



LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE



*ANALĪTISKĀ MĒRĪŠANAS CIKLA METODIKAS
PILNVEIDOŠANA GAISA AEROSOLU, VIRSZEMES
ŪDEŅU UN SKUJU ANALĪZĒ*

Promocijas darbs

Agnese Osīte

Zinātniskais vadītājs:
Prof., Dr. ķīm. Arturs Vīksna

RĪGA
2008

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes Analītiskās ķīmijas katedrā no 2003. līdz 2008. gadam ar iepriekš veiktām iestrādnēm.

Darba raksturs: promocijas darbs ķīmijas nozarē analītiskās ķīmijas apakšnozarē

Darba vadītājs: Prof., Dr. ķīm. A. Vīksna

Recenzenti: Prof., Dr. habil. ķīm. M. Kļaviņš
Asoc.prof., Dr. ķīm. M. Drille
Dr. ķīm. V. Bartkevičs

Darba aizstāvēšana paredzēta Latvijas Universitātes Ķīmijas nozares promocijas padomes atklātā sēdē

2008. g. 26. novembrī
Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē
Kr. Valdemāra ielā 48.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes bibliotēkā Kalpaka bulvārī 4.

Apzīmējumi un saīsinājumi

PM₁₀ – aerosolu daļiņas ar diametru mazāku par 10 μm

PM_{2,5} – aerosolu daļiņas ar diametru mazāku par 2,5 μm

PM_{2.5-10} - aerosolu daļiņas ar diametru 2,5 – 10 μm

PM₁- aerosolu daļiņas ar diametru mazāku par 1 μm

PAO – policikliskie aromātiskie ogleņūdeņraži

EC – elementārais ogleklis

OC – organiskais ogleklis

BC – kvēpi

FAAS – liesmas atomu absorbcijas spektrometrija

ETAAS – elektrotermālā atomu absorbcijas spektrometrija

AES – atomu emisijas spektrometrija

ICP-AES – induktīvi saistītās plazmas atomu emisijas spektrometrija

ICP-MS - induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija

XRF – rentgenstaru fluorescence

EDXRF – enerģijas dispersīvā rentgenstaru fluorescence

TXRF – pilnīgās atstarošanas rentgenstaru fluorescence

SP – stripinga potenciometrija

MNR – metodes noteikšanas robeža

PCA – principiālā komponentu analīze

Saturs

Apzīmējumi un saīsinājumi	3
Saturs	4
Ievads	6
1. Literatūras apskats	12
1.1. Aerosolu daļiņas, to procesi atmosfērā	12
1.1.1. Aerosolu daļiņu veidošanās	14
1.1.2. Daļiņu mehāniskās īpašības	16
1.1.3. Daļiņu sedimentācijas mehānisms	17
1.2. Kvēpi	18
1.3. Aerosolu daļiņu ietekme	19
1.4. Analīzes metodoloģija	21
1.4.1. Paraugu ņemšana	22
1.4.1.1. Aerosolu paraugu ņemšana un masas koncentrācijas noteikšana	22
1.4.2. Paraugu sagatavošanas metodes metālisko elementu analīzei	26
1.4.2.1. Skābju mineralizācijas metode	26
1.4.2.2. Mikroviļņu mineralizācija	27
1.4.3. Analīzes metodes	28
1.4.3.1. Rentgenstaru fluorescences metode	29
1.4.3.2. Stripinga potenciometrija	30
1.4.3.3. Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija	32
2. Eksperimentālā daļa	34
2.1. Aparatūra, filtri	34
2.2. Reāģenti	34
2.3. Paraugu ņemšana	35
2.3.1. Gaisa aerosolu daļiņu paraugu ņemšana	35
2.3.2. Aerosolu daļiņu paraugu iegūšana, dedzinot dažādus kurināmos materiālus	36
2.3.3. Aerosolu daļiņu paraugu ņemšana no automobiļu izplūdes gāzēm	46
2.3.4. Ūdens paraugu ņemšana	47
2.3.5. Skuju paraugu ņemšana	47
2.4. Paraugu sagatavošana analīzei	48

2.4.1. Aerosolu daļiņu paraugu sagatavošana analīzei	48
2.4.2. Ūdens paraugu sagatavošana analīzei	50
2.4.3. Skuju paraugu sagatavošana analīzei	51
2.5. Paraugu analīze	51
2.5.1. Aerosolu daļiņu masas koncentrāciju noteikšana	51
2.5.2. Kvēpu masas koncentrāciju noteikšana	52
2.5.3. SP metodes parametru optimizācija Cd ²⁺ , Pb ²⁺ un Cu ²⁺ jonu masas koncentrāciju noteikšanai	54
2.5.4. Metālisko elementu masas koncentrāciju noteikšana gaisa aerosolu daļiņās ar SP metodi	60
2.5.5. Metālisko elementu masas koncentrāciju noteikšana gaisa aerosolu daļiņās ar ICP-MS metodi	62
2.5.6. Metālisko elementu masas koncentrāciju noteikšana aerosolu daļiņās ar EDXRF metodi	63
2.5.7. Metālisko elementu masas koncentrāciju noteikšana Lielā Baltezera un Mazā Baltezera ūdeņos ar SP metodi	64
2.5.8. Metālisko elementu masas koncentrāciju noteikšana priežu skujās ar EDXRF metodi	65
3. Rezultāti un to izvērtējums	67
3.1. Kvēpu masas koncentrāciju noteikšanas metožu savstarpēja salīdzināšana	67
3.2. Aerosolu daļiņu masas koncentrāciju noteikšanas metožu savstarpējā salīdzināšana	72
3.3. SP metodes optimizācijas parametru lietošana Cd ²⁺ , Pb ²⁺ un Cu ²⁺ jonu masas koncentrāciju noteikšanā	78
3.4. Metālisko elementu masas koncentrāciju mērījumi gaisa aerosolu daļiņās ar SP, ICP-MS un EDXRF metodēm	81
3.5. <i>In Vitro</i> dedzināšanas eksperimentu attiecību izvērtējums	86
3.6. Metālisko elementu masas koncentrāciju mērījumi Lielā Baltezera un Mazā Baltezera ūdeņos ar SP metodi	95
3.7. Metālisko elementu masas koncentrāciju mērījumi priežu skujās	96
Secinājumi	103
Literatūras saraksts	105
Publikāciju kopijas	114

IEVADS

Cilvēku darbība ir sasniegusi kritisko robežu attiecībā pret vidi, klimatu un mūsu planētu kopumā. Pēdējā desmitgadē ir apjaustas un aprēķinātas globālās vides izmaiņas un sekas, ko tās radījušas. Seku uzskaitījums būtu garš, jāmin būtiskākās – cilvēku veselības ievērojama pasliktināšanās apgabalos ar palielinātu gaisa piesārņojumu, globālā sasilšana un atdzišana, saldūdens resursu samazināšanās utt. Nedrīkst vides piesārņojuma problēmu, kas ir visas pasaules kopēja problēma, atstāt nerisinātu. Sprotams, ka ilgstošo pāri nodarījumu videi nav iespējams darīt par nebijušu, bet, informējot un izglītojot sabiedrību, jārosina izvēlēties dabai draudzīgu dzīves filozofiju.

Darbā aprakstīto analītisko metožu metodoloģijas izveidē un pilnveidošanā izmantoti vides objekti – gaisa aerosoli, virszemes ūdeņi, bet no augu valsts izvēlētas skuju koku skuju. Visi minētie paraugi vienlīdz pakļauti piesārņotājvielu ietekmei.

Attīstoties modernām mikroanalīzes metodēm, tās uzliek prasības arī citiem paraugu mērīšanas cikla posmiem, it sevišķi paraugu ņemšanai un sagatavošanai. Izvēloties pietiekami daudzveidīgus paraugus analīzei, darbā uzsvērts izvēlēto metožu plašais lietošanas diapazons. Tas, savukārt, ļauj konstatēt un izvērtēt radušās izmaiņas un sadarbībā ar citu nozaru speciālistiem rast konstruktīvu risinājumu vides piesārņojuma problēmu efektīvai kontrolei un to samazināšanai.

Darba aktualitāte

Šajā pētījumā uzmanība vērsta ne tikai uz vienu atsevišķu analīzes metodi, bet tiek harmonizēts viss analīzes mērīšanas cikls. Katrs parauga mērīšanas cikla solis ir būtisks sekmīgas analīzes veikšanā.

Pasaulē vēl joprojām savu aktualitāti nav zaudējuši aerosolu daļiņu PM_{10} un $PM_{2.5-10}$ pētījumi, bet aizvien nopietnāku uzmanību zinātnieki pievērš PM_1 mērīšanas metožu izveidei. Tikai šī pētnieciskā darba ietvaros Rīgā notikusi frakcionēta gaisa aerosolu daļiņu ņemšana, tai skaitā veikta arī smalko daļiņu PM_1 analīze. Rīgas pilsētā un Latvijā kopumā trūkst gaisa monitoringa staciju, attiecīgi trūkst arī rezultātu gaisa piesārņojuma izvērtēšanai. Līdz 2007. gadam Latvijā norisinājās tikai PM_{10} monitorings, bet saskaņā ar Eiropas Parlamenta likumdošanu, iestājoties Eiropas Savienībā, bija jāuzsāk $PM_{2.5}$ kontrole un jāapkopo informācija par to masas koncentrācijām.

Gaisa aerosolu daļiņu piesārņojuma raksturošanā ir svarīgi prast identificēt konkrētu piesārņojuma avota veidu. Tādēļ pētījuma ietvaros ir izveidotas vairākas iekārtas šķidrā un cietā kurināmā dedzināšanai un iegūto cieto daļiņu uztveršanai. Aprobētas radītā piesārņojuma analīzes metodikas. Izmantojot piesārņojuma avotu identificēšanas un modelēšanas metodes, nākotnē būtu iespējams noteikt piesārņotājus vidēs ar dažādu piesārņojuma pakāpi un dažādiem emisiju avotiem. Ņemot vērā enerģētikas krīzi, darbā ir izstrādāta metodika, kā pētīt dažādu kurināmo ietekmi uz gaisa piesārņojumu.

Darba mērķis

Promocijas darba mērķis ir izveidot jaunas metodikas visā analītiskā mērīšanas ciklā dažādu vides objektu pētīšanai ar mikroanalīzes metodēm, parādīt šo metožu lietošanas iespējas mikroaudzumu analīzē. Mērķa sasniegšanai izvirzīti vairāki uzdevumi, kas atspoguļo arī **darba novitāti**.

- Veikta stripinga potenciometrijas optimizācija daudzelementu vienlaicīgai noteikšanai un iegūtie parametru optimālie lielumi turpmāk lietoti gaisa aerosolu un ūdens paraugu analīzēs.
- Pilnveidots gaisa aerosolu daļiņu ņemšanas process, konstruēta laboratorijas iekārta aerosolu daļiņu ņemšanai un veikta tās darbības izvērtēšana, salīdzinot to ar komerciāli pieejamām iekārtām.
- Izveidotas sistēmas šķidrā un cietā kurināmā sadedzināšanai un radušos cieto daļiņu uztveršanai. Izmantojot iegūto aerosolu sastāvu, izvērtēta dažādo kurināmo iespējamā ietekme uz gaisa piesārņojumu.
- Parādīta vienas skujas analīzes lietderība vides indikatora vajadzībām, izmantojot mangānu kā reprezentatīvāko elementu.

Darba praktiskā nozīme

- Izstrādātās analīzes metodes ir lietojamas dažādu vides objektu paraugu ņemšanā, sagatavošanā un analīzē.
- Laboratorijā izveidota lēta aerosolu daļiņu ņemšanas iekārta. Šādas iekārtas var uzstādīt vairākās vietās pilsētā un kontrolēt gaisa piesārņojumu, nosakot cieto daļiņu masas koncentrācijas, melnās ogles masas koncentrācijas, kā arī veikt cieto daļiņu ķīmisko analīzi.
- Izveidotas sistēmas kurināmo materiālu dedzināšanas eksperimentiem laboratorijas apstākļos.

- Sadarbībā ar Rīgas Domes Vides departamentu veikti salīdzinošie mērījumi monitoringa stacijā (K. Valdemārā ielā) un LU paraugu ņemšanas vietās. Iegūtie rezultāti prezentēti Eiropas Savienības PM₁₀ programmas „KAPA GS (Klagenfurt's Anti – PM₁₀ Action Program with Graz and South Tyrol)” ietvaros rīkotajā starptautiskajā konferencē.
- LU jau vairākus gadus ir iesaistījusies ACCENT (Atmospheric Composition Change The European Network Of Excellence) projektā, sniedzot informāciju par aerosolu daļiņu piesārņojuma līmeni Rīgā.

Promocijas darba rezultātu aprobācija

Pētījuma rezultāti ir publicēti 3 zinātniskos žurnālos un 3 izdevumos:

1. Osite A., Steinberga I., Kleperis J., Viksna A. Analysis of PM₁₀ monitoring results in Riga in connection with origination sources. *In proceedings: 14th Symposium “Transport and Air Pollution”*, Graz, Austria, June 1-3, 2005, 353-359.
2. Viksna A., Osite A., Standzenieks P. Analysis of manganese in single pine needle. *In proceedings: 23th Workshop “Macro and Trace Elements”*, Jena, Germany, September 27, 2006, 134-139.
3. Osite A., Viksna A., Pastare S., Nulle S., Balcerbule Z. Annual and seasonal variations of some heavy metals in the lakes Mazais and Lielais Baltezers. *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 2006, **2**, 183-188.
4. Osite A., Viksna A., Katkevich J. PM₁₀, PM_{2.5} and black carbon mass concentration measurements in Riga. *In proceedings: 6th International conference “Urban Air Quality”*, Aerosols, **2**, Limasol, Cyprus, March 27-29, 2007, 59-62.
5. Osite A., Viksna A., Katkevich J. Particulate matter and some heavy metal concentration measurements in Riga. *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 2008, **3**, 263-273.
6. Osite A., Viksna A., Katkevich J., Laursen J., Pind N. Characterization of aerosol particles generated from *in vitro* fuel burning experiments. *Pieņemts publicēšanai Latvijas Ķīmijas Žurnālā*.

Pētījuma rezultāti prezentēti vairākās starptautiskās konferencēs un publicētas 18 konferenču tēzes:

1. Osite A., Viksna A., Nulle S., Selin Lindgren E., Jacobsson J. Reflectometric determination of black carbon in Riga. *International conference "EcoBalt-2001"*, Riga September 14, 2001, 55.

2. Osite A., Viksna A., Katkevich J., Balcerbule Z. Determination of black carbon by two reflectometric methods. *International conference "EcoBalt-2002"*, Riga, June 7-8, 2002, 88.

3. Osite A., Viksna A., Katkevich J., Nulle S., Balcerbule Z. Black carbon measurements in Riga city. *Young Chemist forum "Euregionale-2003"*, Dresden, February 28 – March 1, 2003, 163.

4. Osite A., Viksna A., Katkevich J., Nulle S., Balcerbule Z. Determination of black carbon and heavy metals in aerosols. *International conference "EcoBalt-2003"*, Riga, May 15 -16, 2003, 56.

5. Osite A., Viksna A., Katkevich J., Nulle S., Balcerbule Z. Determination of soot and some heavy metals in airborne particles. *The 10th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose*, Riga, June 25-28, 2003, 244.

6. Osite A., Viksna A., Katkevich J., Nulle S., Balcerbule Z. Determination of soot and some heavy metals in airborne particles. *European Congress of Young Chemists "YoungChem 2003"*, Zakopane, Poland, October 22-26, 2003, 89.

7. Osite A., Viksna A., Katkevich J. Quantification of black carbon in airborne particles. *International conference "EcoBalt-2004"*, Riga, May 6-7, 2004, 102.

8. Viksna A., Standzenieks P., Osite A. Analysis of manganese in single pine needle. *International symposium "Analytical Forum 2004"*, Warsaw, Poland, July 4-8, 2004, 218.

9. Osite A., Viksna A., Katkevich J. Optimisation of determination of Cd, Pb and Cu by stripping potentiometry. *European Congress of Young Chemists "YoungChem 2004"*, Jurata, Poland, October 13-17, 2004, 53.

10. Osite A., Viksna A., Katkevich J., Laursen J. Model experiments and analysis of burning products of different heating materials and fuels. *ACCENT-BIAFLUX Workshop 2005 "Trace Gas and Aerosol Flux Measurement Techniques"*, Roskilde, Denmark, April 6-8, 47.

11. Osite A., Viksna A., Katkevich J., Balcerbule Z., Laursen J., Pind N. Reference experiments for the characterization of car exhaust air pollution. *International conference "EcoBalt-2005"*, Riga, May 5-6, 2005, 81.
12. Osite A., Viksna A., Pastare S., Nulle S., Balcerbule Z. The investigation of annual and seasonal variations of some heavy metal ions in the Baltezers aquifers. *Conference for Young Professionals "Innovations in the field of water supply, sanitation and water"*, Bucharest, Romania, June 15-17, 2005, 462-468.
13. Kleperis J., Osite A., Viksna A. Particle monitoring in Riga today and perspectives. *International conference "EcoBalt-2006"*, Riga, May 11-12, 2006, 28.
14. Osite A., Viksna A., Katkevich J. PM₁₀, PM_{2.5} and black carbon mass concentration measurements in Riga. 6th *International conference "Urban Air Quality"*, Limasol, Cyprus, March 27-29, 2007, 186.
15. Danilevics U., Osite A., Viksna A., Katkevich J. Optimisation of process of the potentiometric stripping analysis for determination of lead. *International conference "EcoBalt-2007"*, Riga, May 10-11, 2007, 102.
16. Osite A., Viksna A., Katkevich J., Danilevics U. Particulate matter and black carbon measurements in Riga. 5th *International conference "Instrumental Methods of Analysis Modern Trends and Applications"*, Patras, Greece, October 1-4, 2007, 235.
17. Osite A., Viksna A., Katkevich J., Laursen J., Pind N. Laboratory experiments of Aerosol particles by burning different fuels. *International conference "Earth in Trap? 2008"*, Vihne, Slovakia, April 28-30, 2008, 118.
18. Osite A., Viksna A., Katkevich J., Laursen J., Pind N. Laboratory experiments of Aerosol particles by burning different fuels. *International conference "EcoBalt-2008"*, Riga, May 15-16, 2008, 115.

Par darba rezultātiem ziņots

- Četrās Latvijas Universitātes konferencēs Ķīmijas fakultātes sekcijā laika posmā no 2005. līdz 2008. gadam.
- LIFE – Environment Project „KAPA GS (Klagenfurt’s Anti – PM₁₀ Action Program with Graz and South Tyrol)”, Graz, Austria, 17-18 November, 2005.
- ACCENT T&E Training Workshop for Early Career Scientists on Air Quality and Air Quality Management in Eastern Europe, Birini, Latvia, 1-8 June, 2007.

Darbs veikts ar projekta "Doktorantu un jauno zinātnieku pētniecības atbalsts Latvijas Universitātē" ESS2004/03 finansiālu atbalstu.

Līguma Nr. 2004/0001/VPD1/ESF/PIAA/04/NP/3.2.3.1/0001/0001/0063.

Autore izsaka pateicību prof., Dr. ķīm. Arturam Vīksnam (Latvijas Universitāte, Ķīmijas fakultāte), Dr. ķīm. Jurim Katkevičam (Latvijas Universitāte, Ķīmijas fakultāte), Dr. fiz. Jānim Kleperim (Latvijas Universitāte, Cietvielu Fizikas institūts), prof., Dr. fiz. Jensam Laursenam (Kopenhāģenas Universitāte, Dabas zinātņu fakultāte), prof., Dr. ķīm. Nielsam Pindam (Arhusas Universitāte, Ķīmijas fakultāte) par sadarbību un atbalstu promocijas darba tapšanā.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Aerosolu daļiņas, to procesi atmosfērā

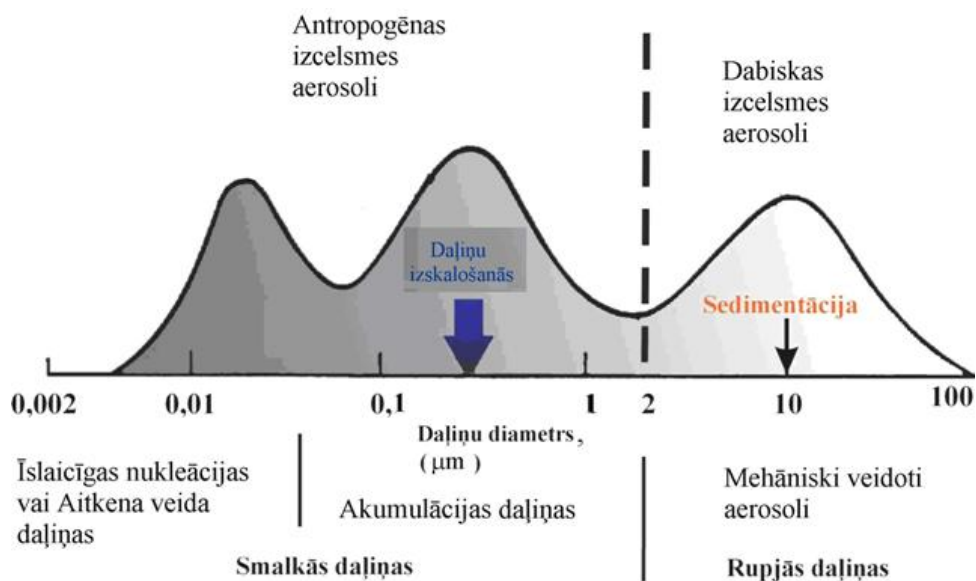
Katrs kubikcentimetrs Zemes atmosfēras gaisa satur līdz pat tūkstošiem cietu vai šķidru suspendētu daļiņu – aerosolu. Tie vienmēr ir bijuši atmosfēras sastāvdaļa. Laika gaitā, strauji palielinoties emisijas avotiem, audzis aerosoli skaits un dramatiski paplašinājusies to mijiedarbība un ietekme. Atmosfēras aerosolu daļiņu galvenās sastāvdaļas ir neorganiskie sāļi, oksīdi, silīciju saturoši minerāli, oglekli saturoši savienojumi un ūdens. Parasti izdala divas galvenās aerosolu daļiņu rašanās avotu grupas – dabiskā un antropogēnā (cilvēka darbības rezultāts). Bet dažkārt lietot korektu sadalījumu ir grūti, piemēram, biomasas degšana un augsnes putekļu emisija var tikt pieskaitīta pie abām grupām. Emitētās daļiņas var būt primārie un sekundārie aerosoli. Primārās aerosolu daļiņas, tai skaitā kvēpi, atmosfērā tiek emitētas tieši. Šajā kategorijā iekļautas arī no Zemes virsmas izkliedētas minerālu putekļu daļiņas, kvēpu daļiņas - no degšanas avotiem, jūras sāls daļiņas un putekšņi, sporas - no bioloģiskiem avotiem. Savukārt, sekundārās daļiņas veidojas gāzveida daļiņu homogēnās nukleācijas rezultātā, vai gāzveida daļiņu kondensēšanās dēļ uz jau esošas daļiņas [1, 2, 3]. Raksturīgi, ka gan primārās, gan sekundārās daļiņas var vienlaikus piedalīties aerosola izveidē.

Aerosolu pārnesei attālumu, migrāciju apkārtnē un to klasifikāciju nosaka daļiņu izmērs, kas ir nozīmīgs fizikālais parametrs. Daļiņu izmēru definē, lietojot diametru, D_p , vai rādiusu R_p . Vairums šķidru, kondensēšanās procesā veidotu daļiņu ir sfēriskas, bet tādas reti ir cietās aerosolu daļiņas. Pēdējām piemīt komplicētāka forma, ko mēdz aprakstīt lietojot ekvivalento diametru, kas ir sfēras diametrs daļiņai, kurai piemīt tāds pats noteikta parametra lielums kā neregulārai daļiņai. Vispopulārākais ekvivalentais diametrs ir aerodinamiskais diametrs, ko definē kā sfēras diametru uz blīvumu (1 g cm^{-3}) daļiņai, kurai sedimentācijas ātrums gaisā ir ekvivalents neregulāras daļiņas sedimentācijas ātrumam. Pazīstami arī Stoksa un optiskais diametrs [4, 5]. Pateicoties straujai aerosolu daļiņu analīžu metožu attīstībai, rupjo ($D_p > 2,5(1)\ \mu\text{m}$) un smalko ($D_p < 2,5(1)\ \mu\text{m}$) daļiņu sadalījuma robežvērtība zinātniskos pētījumos pamazām pārvietojas no vērtības $2,5\ \mu\text{m}$ uz $1\ \mu\text{m}$ (1.1. att.). Rupjās daļiņas diapazonā no $2,5(1) - 10\ \mu\text{m}$ galvenokārt ir mehāniski ģenerētas (putekļi, resuspendētās daļiņas, industriālos procesos radušās daļiņas un jūras sāls).

Smalkās daļiņas iedala:

- nukleācijas veida daļiņas (1 – 20 nm);
- Aitkena veida daļiņas (20 – 100 nm);
- akumulācijas veida daļiņas (100 – 1000 nm).

Nukleācijas veida daļiņas rodas dažādu ķīmisko savienojumu gāzu pārvēršanās procesā par daļiņām, kurām ir samērā īss dzīves laiks atmosfērā. Daļa no tām tiek arī tieši emitētas augsttemperatūru procesos, tai skaitā arī no degvielu dzinējiem. Nukleācijas veida daļiņas galvenokārt sastāv no gaistošiem organiskiem savienojumiem, sulfātiem un tās var saturēt arī metāliskos elementus [6]. Aitkena veida daļiņas tiek tieši emitētas no transportlīdzekļu izplūdes gāzēm, galvenokārt no dīzeļmotoru dzinējiem. Vēl tās veidojas nukleācijas daļiņu augšanas rezultātā, notiekot tālākam kondensācijas procesam. Akumulācijas veida daļiņas veidojas, koagulējoties un kondensējoties mazākām daļiņām, un rūpnieciskās degšanas procesos. Tās tiek resuspendētas no autoceļiem [7, 8]. Uzskata, ka miglas un mākoņu pilieni ir svarīgi faktori akumulācijas daļiņu veidošanās procesā. Akumulācijas veida daļiņām ir ilgāks dzīves laiks atmosfērā (dienas līdz mēneši) nekā rupjajām daļiņām un tām ir tendence būt vienmērīgi izkliedētām lielākā apgabalā. Akumulācijas veida daļiņas sastāv no oglekļa aglomerātiem un uz to virsmas adsorbētiem komponentiem. Oglekli saturošas daļiņas galvenokārt pastāv tieši akumulācijas daļiņu veidā [6, 9].

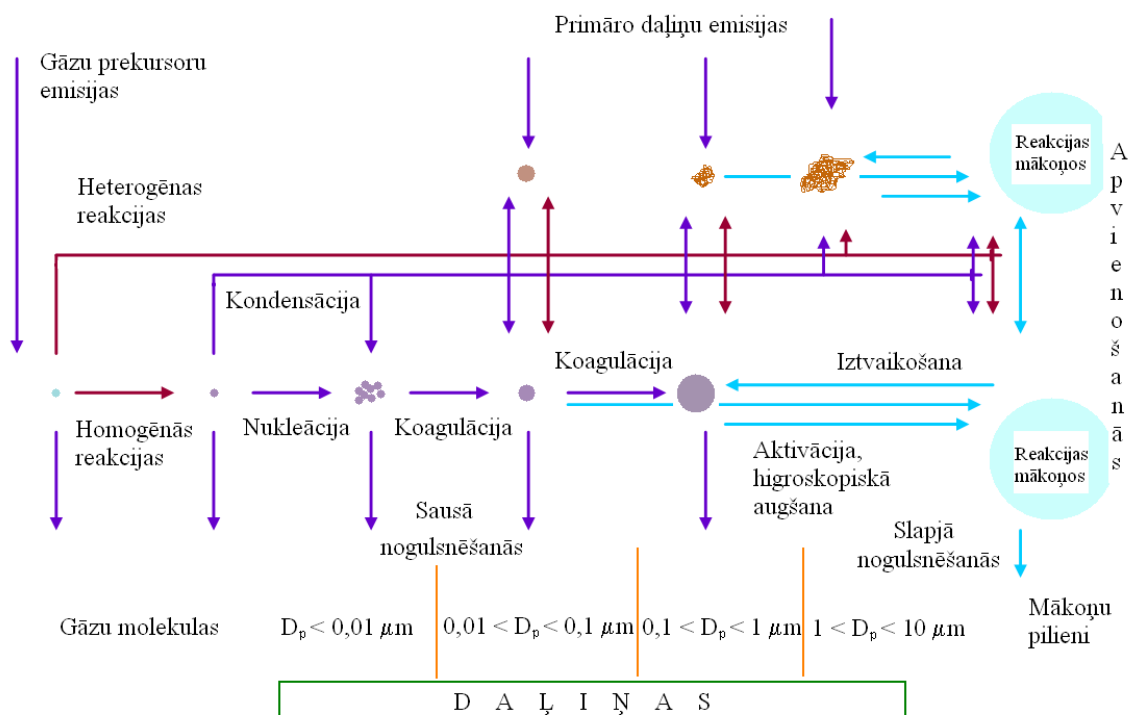


1.1. att. Daļiņu virsmas laukuma shematiskais sadalījums atmosfērā [5]

Aerosolu daļiņas mēdz klasificēt pēc izmēra, ņemot vērā to spēju iekļūt cilvēku elpošanas traktā un tur nogulsneties. Daļiņas, kuras var tikt ieelpotas caur degunu un muti parastos apstākļos, pieder pie daļiņu frakcijas (*inhalable fraction, angļu val.*) ar lielu daļiņu izmēru diapazonu. Pie nākamās frakcijas (*thoracic fraction, angļu val.*), kas spēj sasniegt krūšu kurvi, pieder tā saucamās aerosolu daļiņas PM₁₀ (PM – particulate matter, angļu val.), kuru diametrs mazāks par 10 μm. Aerosolu daļiņu apzīmējums PM_{2,5}, kuru diametrs mazāks par 2,5 μm, ir attiecināms uz daļiņu frakciju (*respirable fraction, angļu val.*), kas spēj nokļūt pat līdz plaušu alveolām un tur nogulsnetas [6].

