

## Изучение зависимости правильности результатов рентгенофлуоресцентного анализа аэрозолей от числа излучателей, вырезанных из одного фильтра

**Т.В. Степанова, А.Н. Смагунова\*, В.С. Толмачева**

*Иркутский государственный университет, Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1*

\*Адрес для переписки: Смагунова Антонина Никоновна, E-mail: [rfa@chem.isu.ru](mailto:rfa@chem.isu.ru)

Поступила в редакцию 3 июня 2016 г., после исправления – 7 июля 2016 г.

Изучена зависимость точности результатов рентгенофлуоресцентного анализа (**РФА**) аэрозолей от количества излучателей, вырезанных из одного нагруженного фильтра. Исследования выполняли с помощью синтетических «фильтров» в виде тонких органических пленок с известным содержанием аналитов, имитирующих реальные пробы аэрозолей, собранные на аспирационные фильтры. Диаметр их рабочей поверхности составлял 9 см, что позволило вырезать 5 излучателей диаметром 3 см и оценить зависимость погрешности результатов РФА при изменении числа ( $n$ ) излучателей от 1 до 5. Установлено, что при использовании одного ( $n = 1$ ) излучателя, вырезанного из центральной части неоднородного «фильтра», погрешность (коэффициент вариации  $V_{ni}$ ) результатов РФА может достигать 40 %; с ростом их числа величина  $V_{ni}$  уменьшается, и при  $n = 5$  она составляет примерно 6 %, что соответствует случайной погрешности метода, но этот прием существенно увеличивает трудоемкость аналитических работ. Оценили возможность использования излучателя, состоящего из всего материала «фильтра» с диаметром рабочей поверхности 9 см. В этих условиях возрастает интенсивность фона, что снижает контрастность рентгеновского спектра в 6 раз. При использовании двухслойных излучателей контрастность уменьшается только на 25 %, поэтому для РФА рекомендовали отбирать аэрозоли на фильтры диаметром 5 см и измерять аналитический сигнал от материала всей пробы.

**Ключевые слова:** рентгенофлуоресцентный анализ, нагруженные аэрозолями аспирационные фильтры, приготовление излучателей, синтетические органические пленки, точность результатов анализа.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2016, vol. 20, no. 3, pp. 202-208

DOI: 10.15826/analitika.2016.20.3.002

## The study of the accuracy dependence of xrf aerosol results on the number of emitters cut from a single filter

**T.V. Stepanova, A.N. Smagunova\*, V.S. Tolmacheva**

*Irkutsk State University, 1 K. Marx St., Irkutsk, 664003, Russian Federation*

\*Corresponding author: Antonina N. Smagunova, E-mail: [rfa@chem.isu.ru](mailto:rfa@chem.isu.ru)

Submitted 03 June 2016, received in revised form 07 July 2016

The dependence of the accuracy of the X-ray fluorescence analysis (**XRF**) aerosol results on the number of emitters cut from the single loaded filter was studied. Analyses were performed using the synthetic “filters” in the form of the thin organic films of known analyte contents simulating real aerosol samples collected on the aspiration filters. The diameter of their working surface was 9 cm, which allowed to cut out 5 emitters with 3 cm diameter and to estimate the dependence of error of XRF results when varying the number ( $n$ ) of emitters from 1 to 5. It was established that when using one emitter ( $n = 1$ ) cut out from the central part of the inhomogeneous “filter” the error (variation coefficient  $V_{ni}$ ) in XRF results can reach 40%; when increasing their number the  $V_{ni}$  value decreases, and when  $n = 5$ , it is about 6%, and this corresponds to a random error of the method. However, this procedure substantially increases the labor intensity of the analytical works. The applicability of the emitter was evaluated, consisting of the whole “filter” material of a working surface

diameter of 9 cm. Under these conditions the background intensity increases, which reduces the contrast of the X-ray spectrum by 6 times. The contrast decreases only by 25% when using double-layer emitters. Thus, for XRF it is recommended to collect the aerosols on filters with 5 cm diameter and to measure the analytical signal from the material of the whole sample.

**Ключевые слова:** X-ray fluorescence analysis, aspiration filters loaded by aerosols, sample preparation, synthetic organic films, accuracy in the analysis results.

