1983-1984 гг., но содержание самого мешающего элемента - сурьмы - возросло.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных выше результатов следует, что для успешного проведения РФА и НАА проб атмосферного воздуха наиболее подходящими для отбора проб из отечественных фильтров являются фильтры типов АФА, ФПА-15, ФПА-70 и ФПАР-АТ. При этом для РФА ориентировочное пороговое значение прокачанного воздуха составляет 3-5 м³, а для НАА 0,5-1 м³, но, разумеется, эти значения зависят от величины концентрации аэрозолей и других частиц в атмосфере. Отметим также, что для того, чтобы принимать во внимание приведённые в таблицах данные, при проведении анализа необходимо во всех случаях для контроля исследовать чистый фильтр из той же серии, которая экспонировалась при отборе проб. Пробы, полученные с использованием лавсановых фильтров (если не использовать процедуру снятия пробы с фильтра), лучше исследовать при помощи РФА, по крайней мере, при объёмах прокачанного воздуха до 100 м³.

Рукопись поступила в издательский отдел
8 октября 1991 года.