1.1.1. Aerosolu daļiņu veidošanās

Nozīmīga daļa no kopējā atmosfēras aerosolu daļiņu skaita sākotnēji veidojas gāzes fāzes nukleācijas rezultātā (1.2. att.). Nukleācijas procesa mehānisma izskaidrošanai pievērsta liela uzmanība, jo tikko veidojušās daļiņas tieši ietekmē aerosolu skaitlisko koncentrāciju un izmēru sadalījumu. Sērskābes un ūdens binārā nukleācija un trīskāršā sērskābes, ūdens un amonjaka, un jonu izraisītā nukleācija tiek uzskatīta par svarīgākajiem aerosolu nukleācijas procesiem atmosfērā. Tīrai sērskābei, piemēram, atmosfēras temperatūrā ir zems tvaika spiediens, kas vēl samazinās ūdens klātienē lielās sajaukšanās entalpijas dēļ, kas atbrīvojas, sajaucoties divām vielām. Sērskābes veidošanās procesam no sēra dioksīda gāzes fāzē seko skābes un ūdens kondensēšanās. Sērskābes gāzveida molekulas var izveidot klāsteri ar citām molekulām, ja tās nesaduras ar jau esošu daļiņu, uz kuras virsmas kondensēties pirms notiek saskare ar citu sērskābes un ūdens molekulu. Ja šie klāsteri turpina augt un pārsniedz nukleācijas sliksni, tad binārās homogēnās nukleācijas rezultātā ir radušās jaunas termodinamiski stabilas aerosolu daļiņas. Interesanti, ka no simtiem dažādo savienojumu mikroaudzumos, tikai daži spēj veidot jaunas daļiņas. Sērskābe savienojumā ar ūdens tvaiku un amonjaku, joda oksīdi un dažas organiskas vielas, piemēram, seskviterpēnu oksidēšanās produkti ir gandrīz vienīgie ievērojama daudzuma jaunu aerosolu daļiņu veidotāji [2, 8, 10].



1.2. att. Atmosfēras daļiņu veidošanās mehānisms [3]

Laboratoriju pētījumi rāda, ka arī gaistošo organisko savienojumu oksidēšanās noved pie jaunu daļiņu veidošanās nukleācijas ceļā [3]. Jāatzīmē, ka nukleācija ap joniem, kas definēta kā heterogēnā nukleācija (vielas kondensēšanās uz citas vielas virsmas, jeb daļiņas virsmas slapināšanās ūdens kondensēšanās rezultātā) ir enerģētiski izdevīgāka par homogēno nukleāciju [11].

Kondensācija un koagulācija ir svarīgi etapi daudzkomponentu aerosolu daļiņu tālākajā attīstības procesā. Vidēji gaistošām vielām un daudzām organiskām vielām sadaloties starp gāzes fāzi un aerosola fāzi, kondensācija norisinās, līdzsvaram nobīdoties uz aerosola daļiņas pusi. Uz nešķīstošo nukleācijas daļiņu virsmas, pretēji šķīstošām nukleācijas daļiņām, kondensācijas un augšanas procesi norisinās pasīvi. Koagulācija norisinās, aerosolu daļiņām savstarpēji savienojoties vai pieķeroties kādai virsmai. Tā rezultātā aerosolu vidējais izmērs palielinās, bet aerosolu skaita koncentrācija samazinās laikā. Ķīmiskās sajaukšanās veids individuālajās daļiņās ietekmē gan daļiņu optiskās, gan higroskopiskās īpašības. Ir iespējama daļiņu iekšējā sajaukšanās (dažādi komponenti sajaukti vienā daļiņā) un ārējā sajaukšanās (dažādi komponenti ir nesajauktu daļiņu veidā). Vienīgi nukleācija un primārā daļiņu emisija

veido aerosolus, kas ir ārējās sajaukšanās rezultāts [12]. Aerosolu aktivēšanās līdz mākoņu pilieniem, kuru ķīmisko sastāvu lielā mērā nosaka daļiņas izcelsme, ir sarežģīts un šobrīd daudz pētīts daļiņu attīstības process [8]. Par spīti zinātnieku pūlēm, jautājumi par daļiņas nukleācijas un augšanas procesā iesaistītām vielām, kritisko klāsteru izmēru un sastāvu nav pagaidām pilnībā atrisināti.

1.1.2. Daļiņu mehāniskās īpašības

Daļiņas Reinolda skaitlis (Re) ir svarīgs lielums aerosolu daļiņu mehānisko īpašību raksturošanai vienmērīgā kustībā. Reinolda skaitlis raksturo plūsmu ap aerosola daļiņu, ja tā vērtība $Re < 1$, tad plūsma ir lamināra, ja $Re > 1$ – plūsma ir turbulenta. Vienādi daļiņu Reinolda skaitļi norāda uz viena modeļa plūsmas līnijām dažādu izmēru un dažādās gāzēs esošu daļiņu tuvumā. Parasti šāda kustība ir divu spēku mijiedarbības rezultāts – gravitācijas spēks kā ārējais spēks un gāzes pārvēršanās par daļiņu kustības pretestība. Sedimentācija ir svarīga rupjām daļiņām, kas lielākas par $10\ \mu\text{m}$. Rupjo daļiņu ātrās sedimentācijas dēļ, daļiņas parasti sastopamas tikai to emisijas avotu tuvumā [13].

Noderīgs lielums kompleksā daļiņu analīzē ir relaksācijas laiks (τ). Šis lielums raksturo laiku, kāds ir nepieciešams daļiņas kustības ātruma noregulēšanai jaunos apstākļos vai iedarbojoties jauniem spēkiem. Relaksācijas laiks ir proporcionāls diametram, kāpinātam kvadrātā, un apgriezti proporcionāls gāzveida vides viskozitātei. Tā, savukārt, izskaidro rupjo daļiņu ilgo relaksācijas laiku [14, 15]. Daļiņas pakāpeniski pielāgojas vides gāzu plūsmas trajektorijai, līdz daļiņas sasniedz tādu pašu ātrumu kā gāzu plūsmai. Daļiņas veiktā distance attiecībā pret gāzes vidi, pirms tā iespiežas plūsmā, tiek saukta par daļiņas apstāšanās distanci, s [14]. Daļiņu apstāšanās ceļš (s_x) ir saistīts ar relaksācijas laiku (τ) un sākotnējo daļiņas ātrumu (v_{x0}) attiecībā pret gāzi.

$$s_x = v_{x0}\tau \quad (1)$$

Daļiņu apstāšanās distance ir nozīmīga, ja ņem vērā, kā daļiņas uzvedas kustīgā, virzienus mainošā gaisā. No vienādojuma (1) ir redzams, ka pie vienāda sākotnējā ātruma lielākām daļiņām būs garāks apstāšanās ceļš. Tas ir īpaši būtiski aerosolu daļiņām brīdī, kad kustīgā gaisa virziens mainās. Šāda virziena maiņa daļiņas apstāšanās ceļā ir noteicošā, vai daļiņa paliks gaisā vai nē. Gan gaisa kustības ātrums, gan daļiņas

izmērs ietekmē daļiņas iespējamo sekošanu gaisa kustībai. Lieli daļiņu izmēri un liels gaisa plūsmas ātrums ir šķērslis daļiņu sekošanai mainīgai gaisa kustībai.

1.1.3. Daļiņu sedimentācijas mehānisms

Atmosfērā emitētās aerosolu daļiņas galarezultātā nogulsņējās uz kādas virsmas, piemēram, ēkām, ūdens, augsnes un augu virsmām, kā arī cilvēku elpošanas sistēmās. Lai gan koagulācija un iztvaikošana ietekmē daļiņu pārvietošanos, divi galvenie mehānismi, ar kuriem daļiņas tiek aizvāktas no atmosfēras, ir slapjā un sausā nogulsņēšanās. Slapjās nogulsņēšanās mehānisms ir tāds, ka daļiņa, pirms nogulsņējas ar nokrišņiem, vispirms tiek absorbēta pilienā. Savukārt, sausā nogulsņēšanās ir nogulsņēšanās, kas nav saistīta ar nokrišņiem.

Pieci veidi, kādos daļiņa var tikt nogulsnēta uz virsmas, ir gravitācija, sedimentācija, inerciāla sadursme, aizturēšana aiz šķēršļa, difūzija un elektrostātiskā pievilkšanās [16]. Pirmie četri veidi ir aprakstīti turpmāk, izņemot elektrostātisko pievilkšanos, ko parasti neņem vērā, ja vien daļiņas vai virsma, uz kuras tās nogulsņējas, ir bijušas lādētas.

Gravitācijas sedimentācija ir process, kura rezultātā daļiņa nonāk uz virsmas gravitācijas spēka ietekmē. Kā minēts, šis process ir svarīgs lielām daļiņām, jo sedimentācijas ātrums atkarīgs no daļiņas masas. *Inerciālā sadursme* parādās tiklīdz, daļiņa pamet plūsmu, nespējama sekot ātrai gaisa plūsmas maiņai, un saskaras ar virsmu. *Aizturēšana aiz šķēršļa* izpaužas brīdī, kad daļiņa, sekojot plūsmai ap šķērslī, kura izmērs ir lielāks nekā daļiņas virsma, saskaras ar šķērslī. *Difūzijas procesā* daļiņas Brauna difūzijas dēļ nogulsņējas uz virsmas pēc saskaršanās ar to. Tā kā Brauna difūzija samazinās līdz ar daļiņu izmēru palielināšanos, nogulsņēšanās difūzijas rezultātā galvenokārt nozīmīga gāzēm un ultrasmalkām daļiņām [16]. Difūzija ir svarīgs daļiņu aizvākšanas mehānisms nukleācijas veida daļiņām, bet pārējie iepriekš minētie daļiņu nogulsņēšanās veidi ir būtiski mehānismi rupjajām daļiņām. Akumulācijas veida daļiņām aizvākšanas mehānismi ir vismazāk iedarbīgi (tai skaitā maziedarbīga ir slapjā nogulsņēšanās) un notiek daļiņu uzkrāšanās [17].

1.2. Kvēpi

Kvēpi jeb melnā ogle (*black carbon, angļu val.*) ir viena no primāro aerosolu daļiņu pamatsastāvdaļām, kas rodas degšanas procesā. Melno ogli definē kā oglekli saturošu materiālu ar intensīvi melnu (tumšu) krāsu, kas absorbē redzamo gaismu. Melnā ogle dod lielāko ieguldījumu atmosfēras smalko, cieto daļiņu sastāvā un gandrīz vienīgā ir atbildīga par Saules starojuma īso viļņu absorbciju [18, 19, 20]. Sākotnēji degšanas procesos lielās koncentrācijās rodas 5 - 20 nm smalkas daļiņas. Tās ātri koagulē, veidojot lielākus agregātus, kas tvaika kondensēšanās kapilāro spēku ietekmē var sairt līdz dažu desmitu nanometru lielām, blīvākām struktūrām [3]. Ogleklim piemīt spēja veidot stabilas saites ar ūdeņradi un citiem oglekļa atomiem. Tas ir galvenais cietu, oglekli saturošu daļiņu veidošanās iemesls pat augsttemperatūras procesos. Pie pēdējiem pieder arī nepilnīgā sadegšana, kuras rezultātā parasti veidojas kvēpi [20]. Ir zināmi vairāki kvēpu veidošanās mehānismi.

- *Molekulārās pirmdaļiņas (prekursori)*. Policikliskie aromātiskie ogļūdeņraži (PAO) lielā daudzumā rodas nepilnīgas sadegšanas rezultātā un, domājams, ir kvēpu veidošanās pamatā. PAO veidošanos var skaidrot ar citu savienojumu, kas veidojas degvielas pirolīzē, pievienošanas, piemēram, acetilēns (C_2H_2),. Sākot ar mazāko aromātisko molekulu – benzolu, visas lielākas PAO molekulas secīgi veidojas, pievienojoties acetilēnam, kam seko aromātiskā gredzena saslēgšanās. Cits PAO augšanas veids ietver sevī divu mazāku PAO koagulāciju vai citas aromātiskas molekulas pievienošanu.

- *Nukleācija*. Tā kā policiklisko aromātisko ogļūdeņražu visi atomi un ķīmiskās saites ir izvietoti vienā plaknē, tad to plaknes augšanu nevar uzskatīt par trīsdimensionālo daļiņu veidošanos. Divu lielu PAO nukleācijas rezultātā veidojas dimēri.

- *Virsmas augšana un koagulācija*. Veidošanās procesā esošās kvēpu daļiņas var augt, pievienojot gāzes fāzes molekulas (acetilēnu vai maza izmēra PAO). Mazāku daļiņu koagulācija, veidojot lielākas, ievērojami palielina daļiņas masu, bet samazina daļiņu skaitlisko koncentrāciju.

- *Grafitizācija*. Poliaromātiskie savienojumi karsēšanas procesā pakļauti vairākām izmaiņām. Šie procesi pakāpeniski pārvērš amorfos kvēpus grafīta materiālā, kas ir

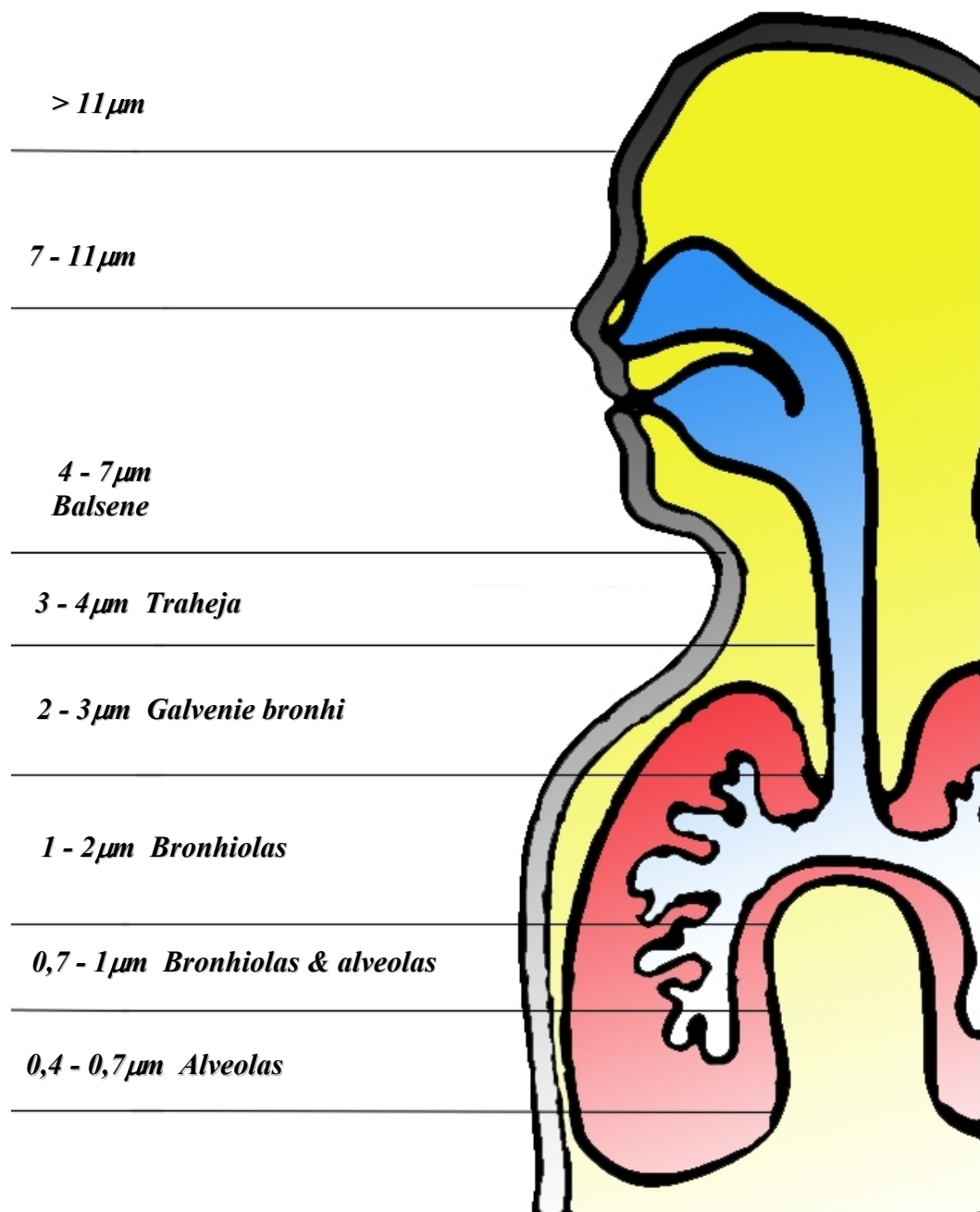
termodinamiski stabilākā oglekļa modifikācija. Grafitizācijas rezultātā daļiņas kļūst blīvākas.

- *Oksidācija.* Visas laminārā liesmā veidotās daļiņas tiek oksidētas par CO₂ un H₂O. Pilnīgs oksidēšanās process samazina daļiņu izmērus un beigās arī daļiņu koncentrāciju līdz pat nullei [21]. Uzskata, ka kvēpus veido elementārā (EC) un organiskā oglekļa (OC) frakcijas. Raksturīgi, ka EC rodas tieši degšanas procesā, savukārt, OC rodas gan tiešas emisijas rezultātā, gan gaistošu organisko savienojumu gāzveida pārvēršanās par daļiņām procesa rezultātā [22, 23]. Lielākā daļa EC sastāv no polimerizēta organiskā oglekļa, ūdeņraža un skābekļa nelielās koncentrācijās. Turpretī OC sastāvā var ietilpt skābeklis, ūdeņradis un slāpeklis lielākās koncentrācijās [24].

1.3. Aerosolu daļiņu ietekme

Cietās, oglekli saturošās aerosolu daļiņas tieši ietekmē Zemes starojuma siltuma bilanci - Saules starojuma izkliede un absorbcija [25, 26]. Dažas oglekli saturošās daļiņas absorbē gan Saules, gan infrasarkano starojumu, kas rada atmosfēras sasilšanas efektu. Pretēja darbība vērojama, smalkajām daļiņām izkļiedējot starojumu, tādējādi veicinot planētas virsmas atdzišanu [27]. Smalkajām oglekli saturošajām daļiņām ir arī netieša ietekme uz starojuma budžetu, tām darbojoties kā mākoņu kondensācijas kodoliem. Daļiņas kļūst aktivētas, lai veidotu miglas vai mākoņu pilienus piesātinātā ūdens tvaikā [17]. Smalkie mākoņu pilieni izraisa ūdeni saturošā aerosola kopējās virsmas palielināšanos, tādējādi palielinot mākoņu atstarošanas un uzturēšanās laiku atmosfērā [27]. Šī netiešā ietekme noved pie planētas virsmas papildus atdzišanas. Tāpat ir kļuvis zināms, ka oglekli saturošās daļiņas, tai skaitā kvēpi, katalizē daudzas atmosfērā notiekošās reakcijas un absorbē uz savas virsmas citas piesārņotājvielas [24, 28, 29].

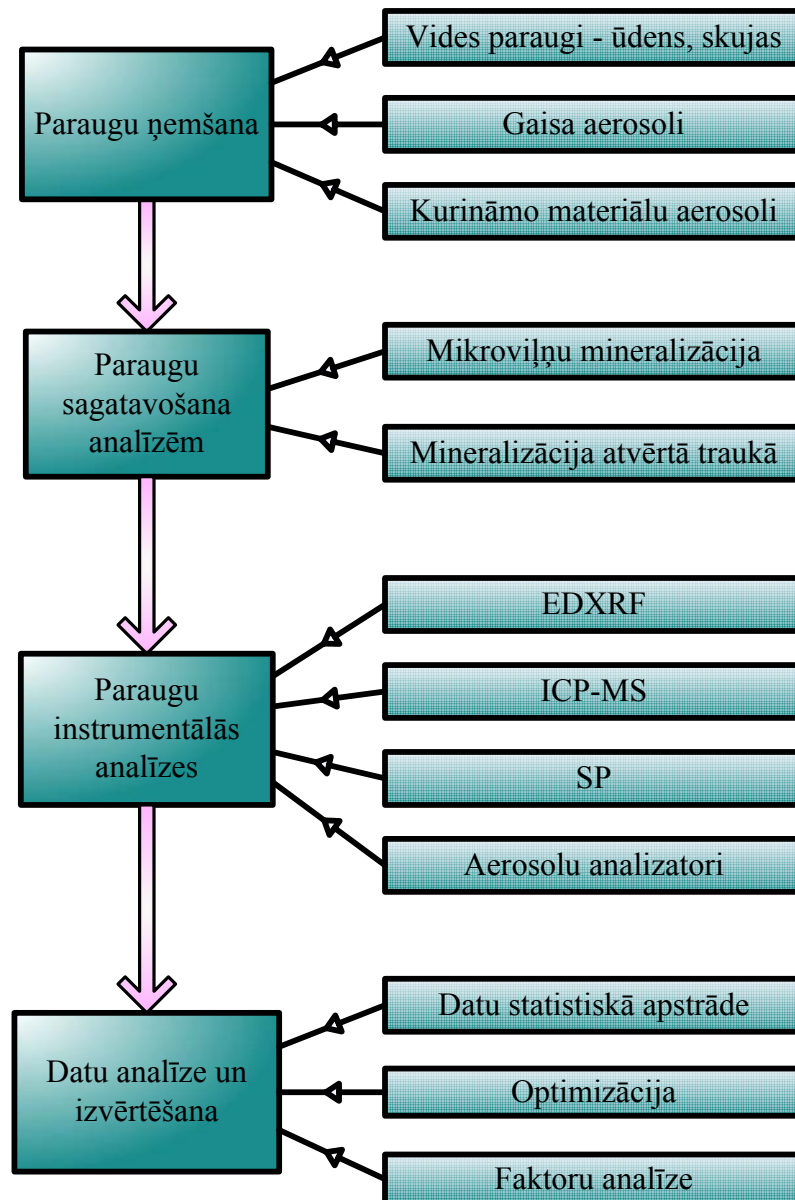
Otra būtiskākā sistēma, ko ietekmē atmosfērā esošās aerosolu daļiņas, ir cilvēka organisms. Epidemioloģiskajos pētījumos ir dokumentēta aerosolu daļiņu negatīvā ietekme uz organismu, kas izraisa sirds un asinsvadu slimības, dažādas elpošanas slimības, alerģiju u.c. saslimšanas [26, 30, 31, 32]. Cieto daļiņu kompleksā un sarežģītā ietekme ir plaši aprakstīta literatūrā. Kaut gan tā zinātniekiem nav pilnībā skaidra, tomēr daudzos pētījumos pierādīts, ka negatīvākā ietekme piemīt tieši smalkajām aerosolu daļiņām (< 2,5 μm), jo tās, kā redzams 1.3. attēlā, cilvēka elpošanas sistēmā iekļūst visdziļāk [33, 34].



1.3.att. Ieelpoto aerosolu iekļūšana cilvēka elpošanas sistēmā atkarībā no daļiņu izmēra [35]

1.4. Analīzes metodoloģija

Veicot dažādu objektu analīzi, ir būtiski izstrādāt analīzes metodoloģiju jeb izveidot piemērotu parauga analīzes shēmu (1.4. att.), kas ietver vairākus svarīgus posmus – parauga ņemšana, uzglabāšana (transportēšana), parauga sagatavošana, instrumentālā analīze, datu apstrāde.



1.4. att. Analīzes metodoloģijas cikla shēma

Katrs analīzes metodoloģijas posms ir vienlīdz svarīgs kvalitatīvu un kvantitatīvu rezultātu nodrošināšanā un kontrolē. Atkarībā no uzstādītā mērķa, zinātniekam jāizdara izvēle par reprezentatīva parauga ņemšanu, jānodrošina atbilstoši apstākļi parauga

uzglabāšanai, transportēšanai, jāizvēlas piemērotākā parauga sagatavošanas un analīzes metode.

1.4.1. Paraugu ņemšana

Svarīgi pirms paraugu ņemšanas uzstādīt un izvērtēt analīzes mērķi. Lai iegūtu informāciju par objektu kopumā, būtiski ir pareizi paņemt reprezentatīvu vidējo paraugu. Tā, piemēram, veicot ūdens krātuves ūdens analīzi, paraugi jāņem noteiktā dziļumā un attālumā no krasta, lai tie raksturotu visas krātuves ūdens sastāvu. Taču bieži vien būtiskāka ir tieši individuāla objekta analīze. Skuju homogenizēšana vidējā parauga iegūšanai, atšķirībā no individuālas skuju analīzes nesniedz informāciju par elementu sadalījumu skuju dažādos posmos. Gaisa aerosolu paraugi, līdzīgi kā ūdens paraugi, parasti raksturo attiecīgo apgabalu kopumā. Aerosolu daļiņu paraugi atšķirībā no ūdens un skuju paraugiem tika ņemti ar speciālām iekārtām. Darbā izmantotās iekārtas turpmāk ir aprakstītas sīkāk 1.4.1.1. apakšnodaļā. Svarīgākie parametri aerosolu daļiņu ņemšanā ir iekārtas novietošanas vieta un augstums, ilgums un piemērotas paraugu ņemšanas iekārtas izvēle.

1.4.1.1. Aerosolu paraugu ņemšana un masas koncentrāciju noteikšana

Daļiņu ņemšanas iekārtas parasti sastāv no ieplūdes caurules, kas ievāc noteikta izmēra aerosolu frakcijas, kā arī no transportēšanas sistēmas, kas daļiņas pārvieto līdz mērinstrumentiem vai kolektoriem. Ja iekārtā ir iebūvēti mērinstrumenti, iespējama tūlītēja aerosola ņemšana un analīze. Bet, ja iekārta ir paredzēta tikai daļiņu ņemšanai, tad tiek veikta aerosolu daļiņu uzkrāšana uz piemērota filtra. Tikai turpmākā daļiņu analīze laboratorijā sniedz informāciju par uzkrāto daļiņu kvantitatīvo un kvalitatīvo sastāvu. Šajā darbā izmantotas abu veidu daļiņu ņemšanas ierīces.

Ierīces, kuru mehānisma pamatā ir daļiņu inerces, parasti lietotas kā aerosolu daļiņu iepriekšējie atdalītāji:

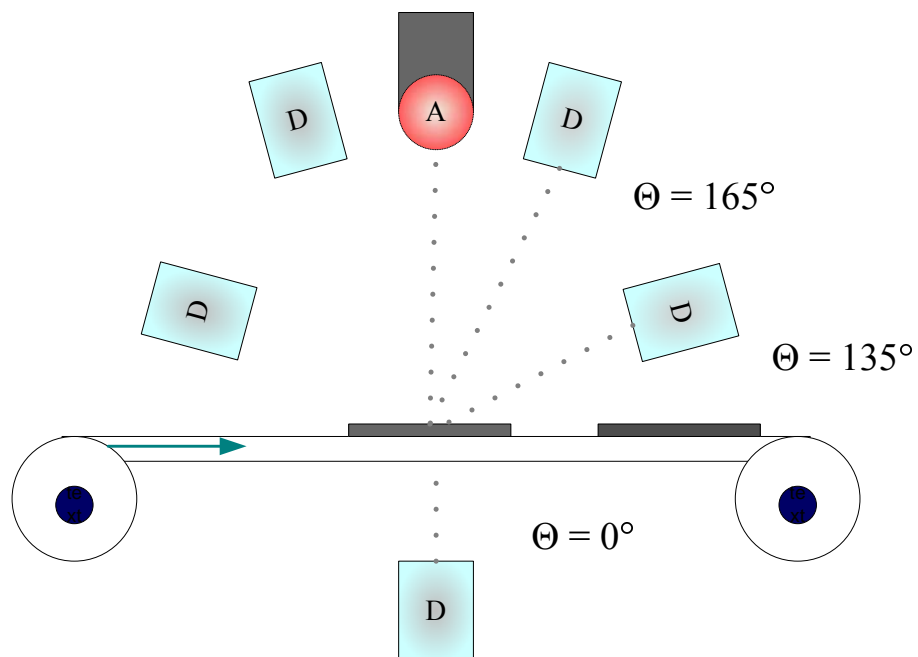
- divpakāpju impaktori – sadala aerosolu daļiņas divās frakcijās;
- kaskādes, jeb daudzpakāpju impaktori – lietojami daļiņu izmēra smalkāka sadalījuma iegūšanai;

- cikloni – atdala vienu noteikta izmēra aerosolu daļiņu frakciju.

Izmantotais dihotomais impaktors sadala ienākošās aerosolu daļiņas divās frakcijās – smalkajā ($< 2.5 \mu\text{m}$) un rupjajā ($2,5 - 10 \mu\text{m}$) frakcijā uz atsevišķiem filtriem. Aerosolu daļiņas tiek sūktas caur ieplūdes atveri un paātrināta to plūsma caur impaktora sprauslu. Pēc sprauslas šķērsošanas, gaisa plūsma tiek sadalīta divās plūsmās ar dažādiem plūsmas ātrumiem. Rupjās daļiņas ar plūsmas ātrumu $1,67 \text{ L min}^{-1}$ tiek savāktas uz viena no filtriem. Savukārt, smalkās daļiņas, to mazās inerces dēļ, spēj sekot gaisa plūsmas virzienam, un tās ar plūsmu tiek novirzītas no sprauslas ass un deponētas uz otra filtra (gaisa plūsmas ātrums apmēram 15 L min^{-1} [36, 37]).