## Введение

При определении металлов в атмосфере и воздухе рабочей зоны используют деструктивные и недеструктивные методы анализа. Отечественные нормативные документы (НД) [1, 2] из числа деструктивных методов рекомендуют атомно-абсорбционный (ААА), фотометрический (ФМА), электрохимические и только одну методику недеструктивного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Однако переводение пробы в раствор при использовании деструктивных методов приводит к потерям аналитов и снижению экспрессности анализа [3]. Метод РФА является многоэлементным и экспрессным, но широкому внедрению его в аналитическую практику препятствуют два недостатка: во-первых, градуировочные образцы (ГО) по физико-химическим свойствам должны быть аналогичны анализируемым пробам; во-вторых, диаметр фильтров, поступающих на анализ, изменяется от 3.5 [4] до 15.0 [5] см, а диаметр используемого в анализе излучателя составляет обычно около 3.0 см. Вместе с тем, нагруженные аэрозолями фильтры, как правило, неоднородны по количеству частиц, приходящихся на единицу поверхности, и их химическому составу [6-8]. При изучении неравномерности распределения (коэффициент вариации  $V_n^{\Phi}$ ) частиц аэрозоля по стекловолоконистому фильтру, используемому для контроля содержания Cr, Ni, Cu и Fe в воздухе, установили, что значение  $V_n^{\Phi}$  изменяется для Cr от 5.4 до 34 %, для Ni 7.5-35%, для Cu 3.6-26 % и для Fe 6.6-20 % [6]. Следует отметить, что центральная часть нагруженного фильтра содержит больше частиц по сравнению с его краями, и там сосредоточены более крупные частицы, но иногда имеет место смещение более плотной нагрузки частиц к краю фильтра [5, 7]. К выводу о накоплении более крупных частиц в центре фильтра пришли авторы работы [8], которые тщательно изучали этот эффект на нитроцеллюлозном фильтре диаметром 4.7 см с помощью метода PIXE, диаметр пучка протонов которого составлял 0.2 см. Они установили, что Fe и Ca, представленные более крупными почвенными частицами, имели максимальную концентрацию в центре фильтра, а S и Pb, содержащиеся в мелких техногенных частицах, распределены по фильтру равномерно [8]. Неравномерность распределения частиц существенно зависит от типа пробоотборника [9, 10].

Использование только части материала пробы может привести к возникновению систематических погрешностей ( $V_{\text{ин}}$ ) результатов РФА, обусловленных неоднородным распределением частиц по

поверхности нагруженного фильтра. Чтобы снизить ее величину, от пробы вырезают несколько ( $n$  изменяется от 1 до 5) излучателей [4, 10]. Увеличение числа  $n$  повышает трудоемкость аналитических работ, поэтому нередко ограничиваются одним излучателем, обычно вырезанным из центра фильтра. Цель данных исследований состоит в изучении зависимости точности результатов РФА от числа излучателей, вырезанных из одного фильтра.

Из литературы [3, 11] известно, что при выборе условий РФА нагруженных фильтров о правильности его результатов ( $M_i^{\text{РФА}}$ ) судят, сопоставляя их с данными деструктивных методов ( $M_i^{\text{дс}}$ ). В этом случае различие между  $M_i^{\text{РФА}}$  и  $M_i^{\text{дс}}$  определяется тремя факторами: возбуждением флуоресценции в части материала неоднородной пробы; влиянием ее общего химического состава на интенсивность флуоресценции ( $I_i$ ); неполным разложением материала пробы при использовании деструктивных методик. Чтобы исключить вклад последнего фактора, изучение зависимости  $V_{\text{ин}} = f(n)$  выполнили с помощью пленочных синтетических образцов известного состава, приготовленных на основе метилцеллюлозы (МЦ) по технологии, предложенной в работе [12]. Влияние химического состава пробы на интенсивность  $I_i$  устранили использованием одного порошка-носителя аэрозолей при изготовлении ГО и неоднородных проб – пленочных «фильтров».

## Экспериментальная часть

Измерения выполняли на рентгеновском флуоресцентном спектрометре VRA-30 («Carl Zeiss», Германия): рентгеновская трубка с Rh-анодом (режим работы: напряжение 40 кВ; сила тока 40 мА), кристалл-анализатор LiF (200), детектор – сцинтилляционный. Образец вводили в спектрометр с помощью пластмассовых кювет с диаметром окна, равным 3.0 см. Для учета аппаратного дрейфа интенсивности ( $I_i$ ) аналитических линий элементов  $i$  регистрировали в относительных единицах  $I_i^{\text{норм}} = I_i / I_{\text{pi}}$ , где  $I_{\text{pi}}$  – интенсивность флуоресценции элемента  $i$ , измеренная от образца-репера, спрессованного из смеси (соотношение 19:1) борной кислоты и порошка-носителя аналитов. Интенсивности ( $I_{\text{ф}}$ ) фона измеряли рядом с аналитическими линиями. Для учета зависимости  $I_{\text{ф}}$  от длины волны использовали фоновые образцы, роль которых выполняли тонкие органические пленки, содержащие мелкодисперсный порошок  $\text{SiO}_2$ . Ультразвуковую обработку смеси порошка-носителя аналитов и раствора полимера выполняли на автоматическом дезинтеграторе UD-20 (частота 22 кГц) [12].