Kaskādes impaktora izmantošana dotu plašāku informāciju par daļiņu izmēru sadalījumu, taču atsevišķo frakciju ievāktās masas ir tik mazas, ka sagādā grūtības to turpmākā analīze. Ja aerosolu daļiņu ņemšana veikta ar iekārtu, kas veic tikai daļiņu ņemšanas funkciju, aerosolu masas koncentrāciju nosaka gravimetriski. Lai gan gravimetrija ir laikietilpīga metode, tomēr ar to iespējams sasniegt labu analītisko precizitāti – līdz pat $0,04 \mu\text{g m}^{-3}$, ja parauga ņemšana un mērīšana veikta korekti. [38]. Pasaulē plaši lietotas arī automatizētas daļiņu ņemšanas un masas koncentrāciju noteikšanas metodes – beta starojuma mērītāji, pjezoelektrisko kristālu un svārstību elementu instrumenti. Beta starojuma mērītāji nosaka radioaktīvā avota beta daļiņu intensitātes samazinājumu, izejot cauri uz filtra uzkrātajām daļiņām un šīs metodes rezultāti uzrāda labu sakritību ar gravimetrijas metodi. Tādēļ beta mērītājus plaši lieto gaisa monitoringa stacijās. Pjezoelektrisko kristālu mērītāji nosaka aerosolu masas, mērot kristālu rezonējošo vibrāciju biežumu, ko izraisa aerosolu daļiņas nogulsņējoties. Parasti šo metodi lieto, nosakot 1 ng līdz dažu desmitu ng paraugu masas. Nelinearitātes sakarībā starp frekvenču biežumu un masas izmaiņu, nosakot $5 - 10 \mu\text{g}$ paraugus, un lielā jutība pret temperatūras, mitruma izmaiņām, uzskatāmi par samērā būtiskiem trūkumiem, lai šo metodi plaši lietotu gaisa monitoringā. Svārstību elementu instrumentu daļiņu masas noteikšanas pamatā ir elementu svārstību frekvences samazināšanās, uzkrājoties daļiņām uz filtra. Lai arī mērīšanu ietekmē temperatūras fluktuācijas, ierīce nodrošina ļoti augstu jutību daļiņu masas mērījumos [39]. Daudzās aerosolu daļiņu un kvēpu (melnās ogles) masas koncentrāciju mērījumu iekārtās lietoti daļiņu optisko īpašību pamatprincipi. Melnās ogles paraugu ņemšanai un analīzei izmantots melnās ogles mērītājs. Melnās ogles noteikšanas pamatprincips šajā metodē balstās uz gaismas atstarošanas pie noteikta izkliedes leņķa un caurgājušās gaismas

principu kombināciju, ievērojot arī kombinēto izkliedi. 1.5. attēlā parādīta optiskās ierīces darbības principiālā shēma, kas nodrošina vienlaicīgu atstarotās un caurgājušās gaismas mērīšanu. Zinātnieki savā pētījumā pierādījuši, ka atstarotajam un caurgājušajam starojumam ir dažāda informācija par absorbēto aerosolu [40].



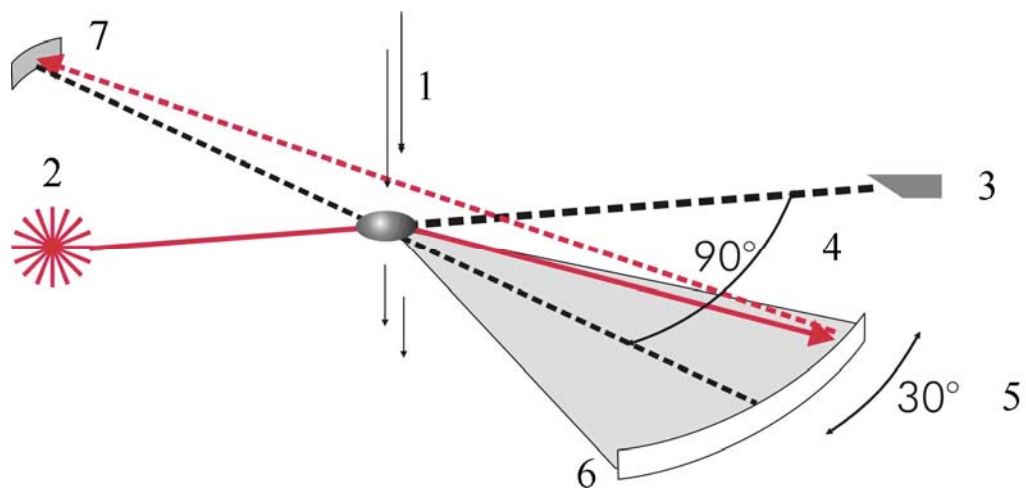
1.5. att. Melnās ogles mērīšanas princips aparātā Carusso MAAP5012 [41]

Apzīmējumi: A-gaismas avots, D-detektors.

1.5. attēlā redzamais aparāta mērīšanas princips ir citādāks, kā tas ir standartmetodēs, kad lieto tikai caurgājušo gaismu (atelometra princips) vai tikai atstaroto gaismu (reflektometra princips). Mērot atstaroto gaismu 165°, tiek noteikta melnā ogle, bet 135° tiek veikta korekcija, ņemot vērā citu daļiņu ietekmi. Saskaņā ar datu analīzes algoritmu, svarīgākie parametri ir aerosola optiskais dziļums un atsevišķās izkliedes intensitātes.

Kvēpu masas koncentrācijas noteikšanai iepriekš ņemtām aerosolu daļiņām tika lietoti divi reflektometri, kuru darbības pamatā ir atstarotās gaismas mērīšana. Izmantojot sakarības starp atstaroto gaismu un analītisko signālu, ir iespējams aprēķināt kvēpu masas koncentrācijas. Kā trūkumu jāatzīst, ka, dažkārt, strādājot ar šādām ērti lietojamām iekārtām, jāveic pārāk sarežģīti matemātiskie aprēķini, kas ievērojami pildzina datu apstrādi. Pēdējā laikā populāri kļuvuši dažādi lāzera aerosolu

spektrometri, ar kuriem iespējams noteikt daļiņu masas koncentrāciju un izmērus. Tomēr jāatzīmē, ka literatūrā sastopamie rezultāti, lietojot šos spektrometrus un citas iekārtas, nav uzrādījuši labu sakritību [42]. Daļiņas gaismas izkliedes intensitātes noteikšana ar lāzera aerosolu daļiņu izmēra spektrometru ir optiskā metode, lai noteiktu daļiņu izmēru sadalījumu plašā diapazonā. Šīs metodes pamatprincips ir balstīts uz lāzera ierosinātā starojuma izkliedētās gaismas mērījumiem atkarībā no aerosolu daļiņu diametra. Noteikšanas laikā aerosols plūst caur definētu mērīšanas tilpumu. Daļiņu izkliedētās gaismas signāli tiek koncentrēti 90° leņķī izvietotā spogulī un pārsūtīti uz saņēmējdiodi, pārvēršot signālu impulsos. Atkarībā no izkliedētās gaismas raksturlieluma, tie tiek sadalīti noteiktos daļiņu kanālos, ko fiksē impulsu analizators (1.6. att.). Izmantojot šo metodi, vienlaicīgi ir iespējams iegūt informāciju par daļiņu izmēru sadalījumu un mērāmo daļiņu skaitlisko koncentrāciju. Diemžēl pētījumos pārliecinājāties, ka daži no pašreiz plašāk pieejamajiem komerciālajiem spektrometriem galvenokārt piemēroti aerosola daļiņu sadalījuma noteikšanai, nevis kā daļiņu skaitītāji precīziem daļiņu koncentrāciju mērījumiem. Tie neanalizē visu aerosola plūsmu, bet tikai nelielu tā daļu un tā kā mērīšanas tilpums tomēr nav precīzi zināms, tad daļiņu skaits kubikmetrā ir tikai aptuvens lielums [43].



1.6. att. Aerosolu daļiņu mērīšanas optiskā shēma (aerosolu masas mērītājs) [43]

Apzīmējumi: 1-gaisa paraugs, 2-lāzers, 3-gaismas slazds, 4-izkliedes leņķis, 5-apertūras leņķis, 6-spogulis, 7-detektors.

1.4.2. Paraugu sagatavošanas metodes metālisko elementu analīzei

Paraugu sagatavošana ir nākamais analīzes cikla metodoloģijas solis, kas ietver vairākas svarīgas funkcijas:

- sagraut un šķīdināt matricu, atbrīvojot metāliskos elementus analīzei;
- ekstrahēt no matricas metāliskos elementus izvēlētai analīzes metodei vairāk piemērotā šķīdinātājā;
- ļoti mazos daudzumos esošos elementus koncentrēt analīzes metodei piemērotās koncentrāciju robežās;
- atdalīt atsevišķu analītu vai analītu grupu no citām analīzi traucējošām vielām;
- pietiekami atšķaidīt matricu, lai tās ietekme analīzē būtu konstanta un nomērāma;
- atdalīt analītu dažādās ķīmiskās formas to individuālai noteikšanai.

Protams, ne vienmēr visi minētie soļi tiek izmantoti vienlaicīgi. Svarīgākie faktori, kas nosaka atsevišķo paraugu sagatavošanas metožu lietošanu, ir instrumentālās analīzes metodes izvēle, analīta koncentrācija un parauga matrica [44, 45].

Vairumam analīžu metožu (FAAS, ETAAS, AES, ICP-AES, ICP-MS) analizējamais paraugs ir nepieciešams šķidrā veidā, izņēmums ir XRF, kurā biežāk lieto cietus paraugus. Slapjā mineralizācija ar skābēm, sausā pārpelnošana un analīta ekstrakcija no parauga bez pilnīgas matricas sagraušanas ir pazīstamākās paraugu sagatavošanas metodes. Darbā tika lietotas skābju mineralizācijas metodes atmosfēras spiedienā un mineralizācija mikroviļņos paaugstināta spiediena apstākļos.

1.4.2.1. Skābju mineralizācijas metode

Klasiski metālisko elementu analīzei paraugi tiek gatavoti, mineralizējot parauga matricu stiprā skābē atvērtā mineralizācijas traukā. Mineralizācija oksidējošās skābēs parasti pārveido elementus noteiktā formā un iznīcina informāciju par sākotnējiem savienojumiem. Lai izvairītos no nešķīstošu sāļu veidošanās, kā tas notiek lietojot HCl vai H₂SO₄, bieži izmanto HNO₃. Paraugam ar pievienoto reaģentu ļauj mēreni vārīties. H₂O₂ pievieno mineralizācijas procesā, lai palielinātu mineralizācijas šķīduma oksidēšanas spēju. Paraugam nedrīkst ļaut izzūt pilnībā, jo var veidoties mazšķīstoši

savienojumi. Ja nepieciešama pilnīgāka mineralizācija, HNO_3 pievieno atkārtoti. Taču, lai izšķīdinātu silikāta frakcijā iesaistītos metāliskos elementus, nepieciešams skābes vai skābju maisījumiem pievienot HF. Kaut arī šis paraugu sagatavošanas veids ir vienkāršs un lēts, tā galvenie trūkumi ir analīta iztvaikošanas un parauga piesārņošanas iespējas. Šos un citus metodes trūkumus izdodas novērst, lietojot mikroviļņu mineralizāciju [44,45].

1.4.2.2. Mikroviļņu mineralizācija

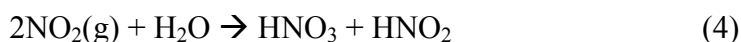
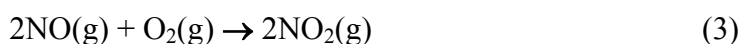
Mikroviļņu lietošanas iespējas ir ļoti plašas ne tikai analītiskajā ķīmijā. Mūsdienās tā ir viena no populārākām un strauji progresējošām paraugu sagatavošanas metodēm. Mikroviļņu režīmā ir iespējams realizēt visas klasiskās paraugu sagatavošanas metodes.

Parauga mineralizācijai slēgtā traukā mikroviļņu krāsnī ir vairākas priekšrocības salīdzinājumā ar mineralizāciju atvērtā traukā [46]:

- mikroviļņu mineralizācija ir daudzkārt ātrāka paraugu sagatavošanas metode;
- tai ir augstāka rezultātu reproducējamība;
- mikroviļņu mineralizācijā nepieciešami mazāki reaģentu daudzumi;
- mazākas analizējamo vielu iztvaikošanas iespējas un mazāks piesārņojuma risks no laboratorijas atmosfēras un blakus esošiem paraugiem;
- process pilnībā ir automatizēts ar spiediena un temperatūras režīmu kontroli.

Mikroviļņu enerģija ir daudz zemāka par enerģiju, kas nepieciešama, lai sarautu organisko molekulu saites. Mikroviļņu karsēšanas iedarbība atšķiras no parastās karsēšanas mehānisma. Parastajā karsēšanā termālā enerģija tiek transformēta uz karsējamo objektu no sildelementa konvekcijas veidā. Mikroviļņu enerģija tiek transformēta siltumenerģijā jonu vadāmības un dipolu rotācijas rezultātā visā šķīdumā vienlaicīgi, sasniedzot vajadzīgo mineralizācijas temperatūru īsā laika periodā. Polarizētas molekulas svārtās mikroviļņu ietekmē $4,9 \cdot 10^9$ reizes sekundē.

Viens no svarīgākajiem soļiem paraugu sagatavošanā, izmantojot mikroviļņu mineralizāciju, ir mineralizācijas reaģentu izvēle. Visbiežāk lietotie reaģenti ir HNO_3 , H_2O_2 un HF, kuri ir nepieciešami matricas mineralizācijai. H_2O_2 lietošana papildus mazina NO tvaikus un spiedienu slēgtajos mikroviļņu mineralizācijas traučos. Spiedienu mazinošais mehānisms skaidrojams ar sekojošām ķīmiskām reakcijām [47]:



Pēdējā laikā ir rekomendēts izvairīties no HF lietošanas tās negatīvās ietekmes dēļ uz cilvēka organismu un instrumentiem, īpaši atomu spektrometrijas metodēs [47]. Daudzi pētījumi veltīti tam, lai noskaidrotu, vai ir iespējams pietiekami labi veikt metālisko elementu analīzi aerosolu daļiņu paraugā bez HF pievienošanas [48]. Citos pētījumos tiek lietota H_3BO_3 , ko izmanto HF aizvākšanai pirms analīzes, bet tādos gadījumos bieži novēro bora pārākuma ietekmi uz vairāku elementu analīzes rezultātiem ar ICP metodēm [48, 49, 50]. Zinātnieki secinājuši, ka analīžu rezultātus ietekmē arī pievienotais HF tilpums. Fe un citu „zīmju” metālisko elementu atgūstamība palielinās līdz ar HF tilpuma palielināšanos un apmierinoša atgūstamība ir iegūta, ja lietotais HF tilpums ir lielāks par 1 mL (ar kopējo skābju tilpumu 7 mL). Tātad ir skaidrs, ka šīs skābes klātbūtne tieši sekmē elementu ekstrakciju no matricas. Al, Ca un Mg maksimālās atgūstamības tika iegūtas, lietojot 0,1 mL skābes tilpuma. Tas liek secināt, ka HF piedeva veicina metālisko elementu ekstrakciju, bet nešķīstošu fluorīdu veidošanās ievērojami samazina to atgūstamību. Ja mikroviļņu mineralizācijai izmantotas HF un H_3BO_3 , makroelementu (Al, Ca, Fe un Mg) atgūstamība ir apmierinoša, savukārt, mikroelementiem tā ir zema. Ja HF pievienošanai seko tās iztvaicēšana, tad mikroelementu (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb un Zn) atgūstamība ir laba, turpretī makroelementu atgūstamība ir samērā zema [48].

1.4.3. Analīzes metodes

Analīzes metodes izvēle ir jāveic, jau izstrādājot paraugu analīzes metodiku vēl pirms tās realizācijas. Galvenie parametri analīžu metožu izvēlē šajā darbā bija elementu koncentrāciju diapazons paraugos un attiecīgo iekārtu pieejamība. Pētnieciskajā darbā lietotas trīs mūsdienās atzītas metodes, raksturīgas ar augstu jutību – enerģijas dispersīvā rentgenstaru fluorescences (EDXRF), stripinga potenciometrija (SP) un induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija (ICP-MS). Metožu salīdzinājums un izvērtējums dots 1.1. tabulā.

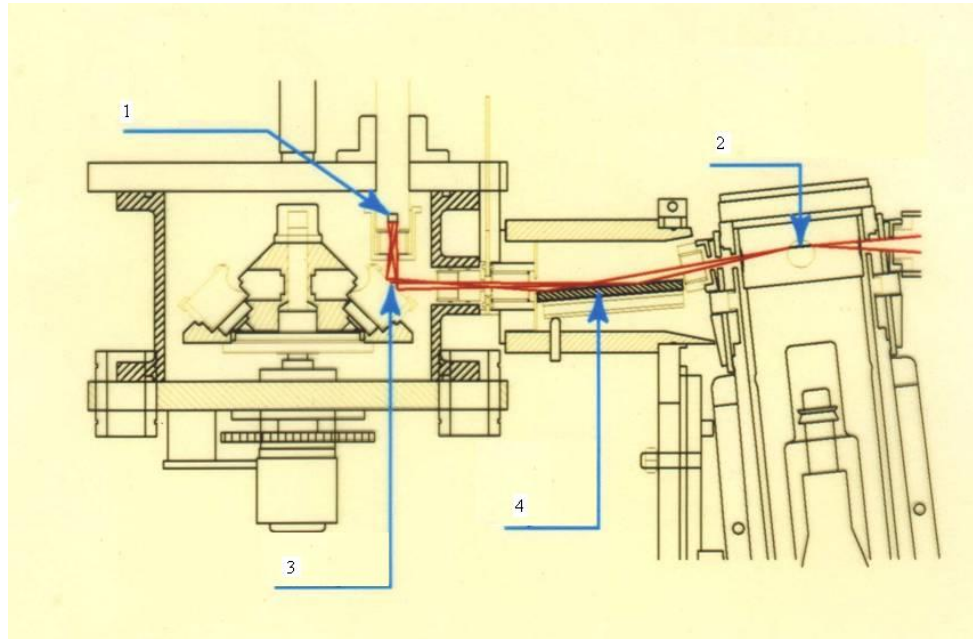
Instrumentālo analīžu metožu salīdzinājums [51, 52]

Metode Parametri	EDXRF	SP	ICP-MS
Multielementu analīzes metode	Jā	Jā/Nē	Jā
Parauga sagatavošanas nepieciešamība	Nē	Jā	Jā
Paraugu sagraujoša metode	Nē	Jā	Jā
Noteikšanas robežas	ng cm ⁻² (mg L ⁻¹)	µg L ⁻¹	ng L ⁻¹
K	7,2 – 14 (~6,0)	-	
Mn	1,3 – 2,5 (~1,1)	0,1	
Fe	1,1 – 1,3 (~1,1)	1,0	
Ni	1,1 – 1,2 (~1,0)	0,3	
Cu	0,9 – 1,1 (~0,3)	0,05	0,2
Zn	0,7 – 0,9 (~0,2)	1,0	0,3
Rb	0,5 – 0,6 (~0,2)	-	
Pb	0,8 – 0,9 (~0,4)	0,05	0,04
Cd	-	0,01	0,09
Analīzes laiks, min	1–20/20 elem.	2-5/elem.	2–4/30 elem.

1.1.4.3. Rentgenstaru fluorescences metode

Energijas dispersīvā rentgenstaru fluorescences (EDXRF) ir multielementu analīze, ar kuru vienlaicīgi iespējams noteikt aptuveni divdesmit elementus (sākot ar Al un smagākus) vienlaicīgi salīdzinoši plašā koncentrāciju diapazonā. Šī metode pamatojas uz ierosināto atomu emitētā rentgenstarojuma noteikšanu. Metode ir divu soļu process, kura pirmais solis ir atoma iekšējā enerģētiskā līmeņa elektrona izsišanu. Otrais solis ir ārējā enerģētiskā līmeņa elektrona pāreja no ārējās uz iekšējo orbitāli, kas izraisa rentgenstara fotona emisiju. Izdalās katram elementam raksturīgais rentgenstarojums,

ko mēra kā analītisko signālu rentgenfluorescences metodē. Būtiskākā metodes priekšrocība ir tā, ka to var izmantot cietu paraugu analīzei (nav nepieciešama iepriekšēja parauga šķīdināšana) un tā ir paraugu nesagraujoša metode. Rentgenfluorescences metode ir ļoti piemērota skuju un gaisa aerosolu daļiņu analīzei. Analīzei nepieciešamais laiks ir no 120 līdz 2000 sekundes. EDXRF spektrometra principiālā shēma rādīta 1.7. attēlā.



1.7. att. EDXRF spektrometra principiālā shēma [53]

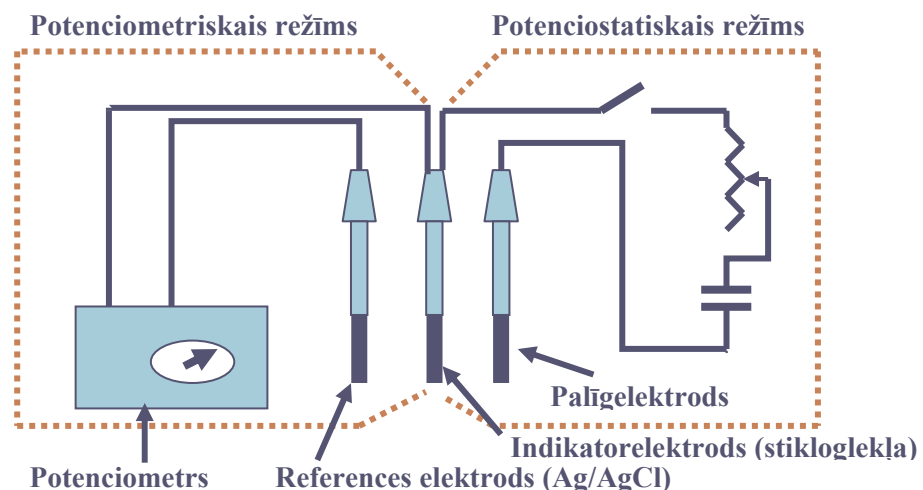
Apzīmējumi: 1-Si(Li) detektors, 2-Mo rentgenstaru lampa, 3-paraugs, 4- augsti orientēts pirolītiskais grafitā kristāls.

Noteikšanas robeža vairākumam elementu ir ap 1 ng cm^{-2} un zemāka. Kā galveno metodes trūkumu varētu atzīmēt nepietiekamo jutību bioloģisko paraugu analīzē [53, 54, 55].

1.4.3.2. Stripinga potenciometrija

Stripinga potencietrijas (SP) metode augstās jutības dēļ ir viena no retajām elektroķīmiskām metodēm, kas mikroelementu analīzē spēj konkurēt ar elektrotermālo atomabsorbciometriju, induktīvi saistītās plazmas optiskās emisijas spektrometriju un

induktīvi saistītās plazmas masspektrometriju. Strippinga potenciometrijas metodes pareizību un precizitāti ietekmē vairāki metodes parametri: elektrolīzes potenciāls un laiks, strippinga strāvas lielums, šķīduma temperatūra, analīta un Hg^{2+} koncentrācija. Šo metodi galvenokārt lieto metālisko elementu noteikšanai un patreiz šādā veidā ir iespējama aptuveni trīsdesmit elementu noteikšana. Stripinga potenciometra principiālā shēma redzama 1.8. attēlā. Jāatzīmē, ka iespējama ir arī nemetālu un dažu organisko savienojumu noteikšana. Visas stripinga metodes ietver divas stadijas – jonu koncentrēšanu uz elektroda virsmas pie noteikta potenciona un strippinga fāzi, kad koncentrētais nosakāmais elements tiek atbrīvots no elektroda virsmas šķīdumā [56, 57, 58].



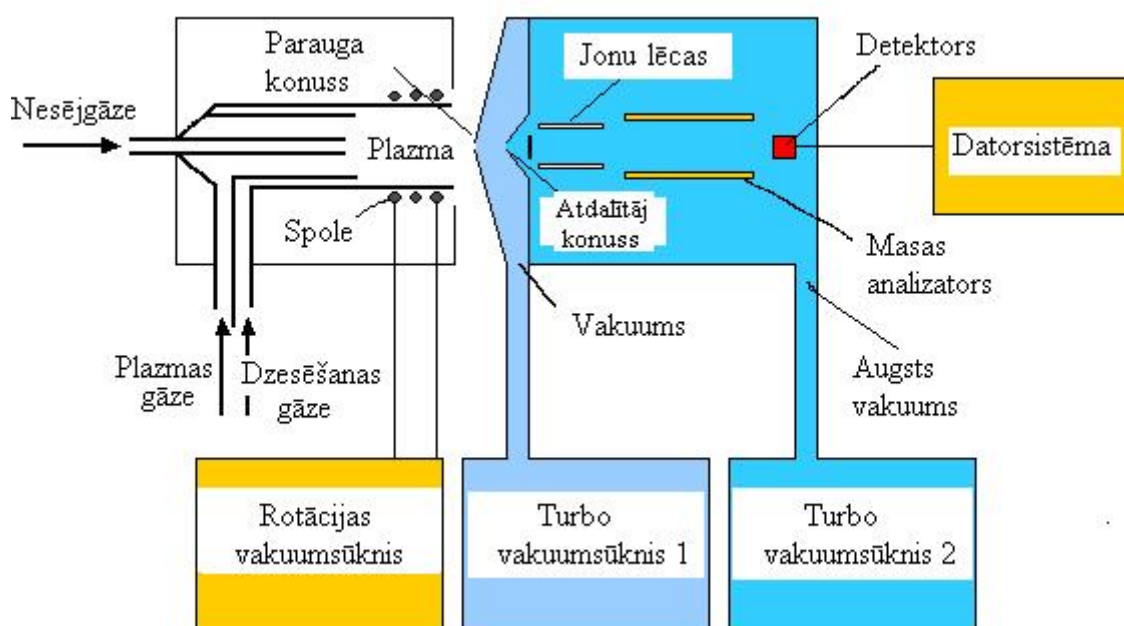
1.8. att. Stripinga potenciometra principiālā shēma [59]

Noteikšanas robeža vairumam elementu ir ap $1 \mu\text{g L}^{-1}$, bet dažiem elementiem pat par divām kārtām zemāka. Šajā metodē visbūtiskākā loma kvalitatīvu rezultātu iegūšanā ir indikatorelektroda virsmai. Nekvalitatīva elektroda virsmas sagatavošana var negatīvi ietekmēt analītisko signālu un līdz ar to iegūto rezultātu precizitāti. Noteikšanas metode ir relatīvi laikietilpīga, kas mūsdienās uzskatāms kā metodes papildus trūkums. Bez metodes jutības kā ļoti būtisku metodes priekšrocību var uzskatīt tās lētās ekspluatācijas izmaksas un iespēju veikt elementu ķīmisko specifiskāciju.

1.4.3.3. Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija

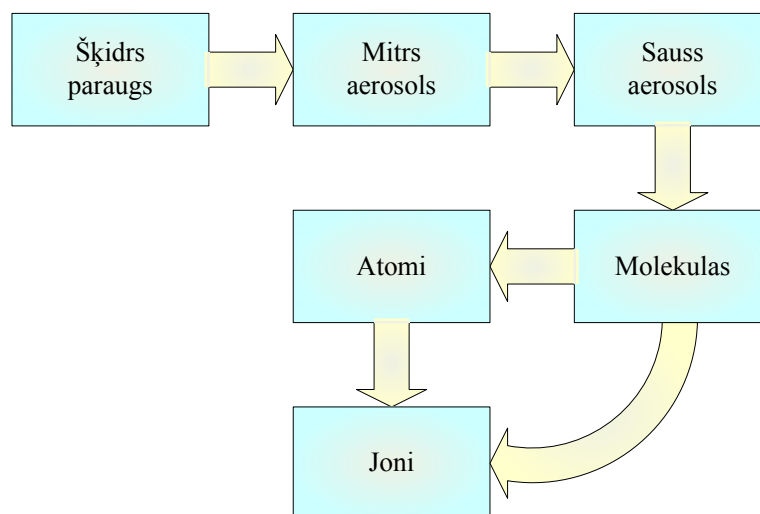
Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija (ICP-MS) pašreiz ir kļuvusi par vienu no atzītākajām multielementu analīzes metodēm. ICP-MS principiālā shēma ir redzama 1.9. attēlā.

Plazmai (tāds agregātstāvoklis, kurā vienlaicīgi atrodas elektriski neitrāla inertā gāze ar pozitīvi lādētiem joniem un elektroniem) ir pietiekami augsta enerģija, lai atomizētu un jonizētu virtuāli visus periodiskās sistēmas elementus. Induktīvi saistītā plazma veidojas, sasaistot radio frekvences (RF) ģeneratora enerģiju ar elektromagnētisko lauku. ICP-MS metode virtuāli lietojama jebkuram materiālam. Paraugu sagatavošanas mērķis visbiežāk ir iegūt aerosolu ar dažādu daļiņu izmēru, kuru ar smidzinātāja palīdzību ievada plazmā. Aerosolam sasniedzot karsto plazmas fronti, šķīdinātājs tiek ietvaicēts un veidojas sausais aerosols, kas tālāk, sasniedzot karstāku plazmas daļu, sadalās molekulās un atomos.



1.9. att. ICP-MS principiālā shēma [60, 61]

Sasniedzot vēl karstāku plazmas zonu, notiek atomizācija un jonizācija. Radušies joni caur interfeisu tiek ievadīti masspektrometriskajā daļā. Atomu un jonu iegūšana no šķidrā parauga shematiski ilustrēta 1.10. attēlā.



1.10. att. Šķidro paraugu pārvērtības [61, 62]

Masspektrometriskajā daļā jonus izolē un mēra jonu koncentrāciju. Masspektrometrs ir masas filtrs, kas izolē no multijonu kūļa noteiktus jonus ar specifiskām masas lādiņa attiecībām (m/z). Atdalot šīs specifiskās masas, joni tiek virzīti uz detektoru, lai mērītu katru individuālo jonu radīto strāvas stiprumu, kas proporcionāls jonu koncentrācijai paraugā [63, 64, 65].

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Aparatūra, filtri

- ◆ Reflektometrs (Black Carbon Detektor) FH 62 I-R, ESM Emberline.
- ◆ Reflektometrs (Smokestain Reflectometer) M43D, Difusion Systems.
- ◆ Melnās ogles mērītājs (Black Carbon Monitor) Carusso/MAAP5012, Thermo Electron Corporation.
- ◆ Dichotomais PM_{10-2.5}/PM_{2.5} impaktors, 241, Thermo Electron Corporation.
- ◆ Lāzera aerosolu daļiņu spektrometrs, LAP 321, TOPAS.
- ◆ Daļiņu spektrometrs (Environmental Dust Monitor) #165, GRIMM Aerosol Tehnique.
- ◆ Svāri, Sartorius CP2P-F; 0,5 g ± 0,001 mg.
- ◆ Stripinga potenciometrs AHPS-2, LU CFI; 100 MHz.
- ◆ Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrs ELAN DRC-e, PerkinElmer.
- ◆ Mikroviļņu mineralizācijas iekārta, MULTIWAVE 3000 (Anton Paar)”, PerkinElmer; 100 mL augstspiediena teflona traučiņi (max spiediens 100 bar un max temperatūra 260 °C).
- ◆ Enerģijas dispersīvais rentgenstaru fluorescences spektrometrs, (1,6 kW rentgenstaru ģenerators Philips, PW 1830/40, (pieejams Kopenhāģenas Universitātē).
- ◆ Enerģijas dispersīvais rentgenstaru fluorescences spektrometrs, (1,4 kW rentgenstaru lampa, (pieejams Gēteborgas Universitātē).
- ◆ Kvarca filtri: Gelman Sciences Pallflex membrānu filtri QTY25, 37 mm, TISSUQUARTZ 2500QAT-UP.
- ◆ Teflona membrānas filtri: Life Sciences Teflo W/Ring, 2,0 μm, 37mm.

2.2. Reāģenti

- ◆ Slāpekļskābe, HNO₃, 65 % Suprapur, Merck, Lot. Nr.:ZU670341, CAS Nr.: [7697-37-2]; C, R:35; S:28 – 26 – 36 – 45.
- ◆ Fluorūdeņražskābe, HF, 40 % Suprapur, Merck, Lot. Nr.:B846835, CAS Nr.: [7664-39-3]; T⁺, C, R:26/27/28 – 35, S:26 – 36/37 – 45 – 7/9.

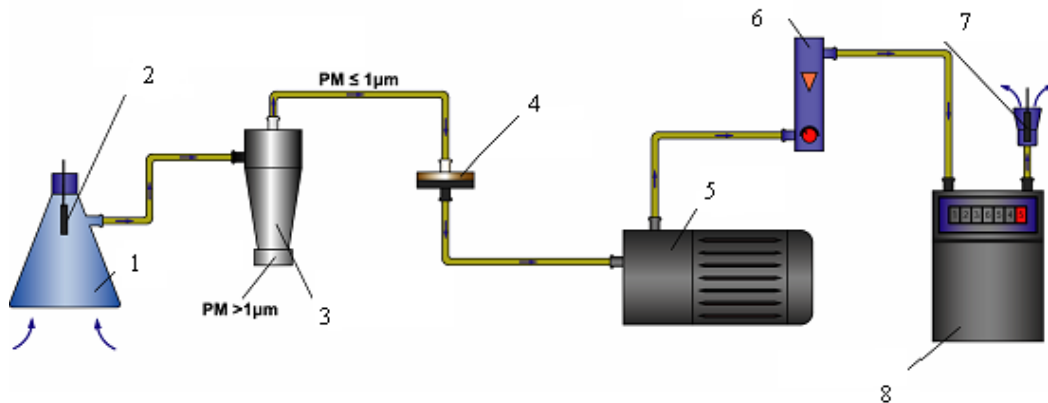
- ◆ Ūdeņraža peroksīds, H_2O_2 , 30 % Suprapur, Merck, Lot. Nr.:ZU62061798, CAS Nr.: [7722-84-1]; **Xn**, R:23 – 41, S:26 – 28A – 36/37/39 – 45.
- ◆ Sālsskābe, ķ. t., svaigi pārdestilēta, HCl ūdens šķīdumi, 1 un 5 mol L^{-1} , CAS Nr.: [7647-01-0] **C**, R:34 – 37, S:26 – 45.
- ◆ Dzīvsudraba nitrāts, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $5 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} , Merck, Lot. Nr.:A334939, CAS Nr.: [7783-34-6]; **T⁺**, **N**, R:26/27/28 – 33 – 50/53, S:13 – 28A – 45 – 60 – 61.
- ◆ Svina nitrāts, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ķ. t., standartšķīdums slāpekļskābē, 0,5 mol L^{-1} : $\gamma(\text{Pb}^{2+}) = 1000 \pm 2 \text{ mg L}^{-1}$, Merck, CAS Nr.: [10099-74-8]; **Xi**, R:36/37/38, S:26–37/39.
- ◆ Kadmija nitrāts, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, ķ. t., standartšķīdums slāpekļskābē, 0,5 mol L^{-1} : $\gamma(\text{Cd}^{2+}) = 1000 \pm 2 \text{ mg L}^{-1}$, Merck, CAS Nr.: [10022-68-1]; **O**, **Xn**, **N**, R:20/21/22 – 40 – 50/53 – 8, S:17 – 36/37 – 45 – 60 – 61.
- ◆ Vara nitrāts, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, ķ. t., standartšķīdums slāpekļskābē, 0,5 mol L^{-1} : $\gamma(\text{Cu}^{2+}) = 1000 \pm 2 \text{ mg L}^{-1}$, Merck, CAS Nr.: [13778-31-9]; **Xn**, **O**.
- ◆ Etanols, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96 %, ķ.t., FarmaBalt, CAS Nr.: [64-17-5]; **F**, R:11, S:16 – 7.
- ◆ Mg, Al, Cr, Mn, Cu, Rh, Cd, In, Ce, Pb, Th standartšķīdums 0,5 % HNO_3 , $\gamma = 1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, PerkinElmer.
- ◆ Dejonizēts ūdens, 18,2 $\text{M}\Omega\text{-cm}$, Milipore Simplicity.

2.3. Paraugu ņemšana

2.3.1. Gaisa aerosolu daļiņu paraugu ņemšana

Par paraugu ņemšanas vietu izvēlēta Ķīmijas fakultāte Kr. Valdemāra ielā 48. Kopumā paraugi ievākti dažādos laika periodos no 2002. līdz 2008. gadam, apmēram 3 m un 8 m augstumā un 1 m attālumā no ēkas sienas. Aerosolu daļiņu paraugi tika ievākti uz dažādiem filtriem ar laboratorijā izgatavotu daļiņu ievācēju, melnās ogles mērītāju un dihotomo $\text{PM}_{2.5-10}/\text{PM}_{2.5}$ impaktoru. Gaisa plūsmas ātrums šiem paraugu ievācējiem ieregulēts $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ un, fiksējot gaisa temperatūru un spiedienu, gaisa tilpums pārrēķināts uz standartapstākļiem. Laboratorijā izgatavotā daļiņu ņemšanas ierīce (2.1. att.) sastāv no gaisa sūkņa, plūsmas mērītāja un caurules, kuras galā ir lejupvērsta piltuve. Šai ierīcei pievienojot ciklonu, iespējams ievākt daļiņas, kas mazākas par

noteiktu izmēru. Darbā lietotais ciklons atdala daļiņas, kas mazākas par $1\ \mu\text{m}$. Reģistrēti laika apstākļi (gaisa temperatūra, atmosfēras spiediens, nokrišņi), kādos notika paraugu ievākšana. Paraugus ņēma dienās un naktīs, variējot ar paraugu ņemšanas ilgumu un izsūknētā gaisa tilpumu.



2.1. att. Laboratorijā izgatavota gaisa aerosolu daļiņu paraugu ņemšanas iekārta

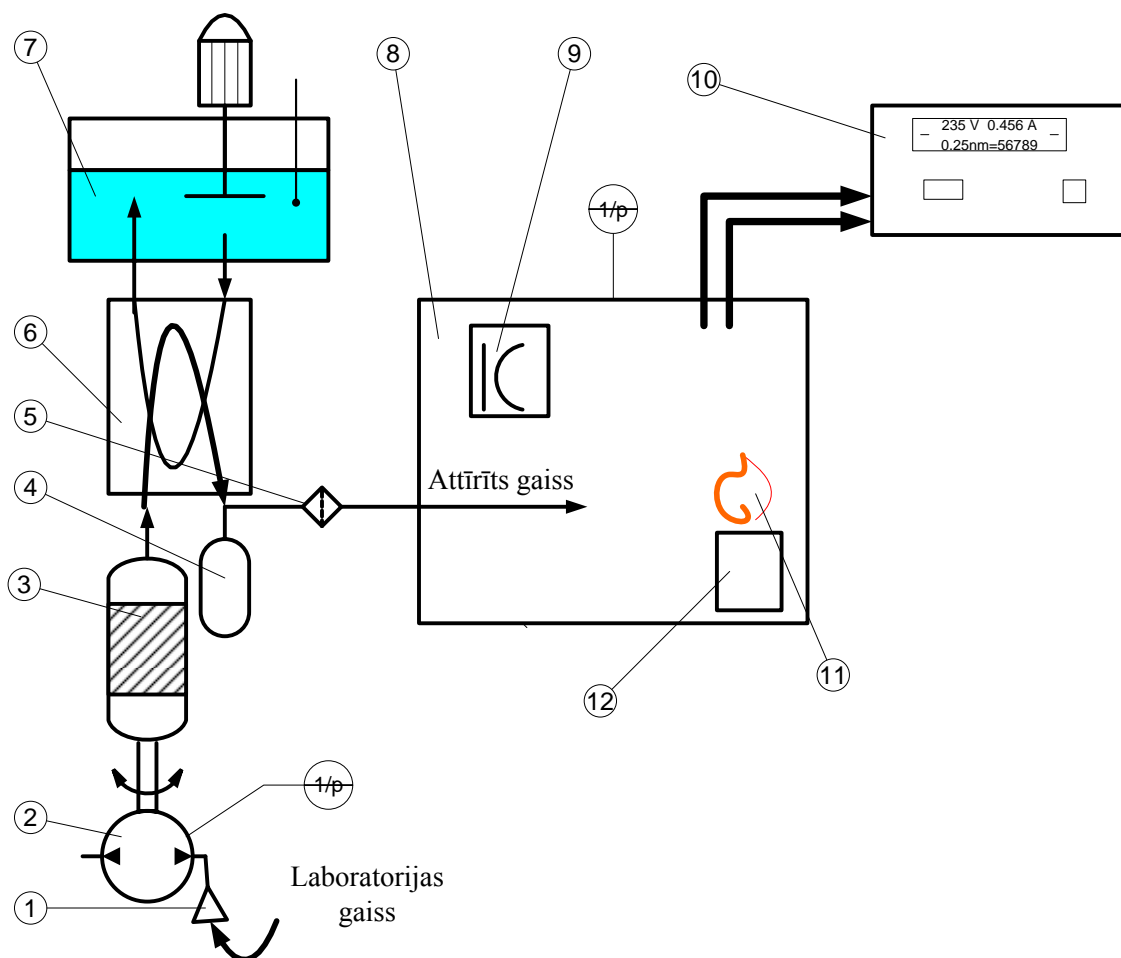
Apzīmējumi: 1-Lejupvērsta piltuve, 2 un 7-temperatūras un mitruma sensori „Easy Control GIR/GIA”, 3-ciklons, BGI inc., 4-filtra turētājs, 5-gaisa sūkņis, 6-rotametr, 8-gaisa plūsmas mērītājs.

2.3.2. Aerosolu daļiņu paraugu iegūšana, dedzinot dažādus kurināmos materiālus

Dedzinot dažāda veida kurināmos materiālus un analizējot iegūto aerosolu daļiņu sastāvu, iegūtos rezultātus iespējams lietot gaisa piesārņotājvielu izcelsmes avotu identificēšanai un raksturošanai. Tādēļ izveidotas samērā sarežģītas sistēmas šķidro un cieto kurināmo materiālu dedzināšanai un radušos dūmu uztveršanai uz filtriem. Kā šķidrie kurināmie pētījumiem izvēlēti petroleja un benzīns.

Petrolejas dedzināšanai izmantota lampas tipa petrolejas dedzināšanas iekārta ar kokvilnas dakti un primāro un sekundāro gaisa regulēšanas ietaisi, bet benzīna dedzināšanai lietota ietaise ar benzīna tvertni, smidzinātāju un degli (12), skatīt 2.2. attēlu. Dedzināšanai paredzētās iekārtas ievietotas slēgtā boksā (8), kura ietilpība 75 L. Boksā gaisa padeve veikta, izmantojot vakuuma spiediena sūkni (7) ar ventili gaisa plūsmas regulēšanai. Eksperimentāli noskaidrots optimālais gaisa sūknēšanas ātrums – ap $17\ \text{L}\ \text{min}^{-1}$. Eksperimentos pievadīts piekārtīgs gaisa pārākums, lai

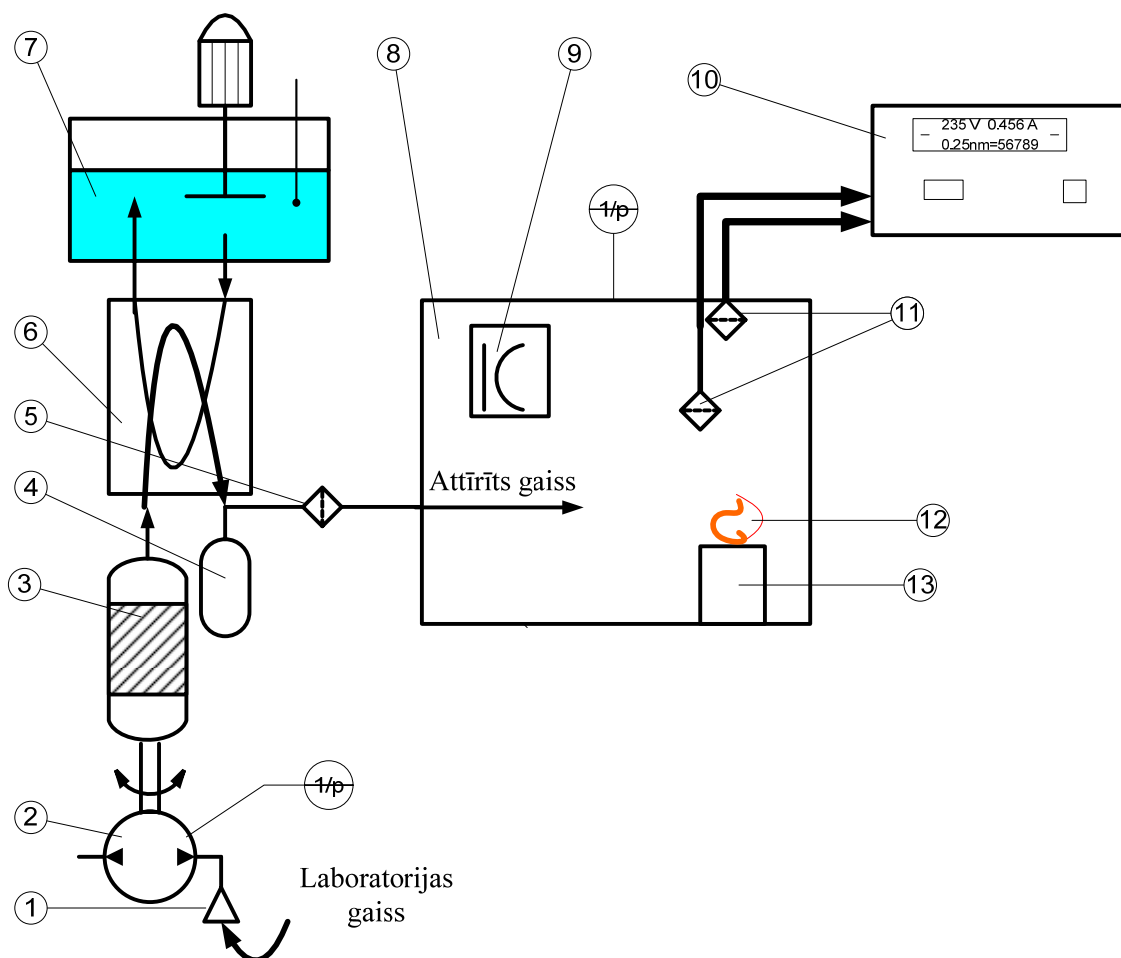
nodrošinātu kurināmā degšanas procesu. Eksperimentāli noteiktais ātrums sakrīt ar literatūrā aprakstīto gaisa paraugu sūkšanas ātrumu, lai savāktās aerosolu daļiņas labi turētos uz filtra. Kā zināms, ja degšanas process norisinās skābekļa deficīta apstākļos, tad tā ir nepilnīga. Veicot aprēķinus, noskaidrots gaisa tilpums, kas jāpievada boksā, lai degšanas process būtu tuvs pilnīgam. Lai neveidotos gaisa pārplūde boksā, gaisa spiedienu kontrolēja ar manometru. Gaisa žāvēšanai izmantota laboratorijā izveidota kolonna (kolonnas augstums 50 cm, diametrs 10 cm), pildīta ar granulētu izkarsētu CaCl_2 (3). Konstruējot kolonnu, bija svarīgi ievērot adsorbcijas pamatparametrus un noskaidrot nepieciešamo gaisa plūsmas ātrumu caur kolonnu, lai gaisā esošās ūdens tvaika molekulas paspētu adsorbēties uz CaCl_2 granulām. Veicot aprēķinus, noskaidrots, ka teorētiski nepieciešamais adsorbcijas ātrums ir trīs reizes lielāks, nekā mūsu eksperimentos nepieciešamais. Gaisa attīrīšanai no rupjām daļiņām tika lietots Gelman Sciences kvarca filtrs (5), savukārt, smalko daļiņu aizvākšanai tika izmantots ar ūdeni pildītā kolbā ievietots dzesinātājs (4,6). Tā kā degšanas procesā boksā gaiss ievērojami sakarst, pieplūdes gaisu papildus dzesēja, izmantojot ūdens termostatu ar ledu (7). Priekšeksperimentos noskaidrots optimālais gaisa mitrums un temperatūra boksā, kā arī kurināmā padeves ātrums un liesmas augstums. Aerosolu daļiņas tika ievāktas ar dihotomo impaktoru (10), kontrolējot ierīcē sūktā gaisa temperatūru un mitrumu.



2.2.att. Tehnoloģiskā shēma iekārtai šķidrā kurināmā dedzināšanai ar gaisu, kam samazināts gaisa mitrums un temperatūra

Apzīmējumi: 1–piltuve gaisa iesūkšanai; 2–vakuuma spiediena sūknis ar ventili gaisa plūsmas regulēšanai; 3–kolonna gaisa žāvēšanai, pildīta ar granulētu izkarsētu CaCl_2 ; 4–putekļu un ūdens pilienu atdalītājs - uztvērējs; 5–gaisa attīrīšanas filtra turētājs; 6–gaisa plūsmas atdzesinātājs; 7–ūdens termostats ar ledu; 8–bokss – dedzināšanas telpa; 9–psihrometrs; 10–daļiņu ņemšanas ierīce; 11–liesma; 12–lampas tipa petrolejas dedzināšanas iekārta ar kokvilnas dakti vai benzīna tvertne ar smidzinātāju un degli; 1/p -manometrs gaisa spiediena mērīšanai.

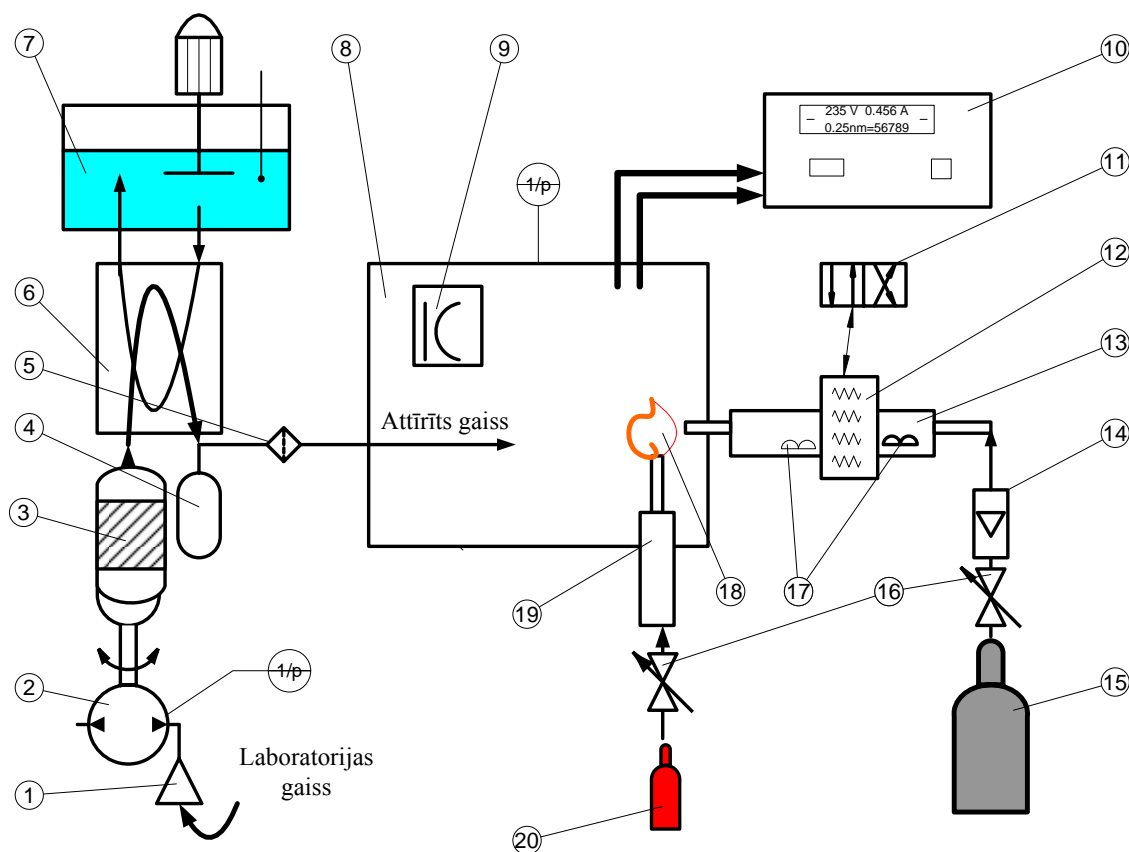
Veikti arī dedzināšanas eksperimenti, aerosolu daļiņu uztveršanai lietotos filtru turētājus novietojot dažādos augstumos slēgtajā boksā. Šīs sistēmas tehnoloģiskā shēma parādīta 2.3. attēlā.



2.3. att. Tehnoloģiskā shēma iekārtai šķidrā kurināmā dedzināšanai ar gaisu, kam samazināts mitrums un temperatūra

Apzīmējumi: 1–piltuve gaisa iesūkšanai; 2–vakuuma spiediena sūknis ar ventili gaisa plūsmas regulēšanai; 3–kolonna gaisa žāvēšanai pildīta ar granulētu izkarsētu CaCl₂; 4–putekļu un ūdens pilienu atdalītājs - uztvērējs; 5–gaisa attīrīšanas filtra turētājs; 6–gaisa plūsmas atdesinātājs; 7–ūdens termostats ar ledu; 8–bokss – dedzināšanas telpa; 9–psihrometrs; 10–daļiņu ņemšanas ierīce; 11–aerosola daļiņu uztvērējfiltru turētāji; 12–iesma; 13–lampas tipa petrolejas dedzināšanas iekārta ar kokvilnas dakti vai benzīna tvertne ar smidzinātāju un degli; 1/p–manometrs gaisa spiediena mērīšanai.

Cietā kurināmā (koksnes, ogļu, salmu) dedzināšanai tika izveidota sistēma, (2.4. att.), kas sastāv no gaisa attīrīšanas un dzesēšanas ierīcēm (3-7), boksa (8) un kvarca caurules (13). Kurināmais materiāls tika ievietots kvarca caurulē, ko karsēja mufelī (12) noteiktā temperatūrā.

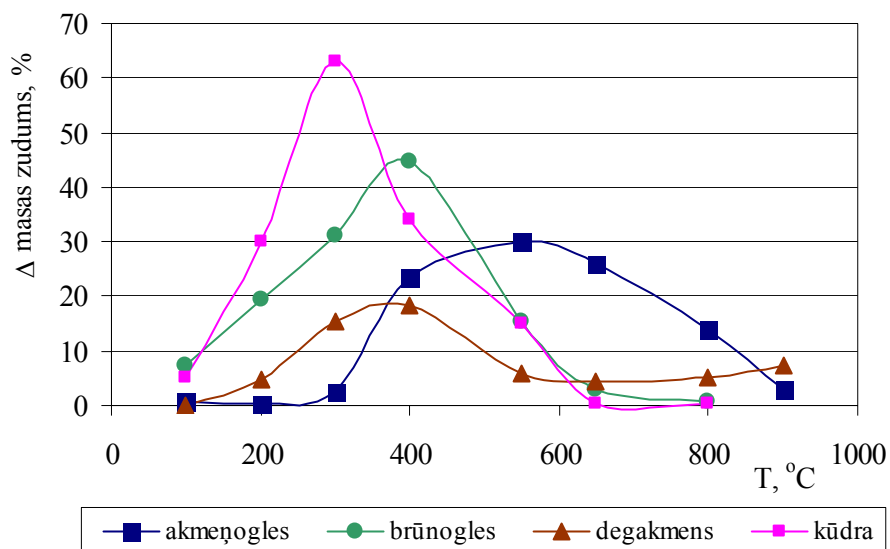


2.4. att. Tehnoloģiskā shēma iekārtai cietā kurināmā gaistošo vielu dedzināšanai ar gaisu, kam samazināts mitrums un temperatūra

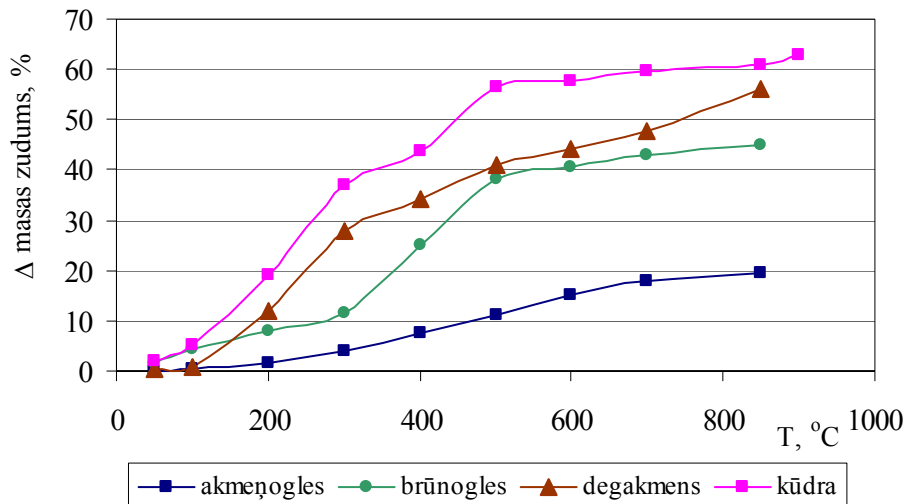
Apzīmējumi: 1–piltuve gaisa iesūkšanai; 2–vakuuma spiediena sūkns ar ventili gaisa plūsmas regulēšanai; 3–kolonna gaisa žāvēšanai pildīta ar granulētu izkarsētu CaCl_2 ; 4–putekļu un ūdens pilienu atdalītājs - uztvērējs; 5–gaisa attīrīšanas filtra turētājs; 6–gaisa plūsmas atdzesinātājs; 7–ūdens termostats ar ledu; 8–bokss – dedzināšanas telpa; 9–psihrometrs; 10–daļiņu ņemšanas ierīce; 11–temperatūras regulēšanas ierīce mufelim; 12–mufelis; 13–kvarca caurule kurināmā karsēšanai; 14– rotametrš gāzes plūsmas mērīšanai; 15–slāpekļa vai argona gāzes balons; 16–reduktors gāzes padeves regulēšanai; 17–pētāmais cietais kurināmais; 18–butāna gāzes liesma, kurā tiek sadedzinātas cietā kurināmā gaistošās vielas; 19–mikro gāzes deglis; 20–butāna gāzes balons; 1/p–manometrs gaisa spiediena mērīšanai.

Nepieciešamo karsēšanas temperatūru noteica priekšmēģinājumos, karsējot katru kurināmo materiālu noteiktā temperatūrā un kontrolējot masas izmaiņas pēc katra karsēšanas etapa. Zināms daudzums noteikta kurināmā materiāla ievietots kvarca caurulītē un karsēts noteiktu laiku dažādās temperatūrās oksidējošā un reducējošā plūsmā. Vispirms caurulīte ar kurināmo materiālu tika karsēta noteiktu laiku apmēram 100 °C, tad sverot konstatēja masas zudumu. Tā karsēšanu pakāpeniski turpināja līdz 800-900 °C. 2.5. un 2.6. attēlā redzami sekojošu kurināmo materiālu masas zudumi

atkarībā no karsēšanas temperatūras dažādās plūsmās. Kurināmo paraugu karsēšana kvarca caurulē norisinājās dažādos temperatūru intervālos attīrīta gaisa vai inertas gāzes plūsmā ar noteiktu plūsmas ātrumu. Tā iespējams regulēt degšanas procesu un atdalīt viegli gaistošo frakciju no grūti gaistošās frakcijas. Kurināmo materiālu viegli gaistošā frakcija izdalās zemākās karsēšanas temperatūrās un sarežģītās organisko vielu matricas netiek sagrautas. Degšanas process nav pilnīgs un rezultātā iegūtās aerosolu daļiņas ir ar lielu nomelninājuma pakāpi. Dedzinot kurināmos materiālus gaisa plūsmā, bez oksidēšanās procesiem notiek garo organisko molekulu sadalīšanās un polimerizēšanās ar citiem molekulu fragmentiem. Tāpēc var teikt, ka dedzināšanas process pagarinās, piemēram, ja kurināmo ilgstoši karsē noteiktā temperatūrā, arī tad tas sadegs pamazām. Karsējot zemākās temperatūrās, vispirms izdalās ūdens un citas viegli gaistošas vielas. 2.5. attēlā redzams, ka dotajiem kurināmā materiāliem maksimālais masas zudums ir robežās 300 – 550 °C.