### Результаты и их обсуждение

Для проведения экспериментальных исследований приготовили порошковую смесь, содержащую (% мас.)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 10$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3 - 10$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 30$ ,  $\text{MoO}_3 - 3$ ,  $\text{CaF}_2 - 17$  и  $\text{SiO}_2 - 30$ , последние два компонента выполняли роль наполнителя. Выбор аналитов обусловлен обеспечением широкого (от  $\lambda_{\text{Mo}} = 0.0709$  до  $\lambda_{\text{Cr}} = 0.2290$  нм) диапазона длин волн рентгеновского спектра. Согласно рекомендациям работы [13] порошок-носитель аналитов вручную истирали в агатовой ступке с добавлением этанола в течение 150 минут, в этих условиях средний размер его частиц составлял менее 4 мкм. Используя приготовленный порошок-носитель аналитов, создали две группы пленочных образцов. Группа I представляла однородные пленочные образцы на основе МЦ, приготовленные по технологии работы [12]. Их использовали для построения градуировочной функции ( $\Gamma\Phi$ ), характеризующей зависимость интенсивности  $I_i$  аналитической линии элемента  $i$  от его массы  $M_i$  в излучателе. Чтобы имитировать различную нагруженность реальных проб аэрозолей, массу порошка-носителя в пленке изменяли от 15 до 100 мг. Из полученной однородной пленки вырезали несколько излучателей диаметром 3 см, что соответствует размеру окна кюветы спектрометра VRA-30.

При построении  $\Gamma\Phi$  использовали излучатели, состоящие из одного ( $m = 1$ ), двух ( $m = 2$ ), трех ( $m = 3$ ) и пяти ( $m = 5$ ) слоев пленки, что позволило расширить диапазон содержаний аналитов: масса

$M_i$  для Cr, Mn, Fe и Mo в излучателях изменялась в пределах, м: 0.05-2.0, 0.05-2.0, 0.15-6.0 и 0.01-0.6 соответственно. На рис. 1 представлены зависимости  $I_i = f(M_i)$ : они не линейны, поэтому их аппроксимировали полиномом:

$$M_i = a_0 + a_1 I_i + a_2 I_i^2 \quad (1)$$

Для молибдена график практически линейен вследствие того, что для  $\text{MoK}\alpha$ -линии излучатели можно отнести к классу «тонких»: массовые коэффициенты ослабления ( $\mu_{mi}$ ) в пленочном образце, состоящем из 92 % МЦ и 8% порошка-носителя, для  $\text{MoK}\alpha$ -линии составляет  $2.06 \text{ см}^2/\text{г}$ , в то время для Cr, Mn и Fe они равны 32, 25 и  $22 \text{ см}^2/\text{г}$  соответственно [14]. Остаточная погрешность (коэффициент вариации  $V_0$ ), характеризующая расхождение рассчитанных по уравнению (1) значений  $M_i$  от действительных, составляет, %: 4.1, 4.9, 5.9 и 5.9, в то время при линейной  $\Gamma\Phi$  величина  $V_0$  равна 12.5, 12.5, 11.2 и 4.3 % соответственно для Cr, Mn, Fe и Mo. Полученные значения  $V_0$  для уравнения (1) существенно меньше допустимой погрешности (коэффициент вариации  $V_{\text{доп}}$ ), предъявляемой к результатам анализа аэрозолей: значение  $V_{\text{доп}}$  изменяется от 10 до 12.5 % в зависимости от используемого метода [1, 2].

Пленочные образцы группы II имитировали неоднородные пробы аэрозолей, собранные на фильтр с диаметром  $d$  рабочей поверхности 9 см, что позволяет вырезать из них 5 излучателей с  $d$ , равным 3 см. Для их создания приготовили два рас-