2.5. att. Absolūti sausu akmeņogļu, brūnogļu, degakmens un kūdras masas zudumu starpības (%) atkarībā no karsēšanas temperatūras gaisa plūsmā

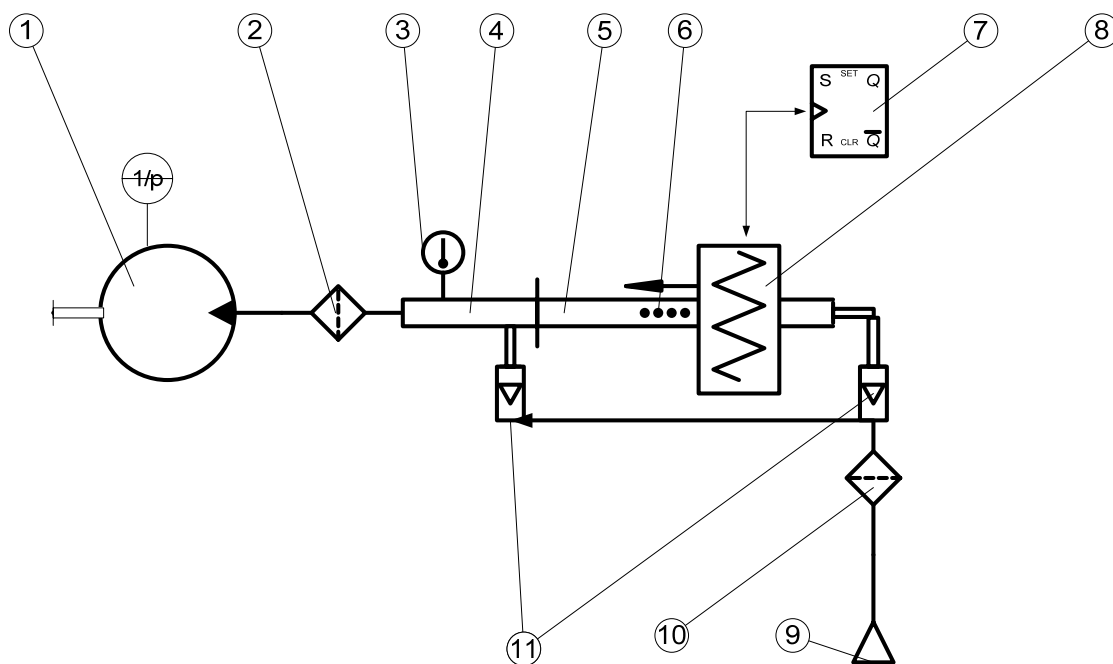


2.6. att. Absolūti sausu akmeņogļu, brūnogļu, degakmens un kūdras masas zudumu starpības (%) atkarībā no karsēšanas temperatūras Ar un N₂ plūsmā

Tādejādi iespējams noteikt, kādā temperatūru intervālā dotajam kurināmajam materiālam tiek atdalīta viegli gaistošā frakcija un palikusi tikai grūti gaistošā frakcija. Izmantojot karsēšanas procesā reducējošo plūsmu, iespējams atdalīt viegli gaistošo frakciju.

No caurules plūstošā gāze tika novadīta boksā un sadedzināta butāna gāzes degļa liesmā (18). Aerosolu daļiņas ievāktas ar laboratorijā gatavoto daļiņu ņemšanas iekārtu (10). Iekārtu iespējams pārveidot cietā kurināmā dedzināšanai ar gaisu, ja slāpekļa (argona) gāzes balona (15) vietā novieto gaisa spiediena sūkni ar ventili gaisa plūsmas regulēšanai.

Tā kā šādu sistēmu lietošana nenodrošināja degšanas procesa pilnīgu kontroli – atkārtojot dedzināšanas eksperimentu tādos pašos apstākļos, aerosolu daļiņu koncentrācijas atšķīrās. Tālab izveidota sistēma, kurā iegūtās aerosolu daļiņas tieši tiek novirzītas uz filtru. Tādā veidā izvairoties no iespējas, ka daļiņas sedimentējas uz boksa sienām vai parauga ņemšanas caurules sieniņām. Sistēma, kas rādīta 2.7. attēlā sastāvēja no kvarca caurules (5), mufeļa (8) ar temperatūras kontroles sistēmu (7), filtra turētāja (2), rotametriem (11) un vakuuma spiediena sūkņa (1). Noteikts daudzums homogēna, smalki sasmalcināta kurināmā materiālā (šajā gadījumā izejas materiāls bija sīki sasmalcināta, sapresēta salmu tablete) tika ievietots kvarca caurulē un dedzināts temperatūru intervālā no 680 līdz 730 °C, nepārsniedzot salmu pelnu mīksttapšanas temperatūru (750 - 800 °C).



2.7. att. Tehnoloģiskā shēma iekārtai cietā kurināmā (salmu tablešu) dedzināšanai ar gaisu, kas attīrīts no gaisa putekļiem

Apzīmējumi: 1–vakuuma sūknis ar ventili gaisa plūsmas regulēšanai; 2–aerosola daļiņu uztvērējfiltra turētājs; 3–termometrs; 4–dūmgāzu jaucējs ar gaisu; 5–kvarca caurule parauga dedzināšanai; 6–paraugs; 7–temperatūras regulēšanas ierīce mufelim; 8–mufelis; 9-piltuve gaisa iesūkšanai; 10–gaisa attīrīšanas filtra turētājs; 11–rotometri ar ventili gaisa plūsmas regulēšanai; 1/p–manometrs spiediena mērīšanai.

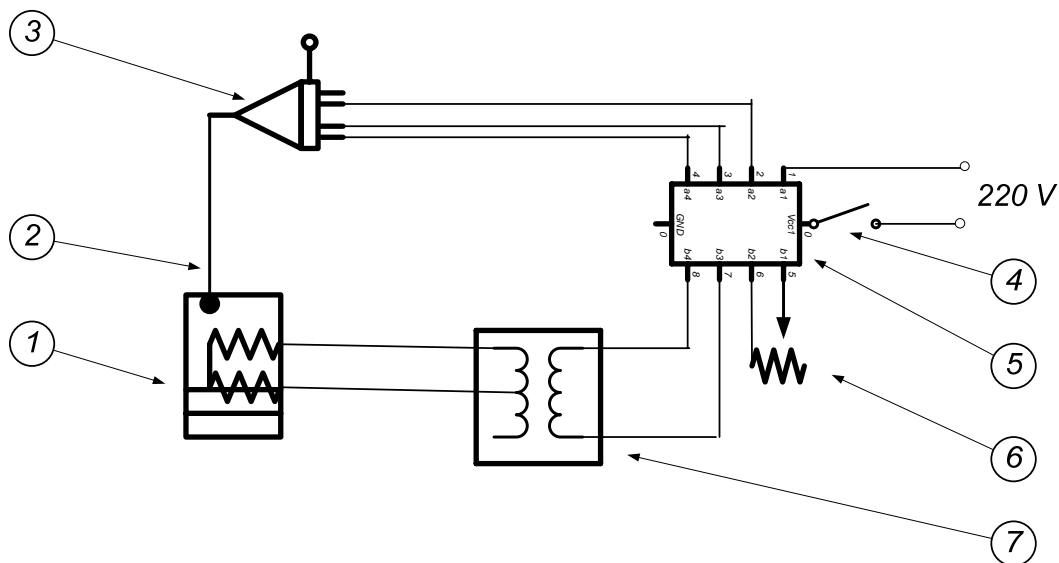
Temperatūras kontrolei izveidota speciāla iekārta, (2.8. att.), kas sastāvēja no termopāra (2), temperatūras regulatora (3), autotransformatora (7) un reostata (8). Ar reostata palīdzību tika regulēts temperatūras svārstību diapazons 5°C robežās. Cauri caurulei plūda attīrīts gaiss ar kontrolētu plūsmas ātrumu, kas tika noskaidrots, veicot aprēķinus. Eksperimenta uzdevums bija ievākt uz filtriem aerosolu daļiņas no degšanas procesā radītiem dūmiem, nevis lidojošos pelnus. Tāpēc bija jāievēro sekojoši nosacījumi: pirmkārt, gāzu plūsmas ātrums nedrīkst pārsniegt ātrumu 2 m s^{-1} , kad jau ir novērojama lidojošo pelnu veidošanās; otrkārt, gāzu temperatūra, sākot ar jaucēju (4) nedrīkst pārsniegt 100°C , lai izvairītos no lidojošo pelnu pārvietošanās; treškārt, strauji samazinoties dūmgāzu temperatūrai un plūsmas ātrumam, lidojošie pelni var nogulsneties uz paraugu ņemšanas caurules sieniņām, tādējādi veicinot citu nepilnīgi sadegušo lielmolekulāro produktu pielipšanu lidojošo pelnu daļiņām.

Ņemot vērā kvarca caurules izmērus un karsēšanas temperatūru, ir aprēķināts, ka gaisa padeve nepieciešama $0,1\text{-}1,0\text{ L min}^{-1}$. Pie šādas gaisa padeves un caurules

karsēšanas līdz pat 730 °C, gaisa sajaukšana ar laboratorijas gaisu temperatūru būtiski nepalielina, temperatūras pieaugums ir aptuveni 3 - 5 °C. Lai nodrošinātu, ka gāzu temperatūra pēc sajaukšanās ar telpas gaisu jaucējā ir ap 60 °C, tad gaisa pieplūdes ātrumam jaucējā būtu jābūt robežās no 15 līdz 26 L min⁻¹. Ūdens tvaiku daudzums būtiski neiespāido gāzu mitrumu gāzu maisījumos, kuru temperatūra pieļaujama intervālā 40-70 °C, tādejādi nesasniedzot gaisa piesātinājuma pakāpi līdz rāsas punktam.

Pirms kurināmā materiāla karsēšanas uzsākšanas, jāsakarsē kvarca caurules daļa bez parauga, tad, pakāpeniski virzot mufeli uz paraugu, jāveicina izdalījušos gaistošo vielu pašaiizdegšanās.

Aerosolu daļiņas savāca uz filtra (2), kas ievietots filtra turētājā. Filtra turētājs savienots ar vakuuma spiediena sūkni, kas, savukārt, nodrošināja nepieciešamo plūsmas ātrumu.



2.8. att. Principiālā elektriskā shēma mufeļa temperatūras regulācijai

Apzīmējumi: 1–mufelis, SYSL 0,5 – 11/12 MR – K2; 2–termopāris K 5, -200 ÷ 1300 °C; 3–temperatūras regulators OMRON E5CN-R2MT-500; 4–slēdzis; 5–elektriskais relejs-palaidējs; 6–reostats PHO – RSP, 323 Ω; 7–autotransformators RXO -250-2.

Benzīns

Dažādu alkānu, alkēnu, aromātisko ogļūdeņražu maisījums (C₅-C₁₂), piemaisījumā augstākie alkāni, darvas produkti u.c. Beigu viršanas temperatūra 215° C

Petroleja

Dažādu alkānu, alkēnu un aromātisko ogļūdeņražu maisījums (C₁₀-C₁₆) ar augstāko alkānu un darvas produktu piemaisījumu u.c. Beigu viršanas temperatūra 300° C.

Dīzeļdegviela

Dažādu alkānu, alkēnu un aromātisko ogļūdeņražu maisījums (C₁₁-C₂₀) ar augstāko alkānu, naftalīna, darvas produktu piemaisījumiem u.c. Beigu viršanas temperatūra 360° C.

Mazuts

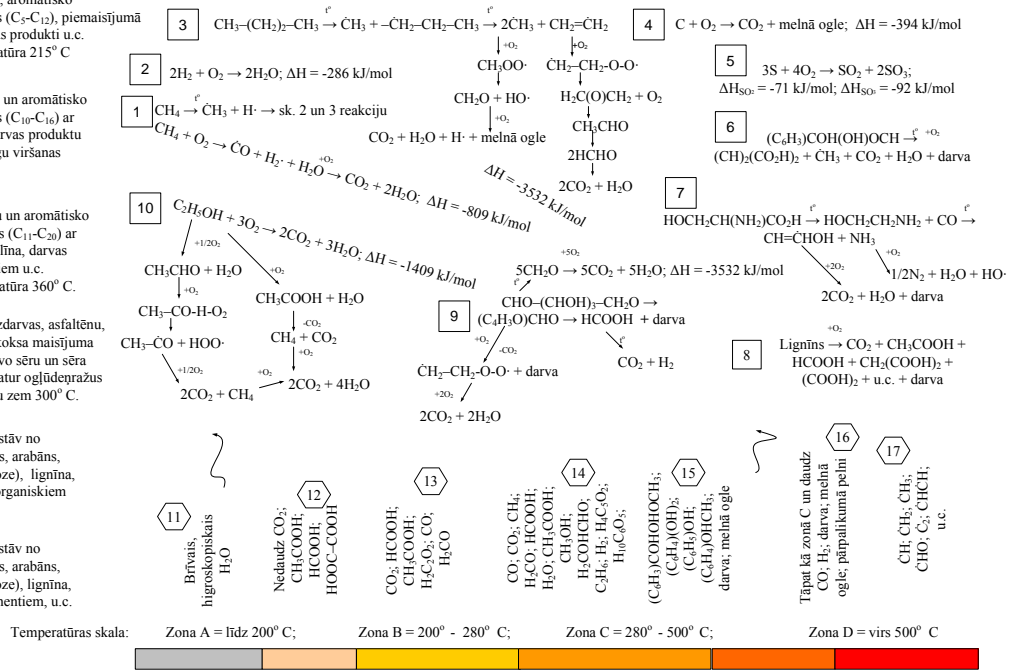
Sastāv no darvas, akcīzdarvas, asfaltēnu, karbēnu, karboīdu un koksas maisījuma (C₁₈ un augstāki), satur brīvo sēru un sēra savienojumus u.c. Nesatur ogļūdeņražus ar viršanas temperatūru zem 300° C.

Salmi

Augu materiāls, kas sastāv no ogļhidrātiem (galaktāns, arabāns, manāns, ksilāns, celuloze), lignīna, olbaltumvielām un neorganiskiem komponentiem, u.c.

Koksne

Augu materiāls, kas sastāv no ogļhidrātiem (galaktāns, arabāns, manāns, ksilāns, celuloze), lignīna, neorganiskiem komponentiem, u.c.

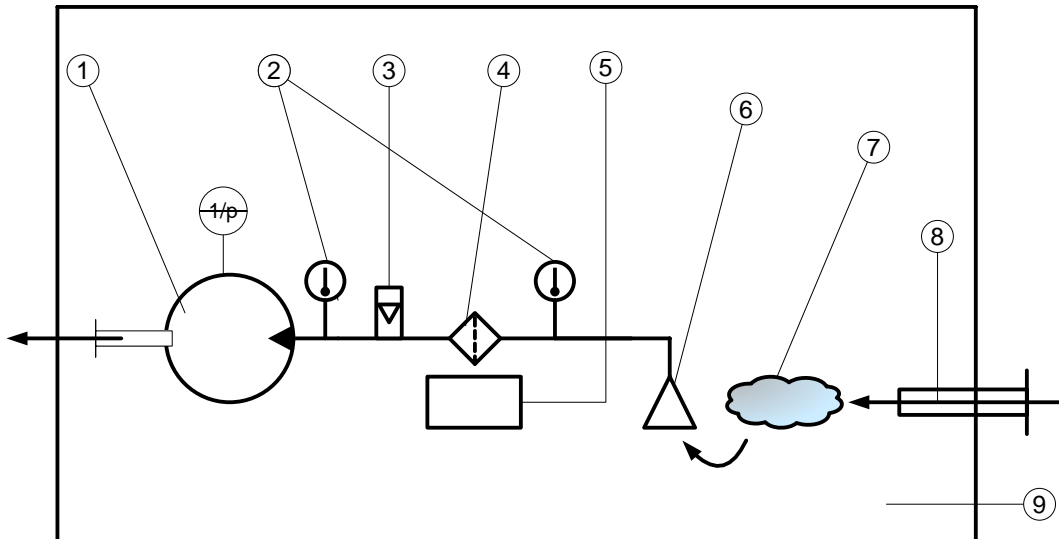


2.9. att. Raksturīgākie dažu kurināmo termodestrukcijas produkti (11-17) un to oksidēšanās reakcijas(1-10) ar O₂ paaugstinātā temperatūrā [66-71]

2.9. attēlā ir apkopotas dažu kurināmo materiālu termodestrukcijas produkti un to oksidēšanās reakcijas ar O_2 paaugstinātā temperatūrā [66-71]. Katram kurināmā materiālam ir raksturīgas iztvaikošanas, uzliesmošanas un eksplozijas temperatūras. Tajās degvielu komponenti ļoti strauji reaģē ar skābekli, norisot lavīnveida reakcijām (noteiktā spiedienā pat līdz eksplozijai). Lai būtu iespējama komponentu sajaukšanās ar O_2 , svarīgs ir pirmais etaps, kurā notiek degvielas iztvaikošana. 2.9. attēlā parādīts temperatūras gradients, kurā notiek lielmolekulāru savienojumu (koksne, salmi, mazuts) pirolīze. Savukārt, petrolejai un benzīnam iztvaikošanas temperatūras ir augstākas. Koksnes masai temperatūras gradientā vispirms iztvaiko ūdens, tam seko karboksil- un metoksil-grupu destruktija, veidojot skābi. Palielinoties temperatūrai, notiek polisaharīdu, lignīna produktu, augstāko alkanu un arēnu degradācija, līdz pakāpei, kad produkti pāriet gāzveida stāvoklī un noris reakcijas ar skābekli. Ja O_2 difūzija gāzu plūsmā pietiekama, var realizēties topoķīmiskas reakcijas (4), kas notiek pirolīzes rezultātā. Benzola un petrolejas komponentu oksidācijas reakcijas ar O_2 galvenokārt notiek pēc radikāļu mehānisma, kā tas redzams 3. reakcijā ar alkāniem. Vieni no iespējamajiem reakciju starpproduktiem ir peroksīdi, kas tālāk aktīvi reaģē ar O_2 . 9. reakcijā attēlota furfurola veidošanās no polisaharīda, 6. un 8. reakcijā - lignīna produktu, bet 7. – aminoskābes destruktija.

2.3.3. Aerosolu daļiņu paraugu ņemšana no automobiļu izplūdes gāzēm

Ņemot aerosolu daļiņu paraugus no gaisa pilsētu ielās un analizējot to sastāvu, iegūst kopējo informāciju par dažādu piesārņotājvielu emisijas avotu radīto piesārņojumu. Izveidotā vienkāršā aerosolu daļiņu ņemšanas sistēma (2.10. att.), kas sastāv no slēgtas kameras, kas pievienota pie automobiļa izpūtēja, un aerosolu daļiņu uztveršanas sistēmas uz filtriem. Šāda sistēma ļauj uztvert aerosolu daļiņas, kas izdalās tieši no automobiļa stāvgāzēm. Tā iespējams ne tikai iegūt informāciju par pilsētas ielu krustojumā stāvošo automobiļu emitēto aerosolu daļiņu sastāvu, bet, ņemot un analizējot paraugus individuāli no dažādu transporta līdzekļu izplūdes gāzēm, var izvērtēt automobiļu riska faktoru atkarībā no tā vecuma un lietotās degvielas. Eksperimentiem izvēlējas dažādu modeļu un izlaidumu gadu automašīnas.



2.10. att. Tehnoloģiskā shēma sistēmai aerosolu daļiņu ņemšanai no automobiļu izplūdes gāzēm

Apzīmējumi: 1–vakuuma sūknis ar ventili gaisa plūsmas regulēšanai; 2–termometrs; 3– rotamets ar ventili gaisa plūsmas regulēšanai; 4–aerosola daļiņu uztvērējfiltra turētājs; 5–sildelements; 6–lejupvērsta piltuve gaisa iesūkšanai; 7–dūmgāzes; 8–automobiļa izpūtējs; 9-bokss; 1/p–manometrs spiediena mērīšanai.

2.3.4. Ūdens paraugu ņemšana

Ūdens paraugu ņemšana no Lielā Baltezera un Mazā Baltezera notika saskaņā LVS ISO 5667-4:2000 standartu (ISO 5667-4 Ūdens kvalitāte; Paraugošana; 4. daļa: Ezeru, dabas un cilvēku veidoto ūdenskrātuvju ūdeņu paraugu ņemšanas ieteikums). Ūdens paraugi no Lielā Baltezera ņemti ezera centrā 1 m dziļumā. Ūdens paraugi no Mazā Baltezera ņemti 1 m pirms sūknēšanas sistēmas, kura sūknē ūdeni no Mazā Baltezera uz infiltrācijas baseiniem.

2.3.5. Skuju paraugu ņemšana

Skujas ņemtas ar vienas vai divu nedēļu (pirmā gada skujas) un ar mēneša intervālu (otrā gada skujas) no nobriedušiem priežu kociem (*Pinus sylvestris*) Juglā, Liepainē un Krāslavā. Kopumā ievāktas un analizētas 180 skujas. Augsnes pH virsējā 25 cm biezā slānī bija 4,8 (KCI) Juglā un 6,3 (KCI) Liepainē. Paraugu ņemšanas vietā

Juglā 25 gadus veci koki tika izvēlēti nejaušas atlasē principa, salīdzināšanai skujuņņēmtas arī no 100 gadus veca koka Krāslavā (apmēram 20 m augstumā ziemeļu pusē un 27 m augstumā dienvidu pusē, augsnes pH 4,1 (KCl)) un no 40 gadus veca koka Rīgā (augšņes pH 5,6 (KCl)). Paraugu ņemšanai katra koka izvēlētie zari atradās koka vainaga dienvidu pusē 5 m augstumā no zemes. Katrā reizē analīzei izvēlēta viena vidējā skuja no jaunākā dzinuma katrā zarā un transportēta uz laboratoriju slēgtā plastikāta maisiņā.

2.4. Paraugu sagatavošana analīzei

2.4.1. Aerosolu daļiņu paraugu sagatavošana analīzei

Pirms mineralizācijas mikroviļņos SP un ICP-MS analīzei izvēlētie teflona filtri ar notīrītām nerūsējošā tērauda šķērītēm tiek izgriezti no plastikāta gredzena un ievietoti 100 mL augstspiediena (100 bar) teflona trauciņos.

Lai aerosolu daļiņu paraugu mineralizācija mikroviļņos būtu pilnīga, jāizvēlas piemērotākie reaģenti un apstākļi. Mineralizācijai izvēlēta koncentrēta slāpekļskābe, jo tā ir stiprs organisko vielu oksidētājs, sarežģītu struktūru ogļūdeņražus pārvērš H₂O un CO₂ un ar lielāko daļu elementu veido ūdenī šķīstošus sāļus. HNO₃ ICP-MS sistēmā rada minimālus matricas efektus, jo H, N un O komponenti jau eksistē plazmā [72]. Kā nākamais izvēlēts koncentrēts ūdeņraža peroksīds iepriekš minēto iemeslu dēļ un tādēļ, ka tas spēj samazināt NO tvaikus un samazināt spiedienu aizvērtajā mineralizācijas trauciņā [47, 73, 74]. No HCl, HClO₄ un H₂SO₄ lietošanas parasti izvairās, jo tādā veidā ICP-MS sistēmā papildus tiek ievadīti traucējoši elementi [75]. Aerosolu daļiņu paraugiem mineralizācijas procesā parasti pievieno fluorūdeņražskābi, lai sagrautu silīcija dioksīda matricu un izšķīdinātu saistītos neorganiskos savienojumus. Literatūrā ir aprakstīti mineralizācijas procesi bez HF lietošanas [48, 76], taču tādejādi ekstrakcija no parauga ir nepilnīga un samazinās daudzu elementu atgūstamība [77, 78]. HF pievienošana paraugiem var izraisīt nešķīstošu vai vāji šķīstošu sāļu veidošanos, ICP-MS analītiskā signāla dreifu un piesārņošanos, līdz ar to kodinot paraugu ņemšanas caurulīti iekārtas plazmas veidotājā. Lai novērstu šos traucējošos efektus, tika nolemts paraugiem pievienot pēc iespējas mazāku daudzumu HF, tādejādi izvairoties no H₃BO₃ pievienošanas, ko parasti lieto HF pārpalikuma likvidēšanai [72, 73]. H₃BO₃

pievienošanai mineralizācijas maisījumam ir vairāki trūkumi, piemēram, tā var izraisīt signāla slāpēšanu un boru saturošo daļiņu radītos spektrālos traucējumus ICP-MS analīzē. Tāpat H_3BO_3 pievienošana var samazināt zīmju elementu atgūstamību. Ņemot vērā visu iepriekšminēto, mineralizācijai tika izmantots šāds reaģentu maisījums: koncentrēta HNO_3 (5,0-7,0 mL), koncentrēts H_2O_2 (2,0 mL), kā arī koncentrēta HF (0,3 mL).

Apkopojot literatūrā aprakstītos mineralizācijas parametrus, sākotnēji izvēlējamies mineralizāciju veikt četrās stadijās ievērojot parametrus, kas apkopoti 2.1. tabulā.

2.1. tabula

Parametri paraugu mineralizācijai

SOLIS	JAUDA, W	JAUDAS IZVĒRSES LAIKS, min	IZTURĒŠANAS LAIKS, min
1.	250	5	15
2.	400	5	5
3.	600	2	3
4.	0	0	30

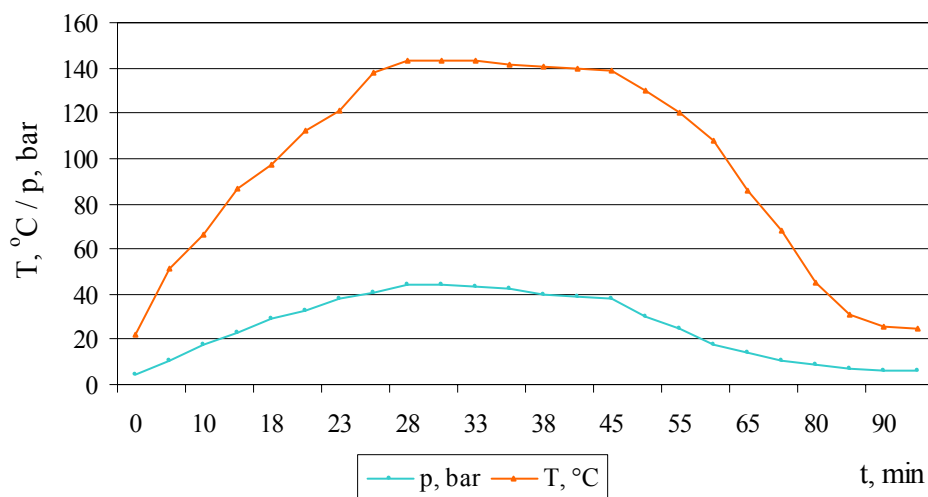
Taču, izdarot mineralizāciju ar šādiem parametriem, temperatūra mineralizācijas trauciņos nerasniedza pat 100 °C un, apskatot iegūtos šķīdumus, bija redzamas neizšķīdušas aerosolu daļiņas. Pilnīgai daļiņu izšķīdināšanai, eksperimentāli veikta metodes pielāgošana dotā tipa mikroviļņu iekārtai un tās trauciņiem. Mineralizācija veikta trīs stadijās, ievērojot, 2.2. tabulā dotos, parametrus.

2.2. tabula

Parametri paraugu mineralizācijai

SOLIS	JAUDA, W	JAUDAS IZVĒRSES LAIKS, min	IZTURĒŠANAS LAIKS, min
1.	600	5	35
2.	400	5	20
3.	0		30

Temperatūras un spiediena kontrole tika veikta pēc noteikta laika intervāla. Tipiskas temperatūras un spiediena izmaiņas parādītas 2.11. attēlā. Kā parādīja kontroles rezultāti, temperatūras un spiediena sadalījums visos teflona traučīnos bija pietiekami homogēns ($\Delta T = 3 - 5 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta p = 0,5 - 1,5 \text{ bar}$).



2.11. att. Tipiskas temperatūras (T, °C) un spiediena (p, bar) izmaiņas mineralizācijas procesā

Pēc mineralizācijas iegūtais ekstrakts kopā ar atlikušo filtru tika pārņemts 100 mL polipropilēna traučīnos. Teflona traučīnos vairākkārt skaloja ar nelielām dejonizēta ūdens porcijām, skalojumus pievienoja šķīdumam. Pēc mikroviļņu mineralizācijas veikta iegūtā ekstrakta ietvaicēšana kvarca kolbiņās ar speciāli pielāgotām slēgtām piltuvītēm, lai atbrīvotos no sākotnēji pievienoto reaģentu traucējošās ietekmes paraugu analīzēs. Beigās šķīdumus traučīnos atšķaidīja līdz noteiktam tilpumam. Sagatavotos šķīdumus līdz analīzes veikšanai uzglabāja apmēram 4 °C temperatūrā. Katrā paraugu sērijā tādā pašā veidā analīzei sagatavots arī tukšais paraugs.

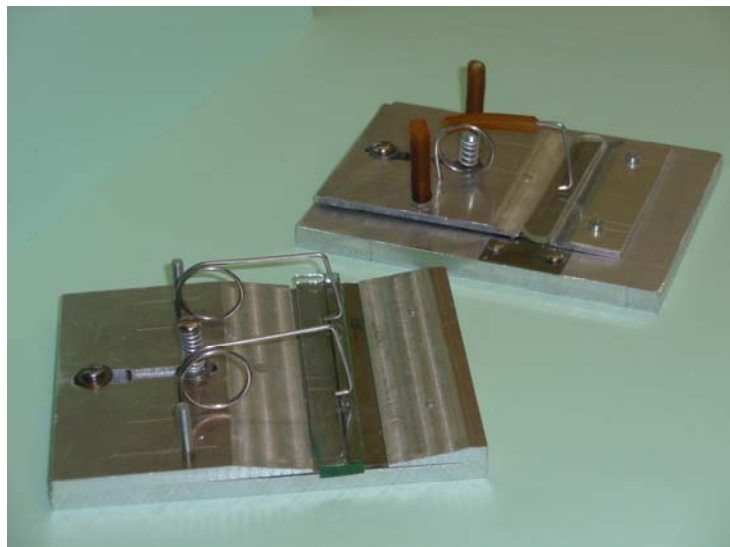
2.4.2. Ūdens paraugu sagatavošana analīzei

Pirms ūdens paraugu analīzes ar stripinga potenciometru ūdens tika mineralizēts, lietojot sekojošu mineralizācijas metodi atmosfēras spiedienā: pie 25 mL ūdens parauga pievienoja 4 mL koncentrētas HNO_3 un 2 mL 30 % H_2O_2 un veica mineralizāciju 130 °C temperatūrā divas stundas kvarca koniskās kolbiņās ar laboratorijā izveidotām slēgtām kvarca piltuvītēm, lai būtiski samazinātu paraugu piesārņošanās iespējas. Pēc

mineralizācijas un paraugu ietvaicēšanas katru paraugu atšķaidīja ar dejonizētu ūdeni līdz 25 mL. Katrā paraugu sērijā tādā pašā veidā analīzei sagatavots tukšais paraugs.

2.4.3. Skuju paraugu sagatavošana analīzei

Skujas analizēja ar enerģijas dispersīvo rentgenstaru fluorescences metodi, kas nav destruktīva metode. Pirms analīzes ir nepieciešams skuju tikai izžāvēt un iztaisnot. Tas tika veikts ar laboratorijā izgatavotu alumīnija ierīci (2.12. att.), kas no iekšpuses pārklāta ar molibdēna plāksnīti, tādējādi izvairoties no iespējamā piesārņojuma skuju žāvēšanas procesā. Taisnošanas process norisinās divas līdz trīs stundas 70 °C temperatūrā.



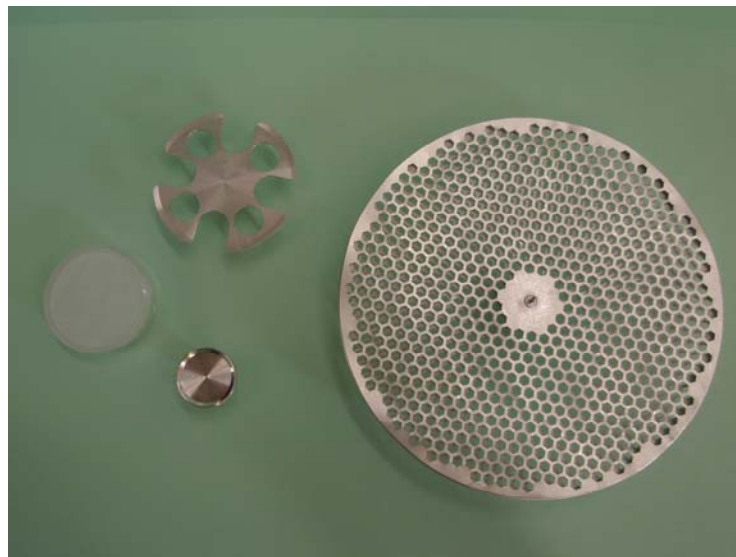
2.12. att. Skuju taisnotāji

2.5. Paraugu analīze

2.5.1. Aerosolu daļiņu masas koncentrāciju noteikšana

Aerosolu daļiņu masas koncentrāciju noteikšana balstīta uz gravimetrisko analīzi (gadījumā, ja paraugu ņemšanai lietots dihotomais impaktors). Teflona filtri pirms svēršanas, pirms un pēc parauga ņemšanas vismaz diennakti izturēti slēgtā boksā

kontrolētas temperatūras (20-23 °C) un mitruma (25 %) režīmā. Filtri svērti ar mikroanalītiskajiem svariem Sartorius, kuri ievietoti šajā pašā boksā. Sākotnēji svaru aprīkojumā bija divu veidu svaru kausi ar izmēriem 20 mm un 125 mm (2.13. att.) Teflona filtru svēršanai no šiem piemērotāki ir lielākā izmēra svaru kausi, jo sverot uz 20 mm svaru kausiem, teflona filtrs noliecas un svaru rādījumi nav pareizi. Bet darba gaitā, nācās atzīt, ka 125 mm svaru kausi arī nav piemēroti. Šie svaru kausi sastāv no ļoti viegli deformējamām divām daļām – kausa pamatnes un vāciņa, ko katrā filtra uzlikšanas un noņemšanas reizē ir jāpaceļ un jānovieto atpakaļ uz svaru pamatnes. Šī procedūra paildzina svēršanas procesu un iegūto svaru rādījumu diferences bija pārāk lielas. Tādēļ pēc pasūtījuma tika izgatavots 50 mm svaru kauss, un tā lietošana nodrošina daudz precīzāku un ātrāku svēršanu. Daļiņu masas koncentrāciju aprēķinos ņemti vērā daļiņu masa un izsūknētais gaisa tilpums (pārrēķināts uz standartapstākļiem).



2.13. att. Dažādu izmēru svaru kausi un teflona filtrs

2.5.2. Kvēpu masas koncentrāciju noteikšana

Kvēpu jeb melnās ogles masas koncentrāciju noteikšanai šajā darbā lietoti divi dažādi reflektometri – Black Carbon Detector FH 62 I-R un Smokestain Reflectometer M43D. Reflektometram FH 62 I-R ir labi izstrādāta melnās ogles noteikšanas metodika, izmantojot kalibrēšanas standartus. Turpretim reflektometram M43D, kuru ir ļoti

vienkārši lietot, tā ir samērā sarežģīta un laikietilpīga, turklāt tā pielāgota Lielbritānijas mērvienību sistēmai. Tādēļ veikta šo abu reflektometru savstarpēja kalibrēšana. Vieni un tie paši melnās ogles paraugi mērīti ar abiem reflektometriem un, salīdzinot iegūtos rezultātus no reflektometra FH 62 I-R, kas uzrāda daļiņu nomelninājuma pakāpi voltos, bet reflektometrs M43D – atstarotās gaismas intensitāti procentos, iegūta lineāra sakarība, ko apraksta 5. vienādojums.

$$U_{RZ} = 0,0887 \cdot I_{at} - 0,125 \quad (5)$$

Tā kā reflektometrs FH 62 I-R pētnieciskajā darbā tika nodots uz noteiktu laiku, turpmākie mērījumi veikti ar reflektometru M43D un melnās ogles masas koncentrāciju aprēķinos izmantotas sekojošas sakarības:

$$RZ = RZ_{\max} \cdot \frac{U_{RZ_0} - U_{RZ}}{U_{RZ_0} - U_{RZ_{\max}}} \quad (6)$$

RZ_{\max} - kvēpu nomelninājuma pakāpes maksimālā vērtība (9 V);

U_{RZ_0} – sprieguma vērtība tīram filtram (8 V);

$U_{RZ_{\max}}$ – sprieguma vērtība, mērot pilnīgi melnu filtru (0,38 V);

U_{RZ} - nomērītā filtra plankuma sprieguma vērtība, V;

RZ_0 – kvēpu vērtība tukšam filtram, (0,43 V);

V - gaisa tilpums, m³;

RM_1 – kvēpu masa uz filtra putekļu līmenī, (11,2 μg).

$$\gamma = -\frac{RM_1}{V} \cdot \ln \left(1 - \frac{RZ - RZ_0}{k \cdot RZ_{\max}} \right) \quad (7)$$

Izmantojot FH 62 IR un M43D aparātu savstarpējo kalibrāciju un sakarības 5 – 7, aprēķinātas aerosolu daļiņu kvēpu masas koncentrācijas γ , μg m⁻³. Ievērojot to, ka melnās ogles mērītāja un reflektometra M43D mērīšanas pamatprincipi ir atšķirīgi, veikta vēl papildus savstarpēja iekārtu salīdzināšana. Aparātu salīdzināšana norisinājās divējādi. Salīdzināšanai tika izmantoti ar melnās ogles mērītāju Carusso iegūtie kvēpu paraugi ar zināmām melnās ogles masas koncentrācijām (γ , μg m⁻³) un caurlaidības (T, %) vērtībām. Vispirms ar melnās ogles mērītāju tika ievākti kvēpu paraugi ar noteiktu nomelninājuma pakāpi caurlaidības diapazonā no 10 līdz 90 %, t.i. tika ievākti paraugi ar dažādiem melnās ogles daudzumiem. Aparāta darbības režīmos tika uzdots

vākt paraugu līdz caurlaidība sasniedz, piemēram, 10 %, 20 %, 30 % utt. Kad noteiktā nomelninājuma pakāpe sasniegta, aparāts automātiski uzsāk nākamā parauga ņemšanu. Ar katru caurlaidības vērtību iegūti pieci paraugi. Tad šo filtru nomelninājums nomērīts ar reflektometru M43D un iegūtas atstarotās gaismas intensitātes vērtības (I_{at} , %). Vispirms aprēķinātas vidējās I_{at} vērtības no visiem pieciem paraugiem katrai caurlaidības pakāpei. Tad šīs vidējās vērtības nogludinātas, izmantojot matemātiskās nogludināšanas sakarības. Nogludinātie I_{at} rezultāti un atbilstošās caurlaidības tika apkopoti, savstarpējās salīdzināšanas sakarības iegūšanai. Salīdzināšanai iegūtie I_{at} dati apkopoti piecās grupās un rezultāti tika gludināti. Šīs matemātiskās sakarības ļauj nogludināt nejaušas kļūdas, bet neizmaina eksperimenta rezultātu kopējo tendenci. Tā, salīdzinot iegūtās taisnes korelācijas koeficientus, vidējām I_{at} nogludinātām vērtībām un grupēto I_{at} nogludināto vērtību korelācijas koeficientus, tie ir gandrīz vienādi, tad var secināt, ka eksperimentos nav pieļautas nejaušas novirzes. T , % un I_{at} , % vērtības izmantotas lineāras sakarības iegūšanai.

Abu aparātu salīdzināšana veikta, vieniem un tiem pašiem filtriem salīdzinot kvēpu masas koncentrācijas. Respektīvi, paraugiem ar zināmu kvēpu masas koncentrāciju, kas noteikta ar Carusso, nomērīta atstarotās gaismas intensitāte ar reflektometru M43D. Izmantojot iepriekš minētās sakarības 5 - 7, aprēķinātas doto paraugu kvēpu masas koncentrācijas, kas salīdzinātas ar Carusso noteiktajām kvēpu masas koncentrācijām.

2.5.3. SP metodes parametru optimizācija Cd^{2+} , Pb^{2+} un Cu^{2+} jonu masas koncentrāciju noteikšanai

Pirms uzsākt metālisko elementu analīzi ar SP, veikta šīs metodes parametru optimizēšana Cd^{2+} , Pb^{2+} un Cu^{2+} noteikšanai aerosolu daļiņu un ūdeņu ekstraktu paraugos. Eksperimentus uzsākot, vispirms jānoskaidro, kādi faktori varētu ietekmēt strippingpotenciometrisku iepriekš minēto jonu noteikšanu. Lai varētu izraudzīties faktorus, kas ietekmē eksperimentus un to iznākumu, tiem ir jāatbilst vairākiem izvēles kritērijiem:

- *faktoriem jābūt neatkarīgiem* – tie nedrīkst būt funkcionāli vai korelatīvi saistīti,

- faktoriem jābūt savienojamiem – jāpastāv iespējamībai faktoros realizēt visās vajadzīgajās līmeņu kombinācijās saskaņā ar eksperimenta plāna prasībām, turklāt neradot nerealizējamas vai avārijas situācijas,

- faktoros var realizēt vajadzīgos līmeņos un izmērīt ar pietiekami labu precizitāti.

Ja iepriekš ir zināms, ka eksperimentu ietekmē tikai daži vai nedaudzi faktori, tad šo eksperimentu ir viegli plānot, bet parasti, atkarībā no eksperimenta mērķa un pētāmās sistēmas lieluma, var variēt arī faktoru skaits [79]. Stripinga procesu ietekmē vairāki faktori – temperatūra, elektrolīzes laiks un potenciāls, vides pH, nosakāmo metālu koncentrācija u.c. Līdz ar to darba mērķis ir noskaidrot, cik lielā mērā stripinga procesu ietekmē katrs no šiem faktoriem. Sastādot matemātiski plānoto eksperimentu, izvēlēti septiņi mainīgie faktori: elektrolīzes laiks, elektrolīzes potenciāls, stripinga strāvas stiprums, Cd^{2+} , Pb^{2+} un Cu^{2+} jonu koncentrācija šķīdumā, vides pH, temperatūra un pieliktais dzīvsudraba jonu šķīduma tilpums oksidēšanas procesa veicināšanai, skatīt 2.3. tabulu:

2.3. tabula

Izvēlētie mainīgie faktori, to līmeņi un soļi

Faktoru līmeņi un soļi	X_1 t, s	X_2			X_3 I, μA	X_4			X_5 pH	X_6 T, $^{\circ}\text{C}$	X_7 Hg^{2+} , mL
		E, V Cd^{2+}	E, V Pb^{2+}	E, V Cu^{2+}		γCd^{2+} , $\mu\text{g L}^{-1}$	γPb^{2+} , $\mu\text{g L}^{-1}$	γCu^{2+} , $\mu\text{g L}^{-1}$			
2	220	-1,45	-1,90	-1,3	0,20	4,1	245	245	2	50	18
1	170	-1,15	-1,55	-1,1	0,35	3,1	185	185	1,5	40	14
0	120	-0,85	-1,20	-0,9	0,50	2,1	125	125	1	30	10
-1	70	-0,55	-0,85	-0,7	0,65	1,1	65	65	0,5	20	6
-2	20	-0,25	-0,50	-0,5	0,80	0,1	5	5	0	10	2
δ	50	0,3	0,35	0,2	0,15	1	60	60	0,5	10	4

2.3. un 2.4. tabulās tiek apzīmēti:

X_1 – elektrolīzes laiks t, s;

X_2 – elektroda potenciāls E, V;

X_3 – stripinga strāvas stiprums I, μA ;

X_4 – jonu masas koncentrācijas analizējamā šķīdumā γ , $\mu\text{g L}^{-1}$;

X_5 – vides pH vērtība tiek nodrošināta ar HCl, 5 mol L^{-1} ;

X_6 – analizējamā šķīduma temperatūra T, $^{\circ}\text{C}$;

X_7 – analizējamajam šķīdumam pieliktā Hg^{2+} jonu šķīduma ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) tilpums v, mL;

Optimizācija pamatojas uz eksperimentu veikšanu saskaņā ar otrās kārtas rotablo kompozīcijas plānu – faktoriem uzstādītas izvēlētas vērtības un veikti eksperimenti. Otrās kārtas rotablā kompozīcijas plāna eksperimenti sadalīti 3 daļās: pilnais faktoreksperiments – visās faktoru kombinācijās katra faktora skaitliskā vērtība ir vai nu -1 vai +1 līmenī (kodētajās vērtībās); eksperimenti zvaigžņu punktos – faktoru kombinācijā viena faktora skaitliskā vērtība ir vai nu -2 vai +2 līmenī, savukārt pārējo faktoru skaitliskās vērtības attiecīgi ir 0 līmenī; eksperimenti plāna centrā – katra faktora skaitliskās vērtības visās kombinācijās ir 0 līmenī. Ja ir 7 mainīgie parametri, tad pilnajā faktoreksperimentā ir 16 eksperimentu sērijas (šo skaitli iegūst mainīgo faktoru skaitu reizinot ar 2 un pieskaitot 2), zvaigžņu punktos jāveic 14 eksperimentu sērijas (mainīgo faktoru skaits reizināts ar 2) un plāna centrā jāveic tik eksperimentu sērijas, cik ir mainīgo faktoru, šajā gadījumā tas ir 7 eksperimentu sērijas. Kopumā otrās kārtas rotablais kompozīcijas plāns paredz veikt 37 eksperimentu sērijas. Vadoties no izvēlētajiem faktoriem, to līmeņiem un soļiem, sastādīta arī rotablā otrās kārtas kompozīcijas plāna matrica kodētajās vērtībās, skatīt 2.4. tabulā.

Rotablā otrās kārtas kompozīcijas plāna matrica kodētajās vērtībās

	Nr.	X ₁ t, s	X ₂ E, V	X ₃ I, μ A	X ₄ Me γ , μ g L ⁻¹	X ₅ pH	X ₆ T, °C	X ₇ Hg ²⁺ šķīd., mL
PFE*	1.	+	+	+	+	+	+	+
	2.	-	+	+	+	-	-	+
	3.	+	-	+	+	-	+	-
	4.	-	-	+	+	+	-	-
	5.	+	+	-	+	+	-	-
	6.	-	+	-	+	-	+	-
	7.	+	-	-	+	-	-	+
	8.	-	-	-	+	+	+	+
	9.	+	+	+	-	+	+	+
	10.	-	+	+	-	-	-	+
	11.	+	-	+	-	-	+	-
	12.	-	-	+	-	+	-	-
	13.	+	+	-	-	+	-	-
	14.	-	+	-	-	-	+	-
	15.	+	-	-	-	-	-	+
	16.	-	-	-	-	+	+	+
ZVAIGŽŅU PUNKTI	17.	2	0	0	0	0	0	0
	18.	-2	0	0	0	0	0	0
	19.	0	2	0	0	0	0	0
	20.	0	-2	0	0	0	0	0
	21.	0	0	2	0	0	0	0
	22.	0	0	-2	0	0	0	0
	23.	0	0	0	2	0	0	0
	24.	0	0	0	-2	0	0	0
	25.	0	0	0	0	2	0	0
	26.	0	0	0	0	-2	0	0
	27.	0	0	0	0	0	2	0
	28.	0	0	0	0	0	-2	0
	29.	0	0	0	0	0	0	2
	30.	0	0	0	0	0	0	-2
PLĀNA CENTRS	31.	0	0	0	0	0	0	0
	32.	0	0	0	0	0	0	0
	33.	0	0	0	0	0	0	0
	34.	0	0	0	0	0	0	0
	35.	0	0	0	0	0	0	0
	36.	0	0	0	0	0	0	0
	37.	0	0	0	0	0	0	0

* PFE – Pilnais faktoreksperiments

Rotablā otrās kārtas kompozīcijas plāna rezultātu matemātiskai apstrādei nepieciešams veikt sekojošus aprēķinus. Eksperimentu mēģinājumu skaitu N nosaka izmantojot formulu:

$$N = 2^{K-3} + 2K + N_0 \quad (8)$$

K – mainīgo faktoru skaits (7);

N_0 – mēģinājumu skaits plāna centrā (7).

Vispirms aprēķina mēģinājumu rezultātu vidējās aritmētiskās vērtības no paralēlo mēģinājumu vērtībām, to dispersijas s_n^2 un tām atbilstošo brīvības pakāpju skaitu f :

$$s_n^2 = \frac{1}{f} \sum_{m=1}^M (y_{nm} - y_{n(vid)})^2 \quad (9) \quad f = M-1 \quad (10)$$

M – paralēlo mēģinājumu skaits;

f – brīvības pakāpju skaits.

Pārbauda dispersiju s_n^2 homogenitāti, lietojot Kohrēna kritēriju.

$$\frac{\max s_n^2}{\sum_{n=1}^N s_n^2} < G(q; f) \quad (11)$$

Ja izpildās sakarība, kur $G(q; f)$ - Kohrēna kritērija kritiskā vērtība pie attiecīgā būtiskuma līmeņa q un brīvības pakāpēm f , tad attiecīgās dispersijas var uzskatīt par homogēnām. Visās eksperimentu sērijās aprēķinātās dispersijas bija homogēnas un eksperimenta plānošanas metodes aprēķinus varēja turpināt. Konstantes A , B , C , kuras ir nepieciešamas otrās kārtas regresijas vienādojuma iegūšanai, aprēķina, izmantojot sekojošas formulas:

$$A = \frac{1}{2 \cdot B \cdot [(K+2) \cdot B - K]} ; (12) \quad B = \frac{K \cdot N}{(K+2) \cdot (N - N_0)} ; (13) \quad C = \frac{N}{2^K + 2 \cdot \alpha^2} \quad (14)$$

un summas:

$$S_o = \sum_{n=1}^{37} y_n ; (15) \quad S_i = \sum_{n=1}^{37} x_{in} \cdot y_n ; (16) \quad S_{ij} = \sum_{n=1}^{37} x_{in} \cdot x_{jn} \cdot y_n ; (17) \quad S_{ii} = \sum_{n=1}^{37} x_{in}^2 \cdot y_n \quad (18)$$

No plāna centrā veiktajiem 7 paralēlajiem mēģinājumiem aprēķina atkārtotamības dispersiju s_{atk}^2 un brīvības pakāpju skaitu f_{atk} :

$$S_{atk}^2 = \frac{1}{f_{atk}} \sum_{n=1}^{N_0} (y_{nm} - y_{n(vid)})^2 \quad (19) \quad f_{atk} = N_0 - 1 \quad (20)$$

Aprēķina otrās kārtas regresijas vienādojuma koeficientus:

$$b_o = \frac{2AB}{N} \left[S_o B(K+2) - C \sum_{i=1}^K S_{ii} \right]; \quad (21) \quad b_i = \frac{CS_i}{N}; \quad (22)$$

$$b_{ij} = \frac{CS_{ij}}{BN}; \quad (23) \quad b_{ii} = \frac{AC}{N} \{ S_{ii} C [B(K+2) - K] + C(1-B) \sum_{k=1}^K S_{kk} - 2BS_o \}; \quad (24)$$

un koeficientu dispersijas:

$$S_{bo}^2 = \frac{S_{atk}^2}{N-K}; \quad (25) \quad S_{bi}^2 = \frac{S_{atk}^2}{N}; \quad (26)$$

$$S_{bij}^2 = \frac{C^2 S_{atk}^2}{BN}; \quad (27) \quad S_{ii}^2 = \frac{AC^2 S_{atk}^2}{N} [B(K+1) - (K-1)] \quad (28)$$

Tālāk veic koeficientu statistiskos novērtējumus. Pieņemts uzskatīt, ka koeficients b_i ir statistiski nozīmīgs, ja

$$\frac{|b_i|}{S_{b_i}} > t(q; f_{atk}), \quad (29)$$

kur $t(q; f_{atk})$ – t-kritērija kritiskā vērtība, ja būtiskuma līmenis $q = 0,05$ un brīvības pakāpju skaits f_{atk} . Pretējā gadījumā attiecīgo faktoru izslēdz no regresijas vienādojuma kā statistiski nenozīmīgu. Nobeigumā uzraksta otrās kārtas regresijas vienādojumu kodētajos faktoros ar statistiski nozīmīgajiem koeficientiem.

$$\hat{y} (Cd) = 7,38 + 0,15x_2 + 0,12x_4 - 0,22x_1^2 + 0,13x_1x_5 - 0,23x_2^2 - 0,22x_3^2 - 0,001x_3x_5 + 0,13x_3x_7 - 0,22x_4^2 - 0,22x_5^2 - 0,0005x_5x_6 - 0,22x_6^2 - 0,23x_7^2 \quad (30)$$

$$\hat{y} (Pb) = 504,66 + 9,04x_4 - 15,39x_1^2 - 15,57x_2^2 - 15,30x_3^2 - 15,18x_4^2 - 15,23x_5^2 - 15,37x_6^2 - 14,99x_7^2 \quad (31)$$

$$\hat{y} (Cu) = 536,04 - 0,16x_1 + 0,76x_2 + 10,06x_4 + 0,97x_5 - 2,34x_7 - 16,50x_1^2 + 0,36x_1x_2 - 0,31x_1x_4 - 0,74x_1x_5 + 0,19x_1x_6 - 0,34x_1x_7 - 16,11x_2^2 - 0,55x_2x_3 + 0,19x_2x_4 + 0,22x_2x_5 - 0,36x_2x_6 + 0,69x_2x_7 - 16,18x_3^2 + 0,62x_3x_4 - 0,34x_3x_5 + 0,22x_3x_6 + 0,74x_3x_7 - 16,09x_4^2$$

$$+0,23 x_4x_5 + 0,16 x_4x_6 - 0,33 x_4x_7 - 16,31x_5^2 - 0,55x_5x_6 - 16,21x_6^2 + 0,36 x_6x_7 - 16,21x_7^2 \quad (32)$$

Tālāk aprēķina regresijas vienādojuma adekvātuma dispersiju s_{ad}^2 un brīvības pakāpju skaitu f_{ad} :

$$s_{ad}^2 = \frac{1}{f_{ad}} \sum_{n=1}^N (y_{n(vid)} - y_n)^2 - s_{atk}^2 (N_0 - 1); \quad (33)$$

$$f_{ad} = N - \frac{(K + 2)(K + 1)}{2} - (N_0 - 1) \quad (34)$$

Otrās kārtas regresijas vienādojuma adekvātumu pārbauda, lietojot F-kritēriju divu dispersiju salīdzināšanai:

$$\frac{s_{ad}^2}{s_{atk}^2} < F_{krit}(q; f_{ad}; f_{atk}) \quad (35)$$

Ja dispersiju attiecība mazāka par F-kritērija kritisko vērtību $F_{krit}(q; f_{ad}; f_{atk})$ pie būtiskuma līmeņa $q=0,05$ un brīvības pakāpēm f_{ad} , f_{atk} , tad regresijas vienādojums adekvāti apraksta eksperimenta rezultātus [80]. Aprēķina regresijas vienādojumu naturālos faktoros, izmantojot sakarību:

$$X_i = x_i \delta_i + X_{i0} \quad (36)$$

Stripinga potenciometrijas optimizācijas veikšana Cd^{2+} , Pb^{2+} un Cu^{2+} noteikšanai ir būtiska, jo ņemto aerosolu daļiņu paraugu masas ir mazas, līdz ar to zemas ir to ekstraktu koncentrācijas, tādēļ svarīgi analīzi veikt optimālos apstākļos. Izmantojot pieredzi par optimizācijas metodi stripinga potenciometrijā, vēl papildus tā tika izmantota dabas ūdeņu paraugu analīzē.

2.5.4. Metālisko elementu masas koncentrāciju noteikšana gaisa aerosolu daļiņās ar SP metodi

Stripinga mērījumi notiek elektroķīmiskajā šūnā, kas parasti ir gatavota no indifferenta augstspiediena polimēra materiāla. Elektroķīmiskā šūna sastāv no trīs elektrodiem: indikatorelektroda, salīdzināšanas un palīgelektroda, kuri iegremdēti parauga šķīdumā, un maisītāja. Indikatorelektrods no salīdzināšanas un palīgelektroda ir atdalīts ar sāls tiltiņu, kas pildīts ar HCl, 1 mol L⁻¹. Ar stripinga potenciometriju, izmantojot standartpiedevu metodi, vienlaicīgi noteicām šādu metālisko elementu masas koncentrācijas: Pb, Cd, Cu. Uz stikloglekļa virsmas vispirms elektrolītiski izveido plānu

dzīvsudraba slānīti. Šai nolūkā elektrolizē $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ šķīdumu, ieslēdzot strāvu tādā virzienā, lai stikloglekļa elektrodām būtu negatīvs potenciāls, lai tas būtu katods. Noris Hg^{2+} jonu izlādēšanās un stikloglekļa virsma pārklājas ar dzīvsudraba plēvīti. Kad dzīvsudraba kārtiņa ir izveidojusies, sāk nosakāmo elementu koncentrēšanu uz indikatorelektroda.



Strāvas virzienam ir jābūt tādā, lai stikloglekļa potenciāls būtu negatīvs. Šķīdumā esošie katjoni virzās uz stikloglekli un izlādējas uz dzīvsudraba plēves virsmas. Radušies metāla atomi izšķīst dzīvsudraba kārtiņā. Šādā veidā nosakāmie elementi no šķīduma tiek koncentrēti uz stikloglekļa esošajā plānajā dzīvsudraba kārtiņā. Kad elektrolīzes cikls ir pabeigts, strāvu atslēdz. Stikloglekļa potenciālu tad sāk noteikt amalgamā esošo metālu atomu oksidēšanās procesi. Kā oksidētāju izmanto šķīdumā esošo skābekli vai Hg^{2+} jonus. Oksidēšanas procesu var veicināt, ieslēdzot nelielu anodisku strāvu, ko sauc par strippingstrāvu. Sākoties strippinga procesam, vispirms sāk oksidēties kadmija atomi, tad secīgi svina un vara atomi.

Šajā darbā izmantota sekojoša analīzes metode. Pie 5 vai 10 mL analizējamā parauga, elektroķīmiskai šūniņai pielāgotā polietilēna glāzītē, pievienojām 2 - 8 mL (vai vairāk atkarībā no elementu koncentrācijām paraugā) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ standartšķīdumu, $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ un 5 - 15 mL dejonizētu ūdeni. Metālisko jonu masas koncentrācijas noteikšanai izmantoti sekojoši darba režīmi (2.5. tabula), kuri atkarīgi no analizējamo jonu koncentrācijas un to elektroķīmiskajām īpašībām.

Katrā paraugu analīzes reizē analizēts tukšais paraugs, kas sagatavots tādā pašā veidā, kā gaisa aerosolu daļiņu paraugs. Elementu noteikšana izdarīta ar pieciem atkārtojumiem, lietojot standartpiedevu metodi. Metālisko elementu masas koncentrāciju aprēķināšanai gaisā ņemta vērā nomērītā masas koncentrācija, alikvotās daļas tilpums, šķīduma parauga atšķaidījums un gaisa parauga tilpums. Aprēķināta metodes noteikšanas robeža (MNR), kas ir vielas minimālā koncentrācija, ko var noteikt, izmantojot šo metodi ar noteiktu ticamības pakāpi. MNR ir specifiska katram analītam un katrai metodei.

Stripinga potenciometrijas darba režīmi dažādu metālisko elementu jonu masas koncentrācijas noteikšanai gaisa aerosolu paraugos

Parametri	Cd²⁺	Pb²⁺	Cu²⁺
Elektrolīzes laiks, s	120 ÷ 160	120 ÷ 220	120 ÷ 160
Stripinga laiks, s	5 ÷ 10	5 ÷ 10	5 ÷ 10
Stripinga strāva, μA	0,3 ÷ 0,7	< 0,5	0,5
Elektrolīzes potenciāls, V	-1,3	-1,2 ÷ -1,4	-0,95
Attīrīšanas potenciāls, V	-0,05	-0,05	-0,05
Piedevas konc., μg L ⁻¹	1000	1000	1000
Piedevas tilpums, μL	5-50	100-200	100-400

Metodes noteikšanas robežu izskaitļo pēc sekojoša vienādojuma [81, 82]:

$$MNR = t_{f=n-1, P=0,95} \cdot Std / V, \quad (38)$$

kur $t_{f=n-1, P=0,95}$ - Stjudenta koeficients (n-1 brīvības pakāpēm un 0,95 drošību), Std ir attiecīgā metāla noteikšanas eksperimentu standartnovirze (n = 10) un V ir gaisa parauga tilpums (m³), kas atbilst 24 stundu gaisa parauga ņemšanas laikam. Aprēķinātās MNR Cd²⁺ ir 0,1; Pb²⁺ – 0,4 un Cu²⁺ – 2,3 ng m⁻³ attiecīgi.

2.5.5. Metālisko elementu masas koncentrāciju noteikšana gaisa aerosolu daļiņās ar ICP-MS metodi

Ar ICP-MS analizē pēc mineralizācijas līdz noteiktam tilpumam atšķaidīto paraugu. Kopējais analīzes laiks ir apmēram viena minūte, šķīduma patēriņš apmēram 4 mL. Pirms analīzes ICP-MS sistēma iztīrīta ar dejonizēto ūdeni, tad fona korekcijai analizēts šķīdinātājs – 0,15 % slāpekļskābe. Izmantojot piecus kalibrēšanas šķīdumus to koncentrācijas pieaugšanas secībā, veic kalibrēšanu (R² diapazonā no 0,9998 līdz 0,9999), kam seko paraugu analīze. Katrā noteikšanas reizē analizēts pēc tāda paša principa sagatavots tukšais paraugs. Analīzēs izmantotie parametri apkopoti 2.6.tabulā.