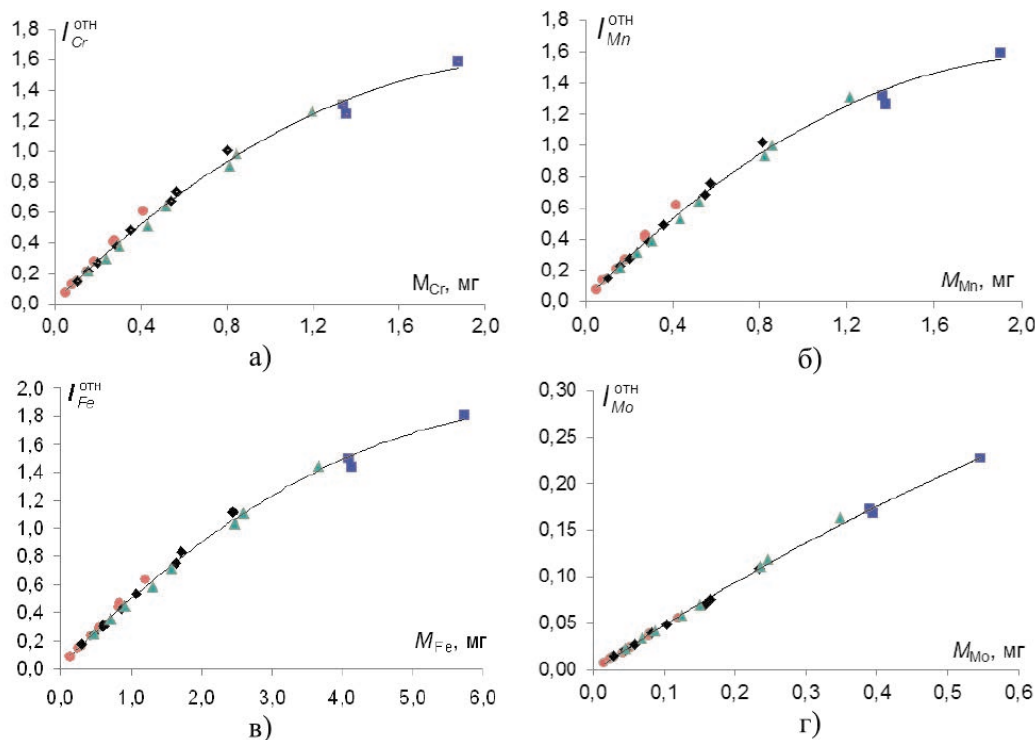


Рис. 1. Зависимость интенсивности  $\text{CrK}\alpha$  – а,  $\text{MnK}\alpha$  – б,  $\text{FeK}\alpha$  – в,  $\text{MoK}\alpha$  – г линий от содержания аналита в излучателе при значениях  $m$ , равных: ●  $m = 1$ ; ◆  $m = 2$ ; ▲  $m = 3$ ; ■  $m = 5$

Fig. 1. The dependence of the intensity of  $\text{CrK}\alpha$  – а,  $\text{MnK}\alpha$  – б,  $\text{FeK}\alpha$  – в,  $\text{MoK}\alpha$  – г lines from the content of analyte in the emitter for  $m$  values which are equal to: ●  $m = 1$ ; ◆  $m = 2$ ; ▲  $m = 3$ ; ■  $m = 5$

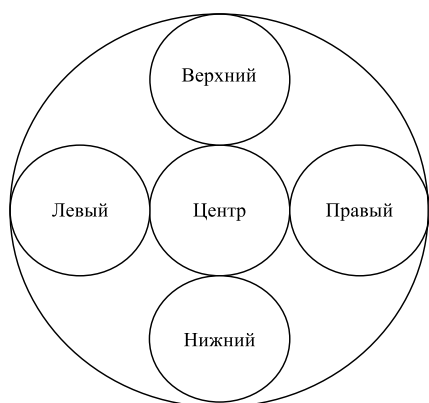


Рис. 2. Схема расположения излучателей на фильтре  
Fig. 2. Layout of the emitter on the filter

твор: первый из них представлял водный раствор МЦ 2,15 (% мас.), второй – однородную смесь МЦ и порошка-носителя, приготовленную согласно технологии, изложенной в работе [12]. Первый раствор объемом 5.5 мл выливали в центр парафинового кольца ( $d = 9$  см), предварительно нанесенного на очищенное стекло, и оставляли на 30 минут для слабого затвердения его поверхности. Затем по этой поверхности неравномерно распределяли 4.5 мл второго раствора, сушили примерно 1 час при комнатной температуре, а далее доводили до полного затвердевания пленки при температуре, равной примерно  $(5 \pm 10)$  °С, в течение не менее 12 ч.

Пленочные «фильтры» группы II готовили с двумя типами неоднородности: в первом (тип 1) из них в центре фильтра было больше частиц «аэрозоля» по сравнению с краями; во втором (тип 2) – более плотную нагрузку «аэрозоля» несколько сместили к краю фильтра. Каждый тип неоднородности представили четырьмя пробами, отличающимися массой порошка-носителя из диапазона от 20 до 50 мг. Из приготовленных неоднородных пленок с помощью специального приспособления вырезали 5 излучателей диаметром 3.0 см (рис. 2). От каждого из них зарегистрировали интенсивности  $K\alpha$ -линий Cr, Mn, Fe, Mo и фона, измеренного рядом с аналитической линией. Используя эти интенсивности, оценили неоднородность распределения аналитов по поверхности приготовленных «фильтров»: она характеризуется коэффициентом вариации  $V_{ni}^{\Phi}$ , равным, %: 43, 40, 39 и 37 для Cr, Mn, Fe и Mo соответственно.

При оценке погрешности  $V_{ni}$  результатов рентгенофлуоресцентного определения элемента  $i$ , обусловленной неоднородностью «фильтра», число  $n$  излучателей, вырезанных из одного «фильтра», изменяли от 1 до 5. При  $n = 1$  излучатель вырезали из центра «фильтра»; если  $n > 1$ , то обязательно один из них представлял центр фильтра, а в качестве других использовались диски-излучатели, смещенные к его краям, с их последующим перебором. С учетом этого перебора для каждого  $k$ -того «фильтра» при данном  $n$  получили  $L$  (текущий индекс  $l$ ) значений массы ( $M_{ki}^l$ ) элемента  $i$  в излучателе: если  $n = 1$ , то  $L = 1$ ; если  $n = 2$ , то  $L = 4$ ; если  $n = 3$ , то  $L = 6$ ; если  $n = 4$ , то  $L = 4$ ; если  $n = 5$ , то  $L = 1$ . Поэтому для каждого «фильтра» при  $L > 1$  рассчитали среднее значение массы  $\bar{M}_{ki}$  элемента  $i$  в излучателе и оценили массу ( $M_{ki}^{\Phi}$ ) Mo, Fe, Mn и Cr в  $k$ -том «фильтре» по формуле:

Пленочные «фильтры» группы II готовили с двумя типами неоднородности: в первом (тип 1) из них в центре фильтра было больше частиц «аэрозоля» по сравнению с краями; во втором (тип 2) – более плотную нагрузку «аэрозоля» несколько сместили к краю фильтра. Каждый тип неоднородности представили четырьмя пробами, отличающимися массой порошка-носителя из диапазона от 20 до 50 мг. Из приготовленных неоднородных пленок с помощью специального приспособления вырезали 5 излучателей диаметром 3.0 см (рис. 2). От каждого из них зарегистрировали интенсивности  $K\alpha$ -линий Cr, Mn, Fe, Mo и фона, измеренного рядом с аналитической линией. Используя эти интенсивности, оценили неоднородность распределения аналитов по поверхности приготовленных «фильтров»: она характеризуется коэффициентом вариации  $V_{ni}^{\Phi}$ , равным, %: 43, 40, 39 и 37 для Cr, Mn, Fe и Mo соответственно.

$$M_{ki}^{\Phi} = \frac{S_{\Phi}}{S_{изл}} \cdot \bar{M}_{ki} \quad (2)$$

где  $S_{изл}$  и  $S_{\Phi}$  – соответственно площадь излучателя и рабочей поверхности «фильтра», которые в условиях нашего эксперимента равны 7.1 и 63.5 см<sup>2</sup>.

Для всех проб группы II по формуле (2) определили массу  $M_{ki}^{\Phi}$  элемента  $i$  при использовании различного числа  $n$  излучателей, и для каждого значения  $n$  оценили погрешность  $V_{ni}$ . Чтобы сделать выборку однородной, при расчете  $V_{ni}$  перешли к новой переменной:

$$\delta_{ki} = \left( \frac{M_{ki}^{\Phi}}{M_{ki}^a} - 1 \right) \cdot 100, \quad (3)$$

где  $M_{ki}^a$  – масса элемента  $i$ , введенная в раствор МЦ с помощью порошка-носителя аналитов при изготовлении  $k$ -того «фильтра» (действительная масса).

В табл. 1 приведены диапазон изменения  $\delta_{ki}$  и коэффициент вариации  $V_{ni}$ , характеризующий влияние неоднородности «фильтров» на правильность результатов РФА, отдельно для проб с 1 и 2 типами неоднородности и для всех проб группы II для случая, когда аналитический сигнал измеряли от одного ( $n = 1$ ) излучателя, вырезанного из центра каждого  $k$ -того «фильтра». Табличные данные показывают, что для «фильтра» с 1 типом неоднородности значения  $V_{ni}$  достигают 56 % и результа-

Таблица 1

Погрешность результатов РФА неоднородных «фильтров» при  $n = 1$

Table 1

The error of the XRF results of the inhomogeneous «filters» for  $n = 1$

Тип неоднородности	Аналит	Диапазон изменения $\delta_{ki}$ , %	$V_{ni}$ , %
1	Mo	18÷68	47
	Fe	29÷72	56
	Mn	26÷72	55
	Cr	25÷68	53
2	Mo	(-8)÷(-22)	15
	Fe	(-5)÷(-17)	12
	Mn	(-3)÷(-18)	9
	Cr	(-7)÷(-19)	11
1 + 2	Mo	(-8)÷68	35
	Fe	(-5)÷72	40
	Mn	(-3)÷72	40
	Cr	(-7)÷68	38

**Таблица 2**

Погрешность результатов РФА проб II группы при различном числе излучателей, вырезанных из одного «фильтра»

**Table 2**

The error of the XRF results samples of group II with a different number of emitters cut from a "filter"

Аналит	Коэффициент вариации $V_{ni}$ (%) при $n$ , равном			
	2	3	4	5
Mo	21.7	15.4	10.7	5.4
Fe	23.4	15.6	10.1	4.7
Mn	23.4	15.8	10.5	5.4
Cr	24.3	15.5	10.0	5.6
Среднее	23.2	15.6	10.3	5.3

ты РФА завышают массу загрязняющих веществ в контролируемом объекте. При анализе «фильтров» со 2 типом неоднородности значения  $V_{ni}$  в 3-5 раз меньше и имеет место занижение результатов контроля загрязнения воздуха. Наблюдаемое умень-

шение  $V_{ni}$  обусловлено тем, что при смещении более плотной нагрузки к краям фильтра излучатель, вырезанный из центра, обеспечивает лучшую представительность состава пробы. При совместной обработке результатов анализа всех проб группы II погрешность  $V_{ni}$  составляет примерно 40 %.

В табл. 2 представлены значения  $V_{ni}$ , полученные при  $n > 1$  и совместной обработке результатов РФА проб группы II, которые показывают, что при увеличении числа излучателей погрешность  $V_{ni}$  уменьшается: при  $n = 5$  величина  $V_{ni}$  не превышает 6 %. Для конкретного значения  $n$  погрешность  $V_{ni}$  для всех элементов варьирует в узких пределах: проверка по критерию Кохрена дисперсий  $V_{ni}^2$  подтвердила их однородность, поэтому рассчитали средние значения  $\bar{V}_n$  и построили зависимость  $\bar{V}_n = f(n)$  (рис. 3).