**ICP-MS optimizētie darba režīma parametri dažādu metālisko elementu
noteikšanai gaisa aerosolu daļiņās**

Parametri	
Plazmas gāzes plūsmas ātrums, L min ⁻¹	15
Palīgģāzes plūsmas ātrums, L min ⁻¹	1,2
Smidzinātāja gāzes plūsmas ātrums, L min ⁻¹	0,99
Jonu lēcu spriegums, V	7,75
Analīzes laiks, ms	50
Mērījuma nolasījumu skaits	30
Atkārtojumu skaits	5

2.5.6. Metālisko elementu masas koncentrāciju noteikšana aerosolu daļiņās ar EDXRF metodi

Metālisko elementu masas koncentrācijas tika noteiktas ar EDXRF spektrometru Kopenhāgenas Universitātē. Šis spektrometrs ir kompakta, viegli pielāgojama un pietiekami jutīga ierīce ar rentgenstaru lampu, izmantojot Mo kā sekundāro anodu. Primāro staru monohromatizē augsti orientēts pirolītiskais grafiņa kristāls tā, lai raksturīgā Mo K α līnija atbilstu Bragg likumsakarībai $\theta = 6,0^\circ$. Spektrometra analīzes parametri apkopoti 2.7. tabulā.

**EDXRF spektrometra darba režīma parametri dažādu elementu noteikšanai
gaisa aerosolu daļiņās**

Parametri	
Rentgenstaru lampas spriegums, kV	40
Peltjē dzesēta Si(Li) detektora izšķiršanas spēja, eV	146
Peltjē dzesēta Si(Li) detektora aktīvā virsma, mm ²	20
Analīzes laiks, s	2000

Elementu masas koncentrāciju aprēķināšanai, spektrometrs kalibrēts, izmantojot standartreferences materiālu no NIST SRM 2783. 2.8. tabulā uzrādīts dažu elementu koncentrāciju izvērtējums standartreferences materiālā.

**Dažu elementu koncentrāciju un to standartnoviržu (Std) izvērtējums
standartreferences materiālā NIST SRM 2783**

Elementi	Koncentrācijas, (ng cm⁻²)		
	Sertificētā	Nomērītā	Std
Mn	32,1	32,3	0,7
Cu	40,6	37,8	1,5
Ni	6,8	7,9	0,6
Ca	1325,0	1196,0	20

2.5.7. Metālisko elementu masas koncentrāciju noteikšana Lielā Baltezera un Mazā Baltezera ūdeņos ar SP metodi

Pie 5mL mineralizētā ūdens parauga pievienoja 15 mL bidestilēta ūdens, 2 mL Hg(NO₃)₂ šķīdumu, 0,005 mol L⁻¹ un 0,7 mL HCl, 6 mol L⁻¹. Cd²⁺, Pb²⁺ un Cu²⁺ noteikšana sākās ar konstanta potenciāla pievadīšanu: -1,3 V, - 1,25 V un - 0,95 V

attiecīgi. Elektrolīzes laiks variēja no 120 – 300 s. Maisīšanu aptur 30 s pirms elektrolīzes beigām, tad stripinga process ierosināts ar 0,3 līdz 0,7 μA oksidējošu strāvu. Tālāk nomērīts analītiskā signāla smailes laukums un metālisko elementu kvantificēšanai izmantota standartpiedevu metode.

Mn^{2+} un Zn^{2+} noteikšanā dzīvsudraba plēve uz stikloglekļa elektroda uzklāta atsevišķā Hg^{2+} saturošā šķīdumā. Mn^{2+} un Zn^{2+} noteikšanai lietota sekojoša metode: pie 5 mL mineralizētā parauga pievienoja 10 mL bidestilētā ūdens, 0,3 mL $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ar koncentrāciju $0,005 \text{ mol L}^{-1}$, 2 mL amonija buferšķīduma ($\text{pH} = 9$) un 0,2 mL Zn^{2+} ($3,270 \text{ mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$). Mangāna elektrolīze notika pievadot 120 s konstantu potenciālu - 1,7 V. Cinka noteikšana ūdens paraugos tika veikta matricas šķīdumā ar $\text{pH} = 4,7$. Arī šo jonu kvantificēšanai tika izmantota standartpiedevu metode.

2.5.6. Metālisko elementu masas koncentrāciju noteikšana priekšu skujās ar EDXRF metodi

Metālisko elementu masas koncentrācijas noteiktas ar EDXRF spektrometru Gēteborgas Universitātē. Tas ir multielementu spektrometrs ar Ag rentgenstaru lampu un Mo sekundāro anodu. Sekundārā mērķa starojums sasniedz paraugu, no kura savukārt starojumu detektē ar Si(Li) detektoru (aktīvā virsma 80 mm^2 , ar izšķiršanas spēju 173 eV). Ierosinātā stara platumš uz parauga plaknes bija 0,9 mm. EDXRF spektrometra darba režīma parametri dažādu elementu noteikšanai skujās rādīti 2.9. tabulā.

2.9. tabula

EDXRF spektrometra darba režīma parametri dažādu elementu noteikšanai skujās

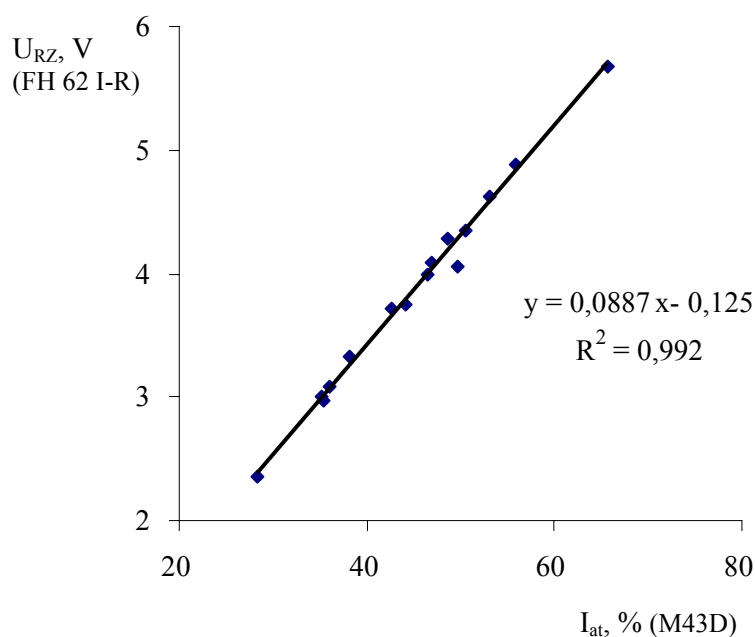
Parametri	
Rentgenstaru lampas spriegums, kV	55
Si(Li) detektora enerģijas izšķirtspēja, eV	173
Si(Li) detektora aktīvā virsma, mm^2	80
Spektra „dzīves laiks”, s	120

Atsevišķās skujas detektētas ar 2 mm mazu soli. 55 mm garas skujas kopējais mērīšanas laiks bija ap 90 minūtēm. Atsevišķa skuja tika novietota horizontāli parauga turētājā, kuru var pārvietot trīs taisnleņķa virzienos ar milimetra desmitdaļu mazu soli. Skujas skenēšana sākas no tās galiņa virzienā uz pamatni. Iegūtie rentgenfluorescences spektri tika apstrādāti un novērtēti ar datorprogrammu AXIL [83]. Tā kā pilnīga kvantificēšana nebija nepieciešama šajā pētījumā, visi rezultāti ir izteikti relatīvās koncentrāciju vienībās.

3. REZULTĀTI UN TO NOVĒRTĒJUMS

3.1. Kvēpu masas koncentrāciju noteikšanas metožu savstarpējā salīdzināšana

Kā aprakstīts darba 2.5.2. apakšnodaļā, kvēpu jeb melnās ogles masas koncentrāciju noteikšanai šajā darbā lietoti divi dažādi reflektometri. Vieni un tie paši melnās ogles paraugi mērīti ar abiem reflektometriem. Savstarpēji salīdzinot iegūtos rezultātus no reflektometra FH 62 I-R, ar kuru noteica daļiņu nomelninājuma pakāpi, kas kalibrēta voltos, un reflektometra M43D, kura analītiskais signāls izteikts atstarotās gaismas intensitātes vienībās procentos, iegūta 3.1. attēlā rādītā lineārā sakarība.

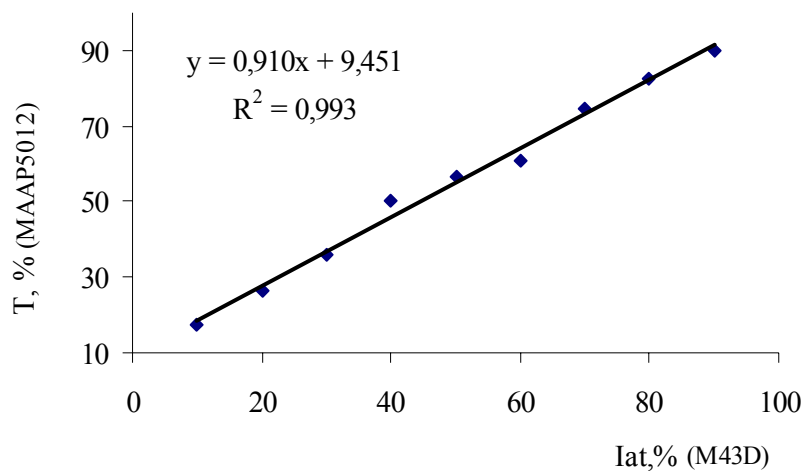


3.1. att. Reflektometru FH 62 I-R un M43D analītisko signālu lineārā sakarība

Kā redzam, salīdzinot šos abu aparātu rādījumus, iegūta samērā laba lineāra sakarība ar korelācijas koeficientu $R^2 = 0,992$. Reflektometru FH 62 I-R pētnieciskajā darbā bija iespējams lietot tikai ierobežotu laiku (tas vairs nav atsevišķi komerciāli pieejams) un iegūtie savstarpējās korelācijas rezultāti bija apmierinoši. Tādēļ

turpmākajos mērījumos, kas veikti ar reflektometru M43D, kvēpu masas koncentrāciju aprēķinos izmantots iegūtais taisnes vienādojums (5).

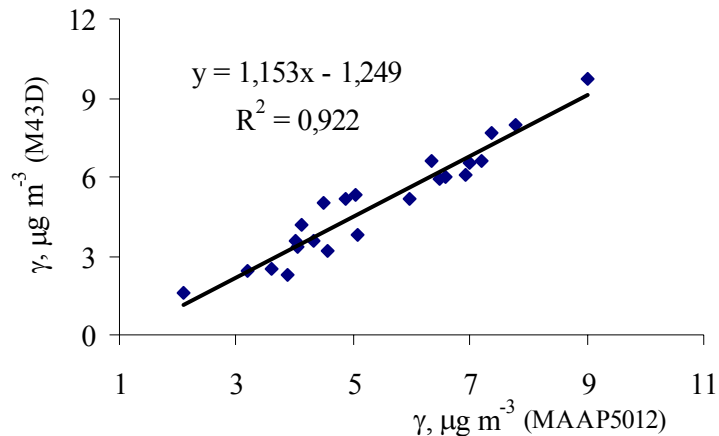
Lai pilnīgi apstiprinātu abu pētīto iekārtu savstarpējo kalibrāciju, darbā izmantota vēl trešā iekārta - melnās ogles mērītājs Carusso/MAAP5012. Reflektometra M43D un melnās ogles mērītāja Carusso savstarpēja salīdzināšana aprakstīta darba 2.5.2 apakšnodaļā. Caurlaidības T , % un atstarotās gaismas intensitātes I_{at} , % vērtības izmantotas lineāras sakarības iegūšanai, kas redzama 3.2. attēlā.



3.2. att. Reflektometra M43D un melnās ogles mērītāja Carusso/MAAP5012 analītisko signālu lineārā sakarība

Kaut gan šo abu ierīču kvēpu masas koncentrācijas noteikšanas principi ir atšķirīgi, iegūtā taisne ir ar samērā augstu korelācijas koeficientu $R^2 = 0,993$. Tas parāda, ka mērīšanā lietotie dažādie principi – caurlaidība un atstarotās gaismas intensitāte ir labi salīdzināmi.

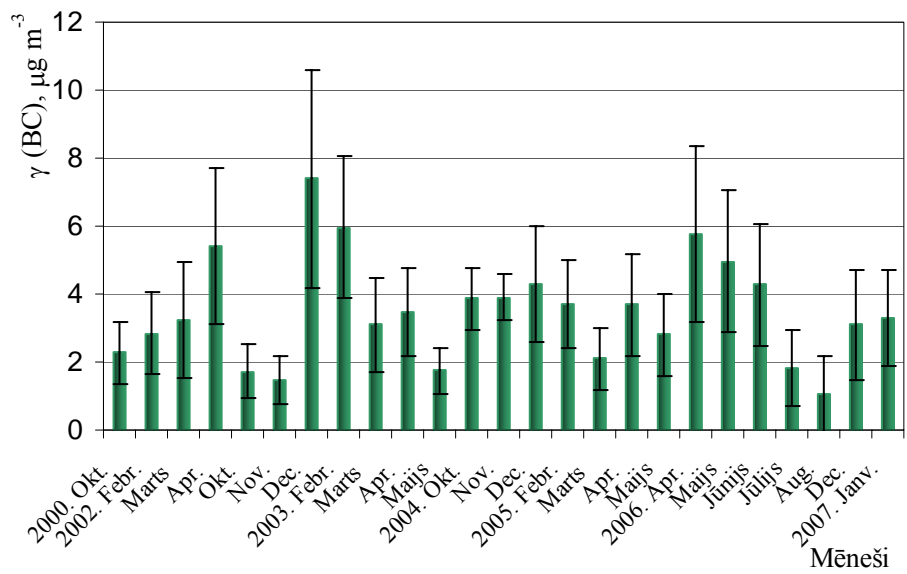
Otrs veids šo abu aparātu salīdzināšanā bija tāds, ka iegūtās kvēpu masas koncentrācijas tika savstarpēji izvērtētas. Paraugiem ar zināmām kvēpu masas koncentrācijām, kas noteiktas ar melnās ogles mērītāju, tika aprēķinātas kvēpu masas koncentrācijas, izmantojot nomērītās I_{at} vērtības. 3.3. attēlā rādīta iegūtā lineārā sakarība.



3.3. att. Melnās ogles masas koncentrāciju ($\mu\text{g m}^{-3}$) lineārā sakarība

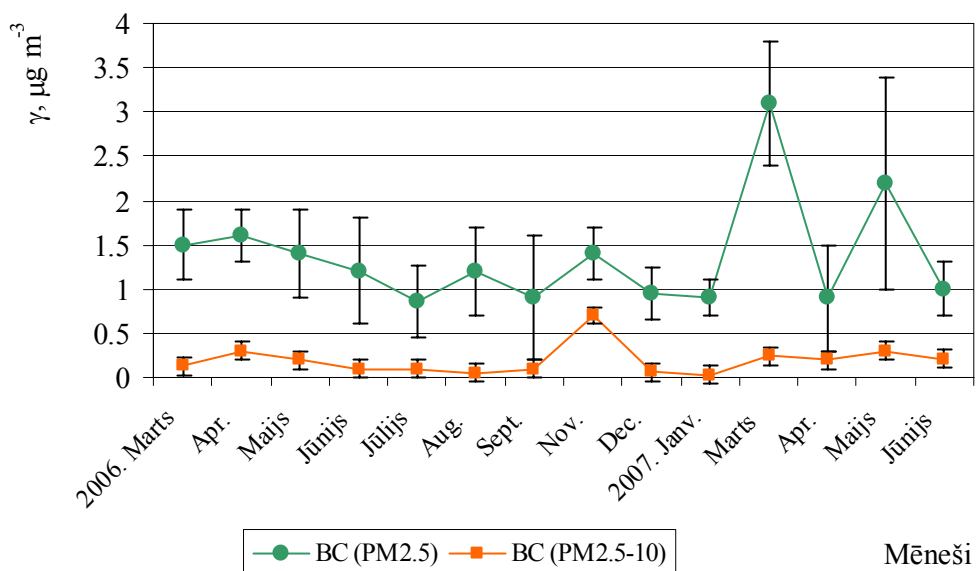
Redzams, ka šīs taisnes korelācijas koeficients $R^2 = 0,922$ ir nedaudz zemāks nekā taisnei, kas salīdzina caurlaidību un atstarotās gaismas intensitāti. To varētu skaidrot ar to, ka kvēpu paraugam masas koncentrācija, ko aprēķina aparāts Carusso, ir vidējā masas koncentrācija. Šis lielums aprēķināts, ņemot vērā visus, ik pēc noteikta laika intervāla datorsistēmā fiksētos, koncentrāciju rezultātus. Bet atstarotās gaismas intensitāte mērīta kopējam kvēpu paraugam un masas koncentrācija aprēķināta no kopējās parauga nomelninājuma pakāpes. Taču jāatzīst, ka abas kvēpu mērīšanas metodes ir ļoti salīdzināmas un rezultātus var savstarpēji ļoti interpretēt, veicot kvēpu paraugu masas koncentrāciju mērījumus vienlaicīgi vairākos paraugu ņemšanas punktos, izmantojot dažādas paraugu ņemšanas sistēmas. Tā, piemēram, 3.4. attēlā apkopotas mēnešu vidējās melnās ogles masas koncentrācijas laika posmā no 2000. līdz 2007. gadam. Jāatzīmē, ka atbilstošās standartnovirzes izsaka nevis eksperimentālo apstākļu svārstības analītiskajām metodēm, bet kvēpu masas koncentrāciju variācijas attiecīgajā laika periodā. Tās atkarīgas gan no meteoroloģisko apstākļu, gan no iedzīvotāju aktivitāšu izmaiņām dienu no dienas.

Kopumā šajos rezultātos vērojama tendence melnās ogles masas koncentrācijām palielināties pavasarī un ziemā. Šīm sezonālajām tendencēm gan nav tik vienkārša skaidrojuma, bet lielā mērā to ietekmē meteoroloģiskie apstākļi.



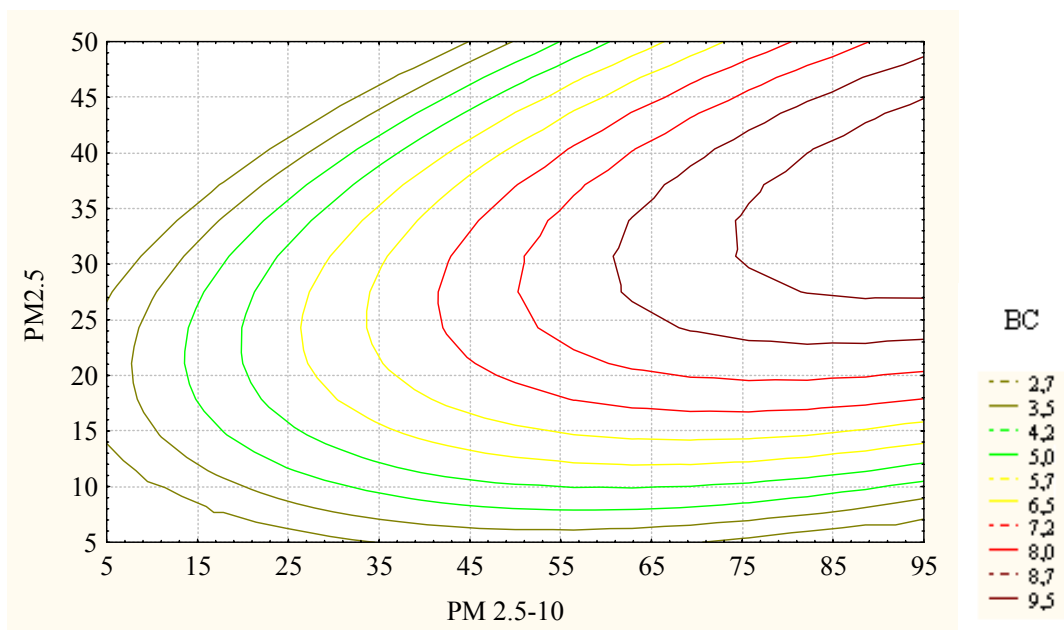
3.4. att. Mēnešu vidējās kvēpu masas koncentrācijas un atbilstošās standartnovirzes

Kvēpu masas koncentrācijas ir noteiktas arī dažādu frakciju aerosolu daļiņām. Salīdzinot kvēpu masas koncentrācijas smalkajai (PM_{2.5}) un rupjajai (PM_{2.5-10}) aerosolu daļiņu frakcijai, jāsecina, ka tieši smalkā frakcija satur lielāko daļu melnās ogles. 3.5. attēlā rādītas smalkās un rupjās frakcijas vidējās kvēpu masas koncentrācijas un atbilstošās standartnovirzes paraugu ņemšanas aktivitātes laika posmā no 2006. g. marta līdz 2007. g. jūnijam.



3.5. att. Vidējās kvēpu masas koncentrācijas (μg m⁻³) un atbilstošās standartnovirzes smalkajai un rupjajai aerosolu daļiņu frakcijai

Redzams, ka aerosolu daļiņu smalkās frakcijas kvēpu masas koncentrācijas ir ievērojami lielākas. $PM_{2.5-10}$ daļiņu kvēpu masas koncentrācijas sastāda tikai aptuveni 15-20 % no $PM_{2.5}$ daļiņu kvēpu masas koncentrācijām. Turpretī, ja salīdzina smalko frakciju un tādu rupjo frakciju, kurai nav bijusi atdalīta smalkā frakcija, tad melnās ogle masas koncentrācijas ir ļoti tuvas. To, ka noteiktas kvēpu masas koncentrācijas ir sasniegtas jau pie ievērojami zemākām $PM_{2.5}$ masas koncentrācijām, nekā frakcijai $PM_{2.5-10}$, parāda 3.6. attēlā rādītais kontūras grafiks.

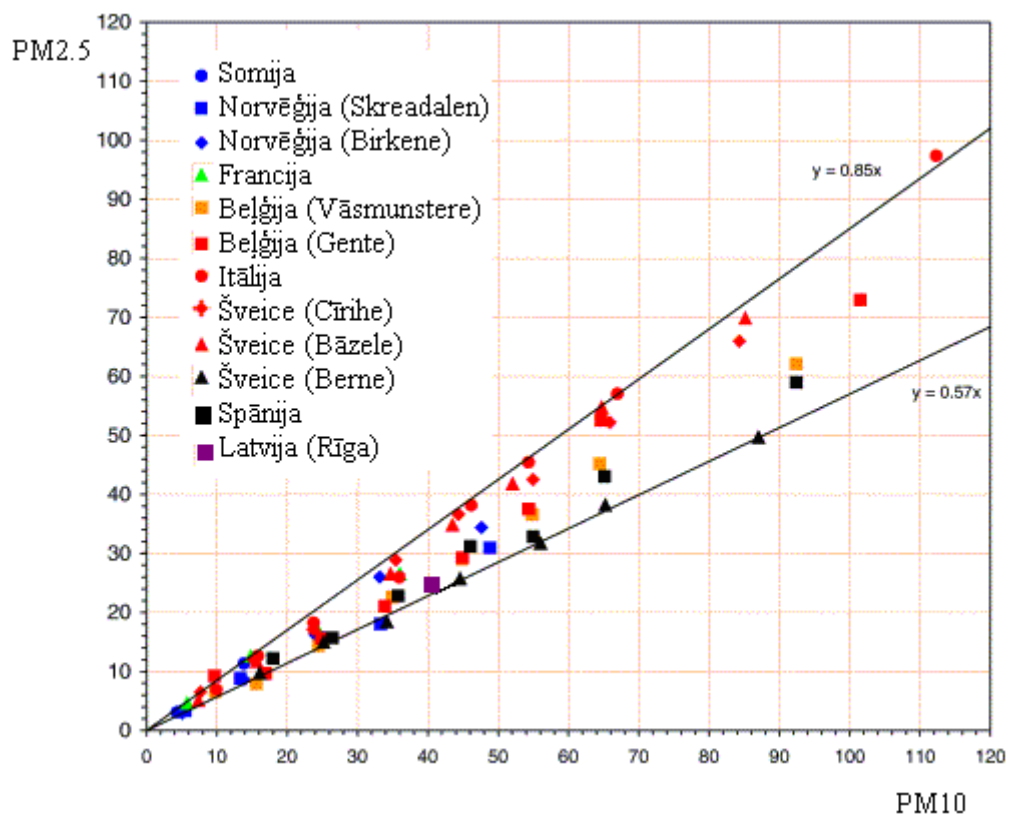


3.6. att. Sakarība starp $PM_{2.5-10}$, $PM_{2.5}$ un kvēpu (BC) masas koncentrācijām ($\mu\text{g m}^{-3}$) attēlota kontūras grafikā

Līdzīgi rezultāti vērojami, ja salīdzina melnās ogle attiecību pret aerosolu daļiņu masu. Šī attiecība smalkajām daļiņām ir 10-20 %, turpretī rupjajai frakcijai tikai 0,1-0,6 %. Tādēļ kvēpu masas koncentrāciju sekmīgi varētu lietot kā indikatoru aerosolu daļiņu monitoringā, it sevišķi autotransporta radītā piesārņojuma kontrolē. Kvēpu masas koncentrāciju mērījumu nelielās izmaksas un salīdzinoši vienkāršās mērīšanas iekārtas uzskatāmas par vērā ņemamu priekšrocību salīdzinājumā ar PM_{10} standartmetodes un gravimetrijas mērīšanas trūkumiem.

3.2. Aerosolu daļiņu masas koncentrāciju noteikšanas metožu savstarpējā salīdzināšana

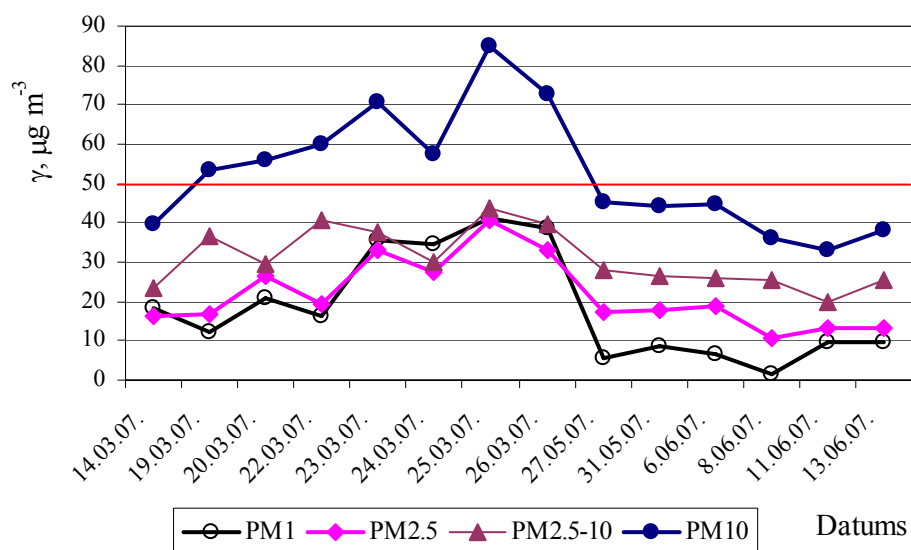
Kā jau tas uzsvērts arī iepriekš, pēdējās desmitgadēs aerosolu daļiņu masas koncentrāciju mērījumi ir ieguvuši plašu rezonansi visā pasaulē un tostarp arī Latvijā. 3.7. attēlā rādītā smalko un rupjo aerosolu daļiņu masas koncentrāciju attiecība citās valstīs un Latvijā apliecina, ka šajā pētījumā iegūtie rezultāti iekļaujas citur veikto mērījumu rezultātu diapazonā. Lai spētu izvērtēt cieto daļiņu piesārņojumu Latvijā un salīdzināt to ar situāciju, kas izveidojusies citās valstīs, svarīgi novērtēt izmantotās aerosolu daļiņu ņemšanas un mērīšanas iekārtas.



3.7. att. Smalko un rupjo aerosolu daļiņu masas koncentrāciju ($\mu\text{g m}^{-3}$) attiecība dažādās valstīs un Latvijā [84]

PM_{2.5}/PM₁₀ attiecību izvērtējums rāda, ka vienlaicīgi mērītas vidējās smalkās un rupjās frakcijas masas koncentrācijas labi korelē. Pie tam, katrai vietai ar dažādu gaisa piesārņojuma līmeni, ir raksturīgas aerosolu masas koncentrācijas, jo meteoroloģisko apstākļu izmaiņas ir galvenais variāciju iemesls.

Veicot gravimetrisko analīzi, kopumā ir noteiktas četru aerosolu daļiņu frakciju masas koncentrācijas: PM_{10} , $PM_{2.5-10}$, $PM_{2.5}$ un PM_1 . Frakcijas $PM_{2.5-10}$ un $PM_{2.5}$ ievāktas ar komerciāli pieejamo dihotomo jeb divpakāpju impaktoru (ierīce, kas veic daļiņu fracionēšanu), bet frakcijas PM_{10} un PM_1 - ar laboratorijā izveidotu paraugu ņemšanas iekārtu. Veikt tiešu šo abu iekārtu salīdzināšanu nevar, jo savstarpēji atšķiras rupjās un smalkās frakcijas, ko ievāc abas iekārtas, tomēr kopējā tendence ir labi redzama 3.8. attēlā.

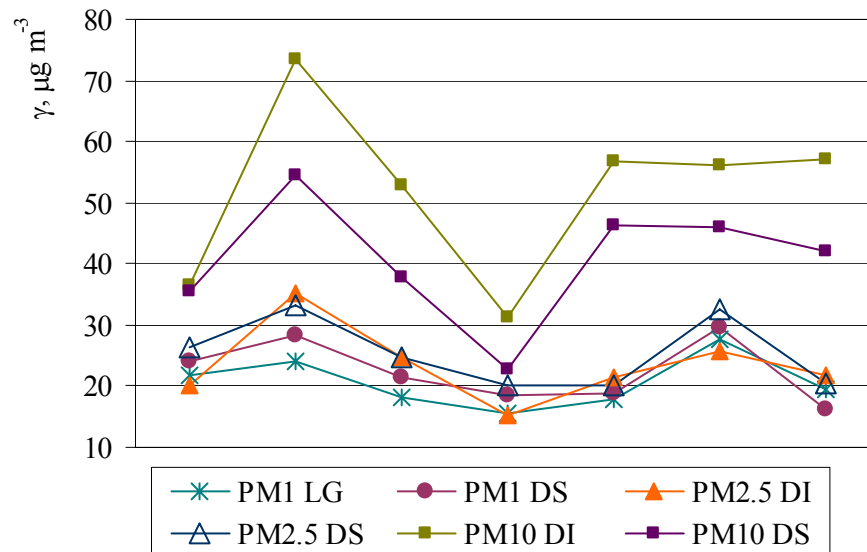


3.8. att. Četru frakciju masas koncentrāciju ($\mu\text{g m}^{-3}$) salīdzinājums

Rupjajai frakcijai PM_{10} , kurā ietilpst visas daļiņas, kuru diametri mazāki par $10 \mu\text{m}$, ir visaugstākās masas koncentrācijas. Bieži ir pārsniegta diennakts maksimāli pieļaujamā robežvērtība $50 \mu\text{g m}^{-3}$. PM_{10} monitoringa rezultāti rāda, ka ik gadu tiek pārsniegts atļautais dienu skaits, kad PM_{10} masas koncentrācijas ir virs normatīva. Šajā aerosolu daļiņu paraugu ņemšanas periodā frakcijas $PM_{2.5-10}$ masas koncentrācijas tikai nedaudz augstākas par smalko frakciju $PM_{2.5}$ un PM_1 koncentrācijām.