Таким образом, использование только одного излучателя, вырезанного из центра неоднородной пробы, приводит к большим систематическим погрешностям результатов РФА; при увеличении числа излучателей до 5 результаты анализа обеспечивают требуемую точность, но при этом повышается трудоемкость аналитических работ. Поэтому попытались в качестве излучателя использовать весь материал неоднородного «фильтра» с диаметром рабочей поверхности, равным 9 см. Для этого под диск ( $d \sim 3$  см), состоящий из 5 однослойных излучателей, вырезанных из  $k$ -того «фильтра», поместили оставшиеся его части; в этом случае число слоев  $m$  в некоторых местах многослойного излучателя равно 8. При РФА таких излучателей значительно увеличивается интенсивность фона, что снижает контрастность ( $K$ ) рентгеновского спектра, где  $K = I_{уд} / I_{ф}$  ( $I_{уд}$  и  $I_{ф}$  – удельная интенсивность элемента  $i$  и интенсивность фона, измеренная рядом с аналитической линией соответственно). Для примера на рис. 4 приведены зависимости контрастности спектра для MoK $\alpha$ - и CrK $\alpha$ -линий от числа  $m$  слоев «фильтра» в излучателе. Как видно, при увеличении  $m$  снижается контрастность рентгеновского спектра: при использовании восьмислойных

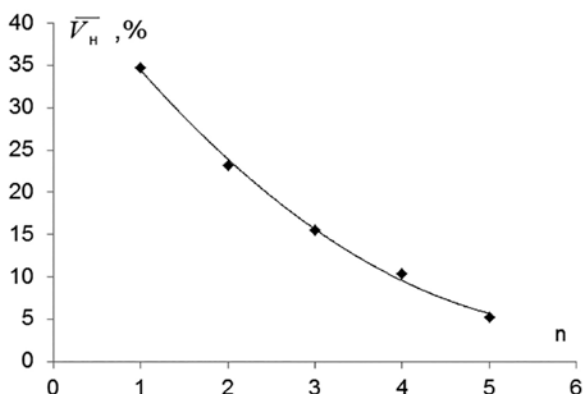


Рис. 3. Зависимость погрешности  $\bar{V}_n$  результатов РФА от количества излучателей, вырезанных из одного «фильтра»

Fig. 3. The dependence of the error  $\bar{V}_n$  of the XRF results on the number of emitters cut from a "filter"

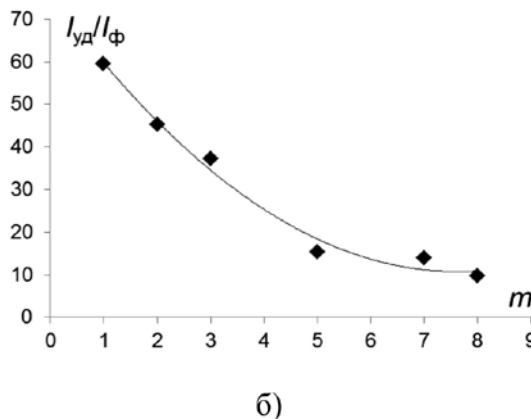
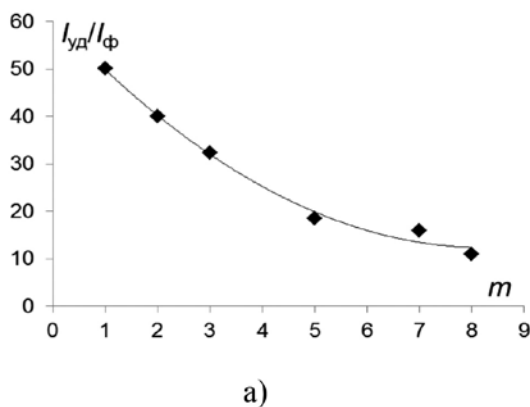


Рис. 4. Зависимость контрастности для MoK $\alpha$ - (а) и CrK $\alpha$ -линий (б) от числа  $m$  слоев «фильтра» в излучателе

Таблица 3

Массовые коэффициенты поглощения флуоресцентного излучения материалом фильтров и МЦ [14]

Table 3

Mass fluorescent radiation absorption coefficients of material filters and methylcellulose [14]

Длина волн, нм (линия)	Значение $\mu_{m\lambda}$ , см <sup>2</sup> /г, для		
	АФА-ХА	АФА-ВП и АФА-ХП*	МЦ
0.7125 (SiK $\alpha$ )	664	550	641
0.3358 (CaK $\alpha$ )	73	635	71
0.2748 (TiK $\alpha$ )	41	364	40
0.2290 (CrK $\alpha$ )	24	218	23
0.2103 (MnK $\alpha$ )	19	172	18
0.1937 (FeK $\alpha$ )	15	136	14
0.1658 (NiK $\alpha$ )	9.4	88	9.1
0.0828 (SrK $\alpha$ )	1.5	15	1.4
0.0709 (MoK $\alpha$ )	0.8	8.2	0.8

Примечание: \* – расчеты выполнены для содержания хлора, равного 67 %.

( $m = 8$ ) излучателей контрастность уменьшается почти в 6 раз, в то время как для двухслойных ( $m = 2$ ) излучателей величина  $K$  уменьшается только на 25 %.

В отечественных НД [1, 2] рекомендуется пробы воздуха отбирать на фильтры АФА-ХА, АФА-ВП и АФА-ХП с рабочей поверхностью 10, 20 и 36 см<sup>2</sup>, то есть ее диаметр равен 3.5, 5 и 7 см. Если загрязнение воздуха планируется контролировать с помощью метода РФА, то предпочтение следует отдать фильтрам с диаметром не более 5 см, так как из всего материала такого фильтра можно сформировать практически двухслойный излучатель диаметром 3 см.

В настоящее время разработана технология, позволяющая создавать пленочные аттестованные смеси на основе МЦ и порошка-носителя аналитов, которые по своим физико-химическим свойствам адекватны фильтрам, нагруженным аэрозолями [12, 13, 15]. Поэтому для рентгенофлуоресцентного контроля загрязнения атмосферы и воздуха рабочей зоны рекомендуем пробы воздуха отбирать на фильтры АФА-ХА-20, так как массовые коэффициенты ( $\mu_{m\lambda}$ ) ослабления флуоресцентного излучения материалом этого фильтра и МЦ для широкого диапазона длин волн практически равны (табл. 3).

## Заключение

Оценена зависимость точности (коэффициент вариации  $V_n$ ) результатов РФА от числа  $n$  излучателей, вырезанных из одного нагруженного фильтра. Установлено, что при использовании одного ( $n = 1$ ) излучателя диаметром 3 см, вырезанного из центра фильтра диаметром 9 см, погрешность  $V_n$  достигает 40 %; с ростом  $n$  она уменьшается, и

при  $n = 5$  составляет примерно 6 %, что соответствует уровню случайной погрешности результатов РФА аэрозолей. Изготовление многослойного излучателя из всего материала фильтра указанного размера, уменьшает контрастность спектра в 6 раз, что приводит к увеличению предела обнаружения элементов. Даны рекомендации по выбору условий контроля загрязнения воздуха с помощью метода РФА.

## ЛИТЕРАТУРА

1. МУ 4945-88. Методические указания по определению вредных веществ в сварочном аэрозоле (твердая фаза и газы). М.: Парог, 1988. 232 с.
2. РД. 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. М. Госкомгидромет. СССР, 1991. 693 с.
3. Контроль состава сварочных аэрозолей / Е.Н. Коржова [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 7. С. 6-18.
4. Амиров Я.С., Гимаев Р.Н., Сайфуллин Н.Р. Технико-экономические аспекты промышленной экологии. Защита атмосферного воздуха: учебн. пособие. Уфа: Изд-во УГНТУ, 1995. 273 с.
5. Steinhoff G., Haupt O., Dannecker W. Fast determination of trace elements on aerosol-loaded filters by X-ray fluorescence analysis considering the inhomogeneous elemental distribution // J. Anal. Chem. 2000. V. 366. P. 174-177.
6. Harper M. A comparison of X-ray fluorescence and wet chemical analysis of air filter samples from a scrap lead smelting operation // Environ. Monit. 2004. V. 6. P. 819-826.
7. Zdrojewski A., Quickert N., Dubois L. The accurate measurement of cadmium in airborne particulates // Int. J. Environ. Anal. Chem. 1973. V. 2. P. 331.
8. Elemental composition and sources of air pollution in the city of Chandigarh, India, using EDXRF and PIXE techniques / Н.К. Bandhu [et al.] // Nucl. Instrum Meth. Phys. Res. Sect B. 2000. V. 160. P. 126.
9. Assessment of occupational exposure to manganese and other metals in welding fumes by portable X-ray fluorescence spectrometer / W. Laohaudomchok [et al.] // J. Occup. Environ. Hyg. 2010. V. 7, № 8. P. 456-465.
10. Methods for the determination of hazardous substances. Metals and metalloids in workplace air by X-ray fluorescence spectrometry. – Liverpool: Health and Safety Executive, 1998. 32 p.
11. Evaluation of a portable X-ray fluorescence instrument for the determination of lead in workplace air samples / J.C. Morley [et al.] // Appl. Occup. Environ. Hyg. 1999. № 14. P. 306-316.
12. Пат. РФ 2324915. Способ изготовления синтетических стандартных образцов атмосферных аэрозолей, нагруженных на фильтр / Коржова Е.Н., Смагунова А.Н., Карпукова О.М., Козлов В.А. Опубл. 20.05.08. Бюл. № 14. 4 с.
13. Степанова Т.В., Смагунова А.Н., Коржова Е.Н. Выбор порошка-носителя аналитов для приготовления градуировочных образцов при рентгенофлуоресцентном анализе сварочных аэрозолей // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 2. С.139-145.
14. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. 376 с.
15. Пат. РФ 2265201. Способ определения аттестуемого содержания компонента в синтетических стандартных образцах состава аэрозолей, нагруженных на фильтр /

Смагунова А.Н., Кузнецова О.В., Коржова Е.Н., Козлов В.А. Оpubл. 27.11.05. Бюл. № 33. 4 с.

## REFERENCE

1. MU 4945-88. *Metodicheskie ukazaniia po opredeleniiu vrednykh veshchestv v svarochnom aerizole (tverdaia faza i gazy)* [MI 4945-88. Methodical instructions for the definition of hazardous substances in welding fumes (solids and gases)]. Moscow, Rarog, 1988. 232 p. (in Russian).
2. RD. 52.04.186-89. *Rukovodstvo po kontroliu zagrizneniia atmosfery* [RD. 52.04.186-89. Leadership of control pollution of atmosphere]. Moscow, Goskomgidromet. SSSR, 1991. 693 p. (in Russian).
3. Korzhova E.N., Stepanova T.V., Lodousamba C., Smagunova A.N. Kontrol' sostava svarochnykh aerizolei [Control of composition of welding fumes]. *Zavodskaiia laboratoria. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Materials diagnostics], 2015, vol. 81, no. 7, pp. 6-18. (in Russian).
4. Amirov Ia.S., Gimaev R.N., Saifullin N.R. *Tekhniko-ekonomicheskie aspekty promyshlennoi ekologii. Zashchita atmosfernogo vozdukh* [Technical and economic aspects of industrial ecology. Protection of atmospheric air] Ufa, UGNTU, 1995. 273 p. (in Russian).
5. Steinhoff G., Haupt O., Dannecker W. Fast determination of trace elements on aerosol-loaded filters by X-ray fluorescence analysis considering the inhomogeneous elemental distribution. *J. Anal. Chem.*, 2000, vol. 366, pp. 174-177.
6. Harper M. A comparison of X-ray fluorescence and wet chemical analysis of air filter samples from a scrap lead smelting operation. *Environ. Monit.*, 2004, vol. 6, pp. 819-826. doi: 10.1039/b405023c.
7. Zdrojewski A., Quickert N., Dubois L. The accurate measurement of cadmium in airborne particulates. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1973, vol. 2, pp. 331.
8. Bandhu H.K., Sanjiv Puri, Garg M.L., Singh B., Shahi J.S., Mehta D., Swietlicki E., Dhawan D.K., Mangal P.C., Nirmal Singh. Elemental composition and sources of air pollution in the city of Chandigarh, India, using EDXRF and PIXE techniques. *Nucl. Instrum Meth. Phys. Res. Sect B.*, 2000, vol. 160, pp 126.
9. Laohaudomchok W., Cavallari J.M., Fang S.C., Lin X., Herrick R.F., Christiani D.C., Weisskopf M.G. Assessment of occupational exposure to manganese and other metals in welding fumes by portable X-ray fluorescence spectrometer. *J. Occup. Environ. Hyg.*, 2010, vol. 7, no. 8, pp. 456-465. doi: 10.1080/15459624.2010.485262.
10. Methods for the determination of hazardous substances. Metals and metalloids in workplace air by X-ray fluorescence spectrometry. Liverpool: Health and Safety Executive, 1998. 32 p.
11. Morley J.C., Clark C.S., Deddens J.A., Ashley K., Roda S. Evaluation of a portable X-ray fluorescence instrument for the determination of lead in workplace air samples. *Appl. Occup. Environ. Hyg.*, 1999, no. 14, pp. 306-316.
12. Korzhova E.N., Smagunova A.N., Karpukova O.M., Kozlov V.A. *Sposob izgotovleniia standartnykh obrastsov atmosferynykh aerizolei, nagruzhenykh na fil'tr* [A procedure for preparing standard reference samples of atmospheric aerosols deposited on the filter]. Patent RF, no. 2324915, 2008 (in Russian).
13. Stepanova T.V., Smagunova A.N., Korzhova E.N. *Vybor poroshka-nositelia analitov dlia prigitovleniia graduirovannykh obrastsov pri rentgenofluorestsentnom analize svarochnykh aerizolei* [Choice of powder-carrier of analytes for preparing calibration samples when analysing welding fumes by X-RAY fluorescence]. *Analitika i kontrol (Analytics and Control)*, 2015, vol. 19, no. 2, pp. 139-145. (in Russian). doi: 10.15826/analitika.2015.19.2.011.
14. Blochin M.A. Shveitser I.G. *Rentgenospectral'nyi spravochnik* [The X-ray directory]. Moscow, Nauka, 1982. 376 p. (in Russian).
15. Smagunova A.N., Kuznetsova O.V., Korzhova E.N., Kozlov V.A. *Sposob opredeleniia attestuemogo sodержaniia komponenta v sinteticheskikh standartnykh obrastzakh sostava aerizolei, nagruzhenykh na fil'tr* [The method for determining the content of a component in the attestation of synthetic standard samples of aerosol loaded on the filter] Patent RF, no. 2265201, 2005 (in Russian).