Tikai pētnieciskā darba beigu posmā tika iegādāts vides putekļu (aerosolu masas) mērītājs – daļiņu spektrometrs, ar kuru iespējams mērīt trīs aerosolu frakciju masas koncentrācijas: PM_{10} , $PM_{2.5}$ un PM_1 . Veikta sērijveida paraugu ņemšana šī gada aprīlī, vienlaicīgi izmantojot visas mūsu rīcībā esošās aerosolu daļiņu paraugu ņemšanas iekārtas – gan laboratorijā izgatavoto, gan tirdzniecībā pieejamās. Minētā daļiņu spektrometra aerosolu daļiņu masas koncentrāciju mērīšana balstās uz optisko, nevis gravimetrisko noteikšanas principu. Tādēļ ļoti būtiska ir šo paraugu ņemšanas iekārtu

savstarpēja salīdzināšana un laboratorijā izgatavotās iekārtas novērtēšana. Savstarpēji salīdzinātas frakcijas PM_{10} (paraugu ņemšana veikta ar laboratorijā gatavoto iekārtu un daļiņu spektrometru); $PM_{2.5}$ (paraugu ņemšana veikta ar dihotomo impaktoru un daļiņu spektrometru) un PM_{10} (paraugu ņemšana veikta ar dihotomo impaktoru un daļiņu spektrometru). 3.9. attēlā redzamas iepriekš minēto frakciju masu koncentrāciju salīdzinājums.

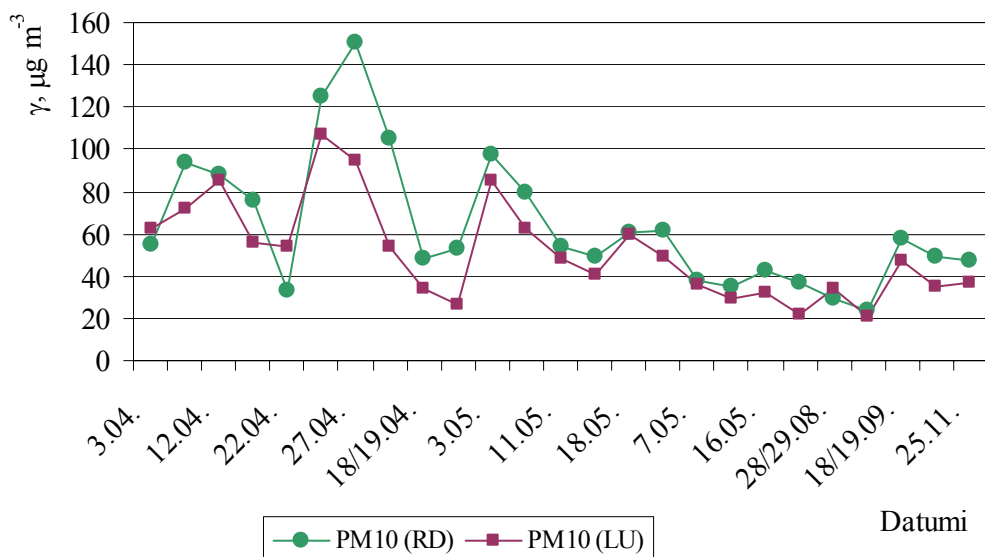


3.9. att. Aerosolu daļiņu frakciju PM_{10} , $PM_{2.5}$ un PM_1 masas koncentrāciju salīdzinājums, veicot paraugu ņemšanu 24 h ar daļiņu spektrometru (DS), dihotomo impaktoru (DI) un laboratorijā gatavotu iekārtu (LG)

No iegūtā attēla redzams, ka visu trīs lietoto iekārtu iegūtie rezultāti ir samērā labi salīdzināmi. PM_1 aerosolu daļiņu masas koncentrācijas ir ļoti tuvas, to atšķirības ir mazākas par 7 %. Vairumā gadījumu ar laboratorijā gatavoto iekārtu iegūtas nedaudz zemākas koncentrācijas nekā ar daļiņu spektrometru. $PM_{2.5}$ masas koncentrāciju atšķirības arī vidēji ir mazākas par 7 %, taču šajā gadījumā viennozīmīgi nevar teikt, ka ar vienu vai otru iekārtu noteiktās koncentrācijas būtu augstākas vai zemākas. Taču, salīdzinot PM_{10} aerosolu daļiņu masas koncentrācijas, redzams, ka ar dihotomo impaktoru iegūtās PM_{10} koncentrācijas ir augstākas par koncentrācijām noteiktām ar daļiņu spektrometru un tās atšķiras vidēji par 20 %. Tas, ka divu frakciju (PM_{10} un $PM_{2.5}$) masas koncentrāciju atšķirības, izmantojot dihotomo impaktoru un daļiņu spektrometru, ir dažādas, varētu tikt skaidrots ar iekārtu atšķirīgajiem fracionēšanas mehānismiem vai arī iekārtu izvietojumu. Līdzīgas tendences ir aprakstītas arī literatūrā

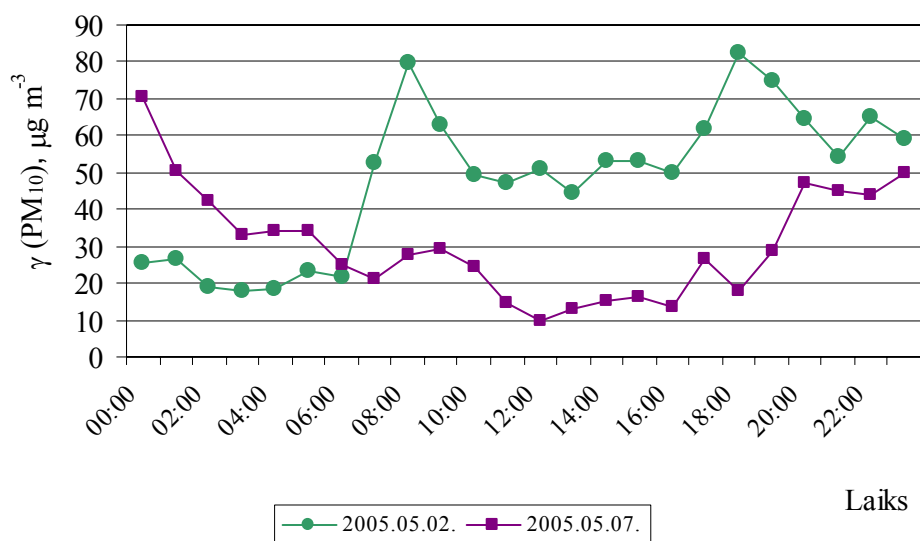
[42]. PM_{10} masas koncentrācijas, izmantojot dihotomo impaktoru, ieguvām, saskaitot frakcijas $PM_{2.5}$ un $PM_{2.5-10}$. Jāņem vērā arī tas, ka šīs koncentrācijas noteiktas gravimetriski.

Tā kā neviena no darbā izmantotajām aerosolu daļiņu ņemšanas un mērīšanas iekārtām nepieder pie standartreferences metodēm, tad pateicoties pētnieciskā darba ietvaros izveidotajai sadarbībai ar Rīgas Domes Vides departamentu, vairākkārt bija iespējams veikt salīdzinošos mērījumus ar vienu no izplatītākajām PM_{10} daļiņu standartreferences metodēm – radioaktīvā starojuma absorbcijas metodi. Tika salīdzinātas PM_{10} masas koncentrācijas, kuras noteiktas Latvijas Universitātes (LU) un Rīgas Domes (RD) monitoringa stacijas paraugu ņemšanas vietās ņemtajiem paraugiem. Šos rezultātus interesanti salīdzināt, jo abas paraugu ņemšanas vietas ir apmēram 0,8 km attālumā viena no otras. Vairumā gadījumu LU paraugu ņemšanas vietā ievāktu paraugu masas koncentrācijas ir zemākas. Tam varētu būt sekojoši iemesli – pirmkārt, RD monitoringa vietā paraugu ņemšanas augstums ir divas reizes zemāks nekā LU; otrkārt, RD paraugu ņemšanas vieta atrodas tuvāk pilsētas centram un līdz ar to satiksmes sastrēgumi ir blīvāki. 3.10. attēlā redzams, ka PM_{10} masas koncentrāciju rezultāti ir saskanīgi un atšķirības starp abām vietām dienā ir ap 20-30 %, bet naktīs ap 15 %, kad atšķirībām piemīt mazāka mainība.



3.10. att. PM_{10} masas koncentrāciju ($\mu\text{g m}^{-3}$) salīdzinājums divās aerosolu daļiņu paraugu ņemšanas vietās

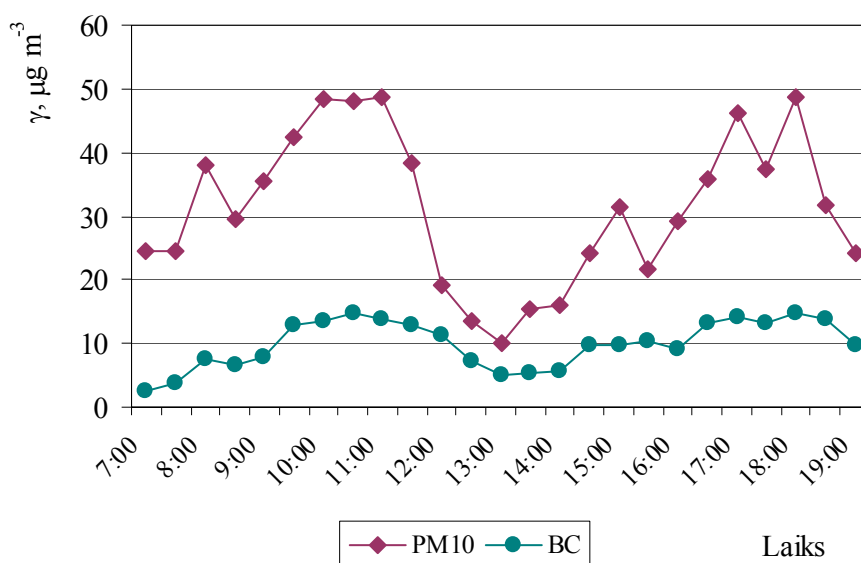
Tas, ka aerosolu daļiņu masas koncentrācijām naktīs piemīt mazāks svārstību intervāls, apzināts, veicot paraugu ņemšanu 12 h diapazonā dienās un naktīs. Tādejādi vēlējāmie noskaidrot, kādas ir aerosolu daļiņu svārstības atkarībā no diennakts laika. Kā tas bija sagaidāms, aerosolu daļiņu masas koncentrācijas naktīs ir apmēram uz pusi zemākas nekā dienās. 12 h paraugu ņemšanas periodā vidēji dienās smalkās un rupjās frakcijas masas koncentrācijas bija 20 un 36 $\mu\text{g m}^{-3}$, bet naktīs 12 un 18 $\mu\text{g m}^{-3}$ attiecīgi. Tas, protams, saistīts ar satiksmes intensitāti pilsētā. Iegūtos datus ļoti uzskatāmi ilustrē situācija 2005. g. 7. maijā, kad ASV prezidenta Dž. Buša vizītes laikā bija slēgta satiksme pilsētas centrā. 3.11. attēlā ilustrācijai parādītas PM_{10} masas koncentrāciju atšķirības – parasta situācija (2005.05.02.) ar diviem koncentrāciju maksimumiem rīta un vakara sastrēgumstundā un situācija (2005.05.07.) pilsētas centrā bez satiksmes.



3.11. att. PM_{10} masas koncentrāciju ($\mu\text{g m}^{-3}$) salīdzinājums

3.11. attēlā redzams, ka PM_{10} masas koncentrācijas dienas vidū prezidenta Dž. Buša vizītes laikā ir samazinājušās līdz pilsētas fona līmenim. Salīdzinoši augstās koncentrācijas naktī uz 7. maiju un šīs pašas dienas vakarā jāskaidro ar Rīgas pilsētas iedzīvotāju aktivitātēm, atstājot pilsētu un pēc tam atgriežoties mājās, beidzoties satiksmes ierobežojumiem.

Kvēpu un PM_{10} salīdzinošie mērījumi realizēti laika posmā no februāra līdz maijam 2008. gadā, Rīgas Domes monitoringa stacijā uzstādot melnās ogles mērītāju Carusso (LU). 3.12. attēlā atspoguļoti pēc izlases principa izvēlēta laika periodā iegūto PM_{10} un kvēpu (BC) masas koncentrāciju rezultāti.



3.12. att. PM₁₀ un kvēpu (BC) masas koncentrācijas ($\mu\text{g m}^{-3}$) (2008.03.03)

3.12. attēlā ar nolūku izvēlēts attēlot nelielu laika intervālu, lai būtu iespējama mērīto parametru izmaiņu detalizētāka izvērtēšana. Redzams, ka, palielinoties PM₁₀ masas koncentrācijām, palielinās arī kvēpu koncentrācijas, atšķirīgs ir tikai koncentrāciju izmaiņu diapazons. Tas vēlreiz apliecina, ka kvēpu masas koncentrāciju mērījumus sekmīgi varētu lietot kā indikatoru aerosolu daļiņu koncentrāciju novērtēšanai vairākos pilsētvides punktos.

Kopumā pētnieciskā darba ietvaros smalkās un rupjās frakcijas aerosolu daļiņu masas koncentrācijas noteiktas laika periodā no 2006. līdz 2008. gada pavasarim, paraugu ņemšanai izmantojot dihotomo impaktoru. 3.1. tabulā apkopotas cieto daļiņu vidējās masas koncentrācijas, to standartnovirzes, minimālās un maksimālās vērtības.

Neapšaubāmi, aerosolu daļiņu masas koncentrāciju izmaiņas ietekmē ne tikai satiksmes intensitāte, izmaiņām ir arī sezonāls raksturs, ko tieši ietekmē meteoroloģiskie apstākļi. Šīs izmaiņas ir plaši aprakstītas literatūrā [85-88]. Aerosolu daļiņu, tai skaitā melnās ogles masas koncentrācijas atkarībā no meteoroloģiskajiem apstākļiem ir aprakstītas pievienotajā publikācijā (skat. 1. publikācijas kopiju).

Palielinot paraugu ņemšanas augstumu gandrīz trīs reizes, ir novērots, ka aerosolu un melnās ogles masas koncentrācijas samazinājās par apmēram 30 %. Jāpiebilst, ka svarīgs ir ne tikai paraugu ievākšanas augstums, bet arī tas, cik dotā paraugu ņemšanas vieta labi *izvējas*. Jo iela ir blīvāk apbūvēta ar augstām celtnēm, jo piesārņotājvielu koncentrācijas ir lielākas.

PM_{2.5} un PM_{2.5-10} masas koncentrācijas ($\mu\text{g m}^{-3}$), rezultātu standartnovirzes (Std), minimālās (Min) un maksimālās (Max) vērtības

Gads, Mēnesis	PM _{2.5}			PM _{2.5-10}				
	Std	Min	Max	Std	Min	Max		
2006.								
Marts	19,4	4,4	14,0	23,6	17,9	7,7	10,2	25,0
Aprīlis	25,2	8,9	15,0	40,0	51,0	13,4	31,9	73,1
Aprīlis (n)*	11,2	0,8	10,7	11,8	19,1	4,4	16,0	22,3
Maijs	20,3	8,9	13,2	37,2	37,3	7,4	27,3	47,7
Jūnijs	14,7	2,3	12,8	18,6	28,3	9,2	21,5	41,1
Jūlijs	15,3	1,6	11,6	17,3	26,1	7,9	12,0	41,0
Augusts (n)*	33,9	17,6	17,6	52,6	24,9	14,3	16,5	41,5
Septembris (n)*	19,2	13,7	9,0	38,8	21,3	10,1	14,2	28,4
Decembris	22,9	7,4	14,2	41,5	18,0	7,5	11,0	32,5
2007.								
Janvāris	18,1	5,5	14,2	26,3	10,5	2,0	8,8	13,1
Marts **	26,8	8,7	16,5	40,9	35,1	7,0	23,3	43,9
Aprīlis **	14,9	9,1	8,6	34,4	14,3	10,1	1,8	25,8
Maijs **	24,6	11,2	17,3	41,1	21,9	6,3	15,5	28,0
Jūnijs **	14,0	3,4	10,6	18,7	24,1	3,0	19,6	26,1
Novembris**	10,1	4,7	5,0	15,2	9,9	4,0	5,7	16,7
2008.								
Janvāris**	13,5	3,6	9,5	19,2	9,9	5,0	5,4	17,8
Aprīlis **	22,1	7,0	15,3	35,5	30,6	9,7	15,9	42,9

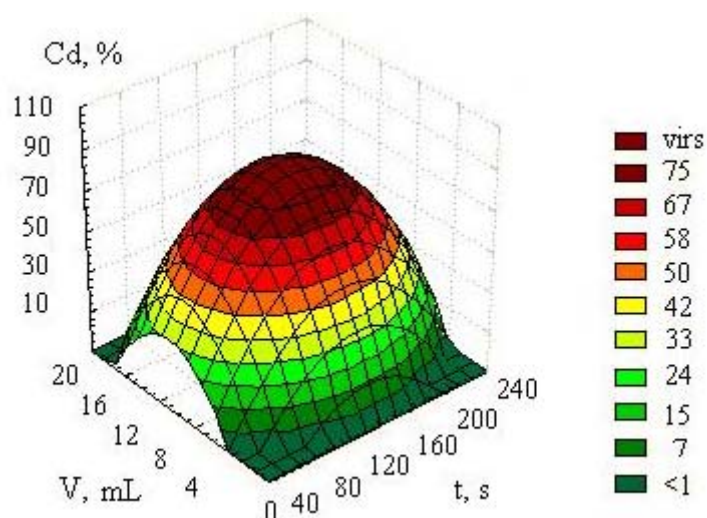
*- Paraugu ņemšana veikta naktīs

** - Paraugu ņemšana veikta 24h

3.3. SP metodes optimizācijas parametru lietošana Cd²⁺, Pb²⁺ un Cu²⁺ jonu masas koncentrāciju noteikšanā

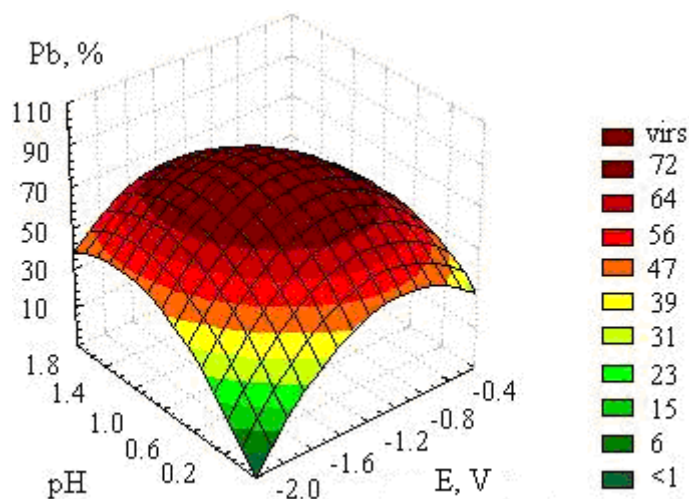
Diemžēl stripinga optimizācijas procesā iegūtie rotablā otrās kārtas kompozīcijas plāna vienādojumi nav adekvāti, to varētu skaidrot ar lielu izvēlēto mainīgo parametru skaitu un lielu analīzes apgabalu. Turklāt dispersija plāna centrā ir stipri mazāka nekā visiem pārējiem mēģinājumiem kompozīcijas plānā un, ja plāna kodols nav optimālajā

diapazonā, vienādojums nevar būt adekvāts. Ja būtu sasniegts pilnīgs adekvātums, tad iegūtie virsmas un kontūras apraksti būtu viendabīgi. Neskatoties uz to, ir izanalizēts faktoru nozīmīgums, izvērtējot tos pa pāriem. Izveidots rotablā otrās kārtas kompozīcijas plāna iegūto rezultātu virsmas un kontūras aprakstus katram faktoru pārim (kopskaitā 63). Šajos trīs dimensiju virsmas un kontūras grafikos ir redzamas mainīgo parametru optimālās vērtības vai to diapazoni. 3.13. attēlā lielākas Cd^{2+} atsauces (noteiktā koncentrācija izteikta % attiecībā pret šķīdumā esošo patieso koncentrāciju) noteiktas, ja elektrolīzes laiks bija no 80 līdz 180 s, bet pievienotā $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ tilpums ir robežās no 8 līdz 13 mL vai Hg^{2+} masas koncentrācija analizējamā šķīdumā ir no 0,002 līdz 0,003 mol L⁻¹.



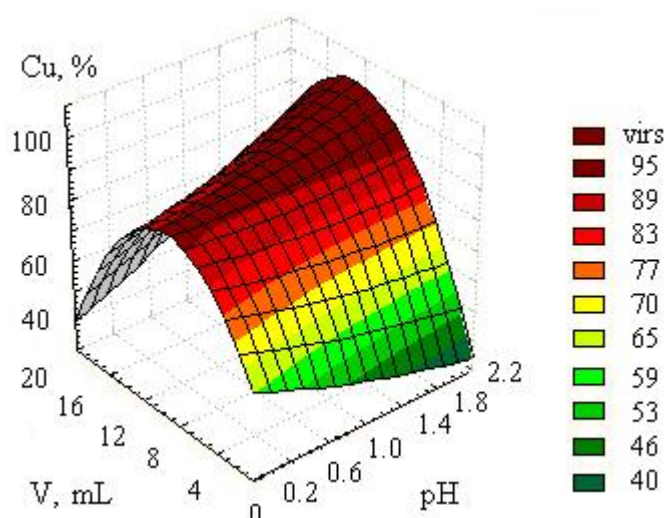
3.13. att. Iegūtā Cd^{2+} atsauce (%) atkarībā no diviem mainīgajiem parametriem – elektrolīzes laika (t, s) un pievienotā $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ tilpuma (V, mL)

Savstarpēja parametru salīdzināšana un iegūto trīs dimensiju virsmas un kontūras grafiku analīze rāda, ka Cd^{2+} jonu noteikšanā optimālie režīmu rajoni elektrolīzes laikam ir no 80 - 160 s; elektrolīzes potenciālam: no -1,2 līdz -1,4 V; pH: no 0,4 līdz 1,4; šķīduma temperatūrai no 15 līdz 40 °C; $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ tilpumam: 8 – 14 mL (0,002 - 0,003 mol L⁻¹) un stripinga strāvai robežās no 0,3 līdz 0,7 μA.



3.14. att. Iegūtā Pb^{2+} atsauce (%) atkarībā no diviem parametriem – elektrolīzes potenciāla, V un analizējamā šķīduma pH

3.14. attēlā ir rādīta iegūtā Pb^{2+} atsauce atkarībā no elektrolīzes potenciāla (E, V) un šķīduma pH. Redzams, ka labāka atsauce iegūstama, ja elektrolīzes potenciāls ir diapazonā no -0,8 līdz -1,6 V un šķīduma pH vērtības ir no 0,6 līdz 1,8. Sekojošo mainīgo parametru optimālās vērtības Pb^{2+} jonu noteikšanai ir – elektrolīzes laiks: 120 - 220 s; elektrolīzes potenciāls: no -0,8 līdz 1,4 V; pH vērtības no 0,6 līdz 1,4; stripinga strāva zemāka par $0,4 \mu\text{A}$. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ tilpums pie samērā lielām Pb^{2+} jonu masas koncentrācijām vēlams lielāks par 12 mL (vai aptuveni $0,003 \text{ mol L}^{-1}$).

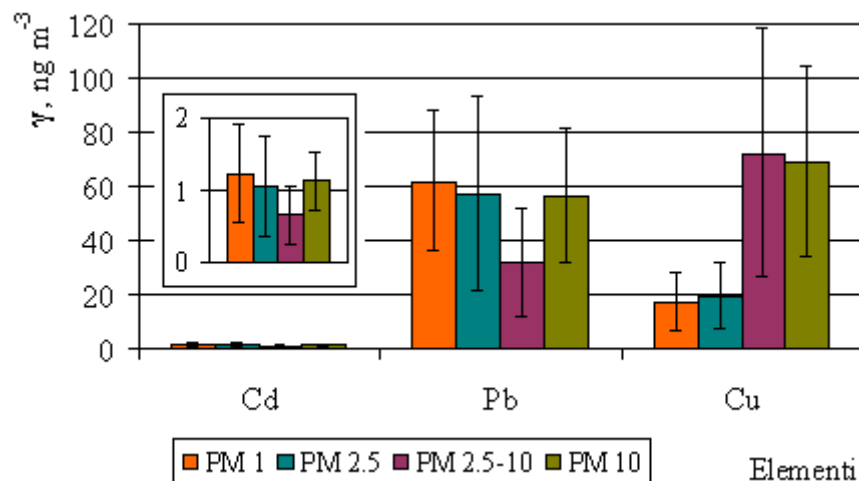


3.15. att. Iegūtā Cu^{2+} atsauce (%) atkarībā no diviem mainīgajiem parametriem – analizējamā šķīduma pH un pievienotā $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ tilpuma (V, mL)

3.15. attēlā ir redzams iegūtā Cu^{2+} atsauce (%) atkarībā no šķīduma pH un pievienotā $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ šķīduma tilpuma. No šī attēla ir skaidrs, ka pievienotais $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ šķīduma tilpums ir nozīmīgāks parametrs nekā šķīduma pH. Lai Cu^{2+} jonu noteikšana būtu precīzāka un uzlabotu noteikšanas jutību, daļai no analizētajiem mainīgajiem parametriem jāuzdod sekojošas vērtības – elektrolīzes laiks: 80-160 s; elektrolīzes potenciāls: apmēram -0,9 V, pievienotā $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ tilpums: no 10 līdz 18 mL ($0,003 \text{ mol L}^{-1}$). Pārējo mainīgo parametru variācijas šajā optimizācijas eksperimentu sērijā neuzrādīja būtiskus noteikšanas uzlabojumus, tādejādi tos varētu uzskatīt par mazāk būtiskiem. Veiktā metodes optimizēšana parādīja, ka analīzes metodes plānošanas procedūra ir piemērota precīzāku rezultātu iegūšanai.

3.4. Metālisko elementu masas koncentrāciju mērījumi gaisa aerosolu daļiņās ar SP, ICP-MS un EDXRF metodēm

Smago metālisko elementu Cd, Pb un Cu masas koncentrācijas ar SP noteiktas četrās aerosolu daļiņu frakcijās PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, $\text{PM}_{2.5-10}$ un PM_{10} . Elementiem ir dažādas vērtības ne tikai to absolūtajās koncentrācijās gaisā, bet arī to relatīvajā frakciju sadalījumā, kas sastāda PM_{10} frakciju. Kopumā vidēji frakcijās Cd masas koncentrācijas ir diapazonā no 0,7 līdz 1,2; Pb no 30 līdz 60, bet Cu no 17 līdz 70 ng m^{-3} . Kā redzams 3.16. attēlā, Cd un Pb smalkajās aerosolu daļiņās ir pat līdz divām reizēm vairāk nekā rupjajās aerosolu daļiņās. Savukārt, Cu rupjajā frakcijā ir pat četras reizes vairāk nekā smalkajās frakcijās. Tā kā aerosolu daļiņu frakcijā PM_{10} ir visas daļiņas ar izmēriem līdz 10 μm , tai skaitā arī smalkās daļiņas, tad šo frakciju viennozīmīgi nevar uzskatīt par rupjo aerosolu daļiņu frakciju. Tā nav pietiekami informatīva, jo uzrāda gan smalkās, gan rupjās frakcijās esošo metālisko elementu augstākās masas koncentrācijas.



3.16. att. Vidējās elementu masas koncentrācijas (ng m^{-3}) un atbilstošās standartnovirzes (izklide starp dažādiem paraugiem) dažādās aerosolu daļiņu frakcijās, analīzi veicot ar SP

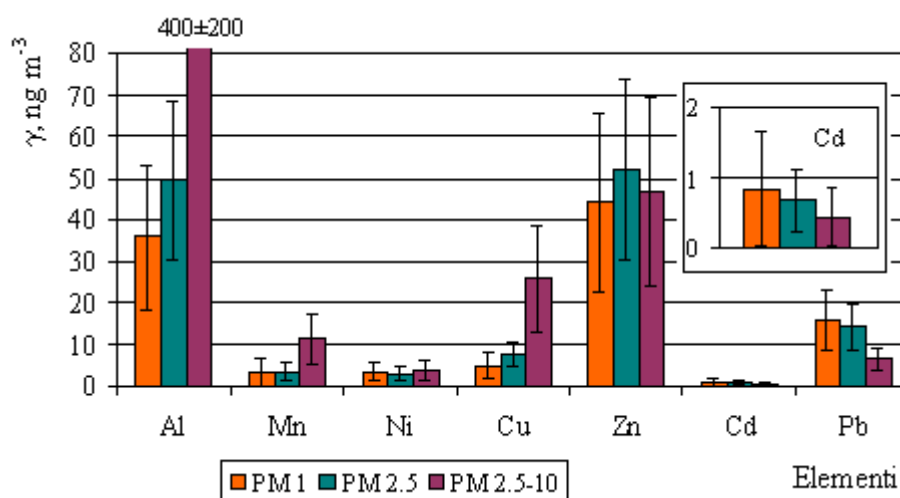
Aerosolu daļiņu paraugi analizēti arī ar ICP-MS metodi. Aerosolu daļiņu paraugu paralēla analīze ar SP un ICP-MS šajā darbā ir būtiska, jo šobrīd pasaulē trūkst pieejamu aerosolu daļiņu standartreferences materiālu, kas uznesti tieši uz noteikta materiāla filtra. Pārsvārā ir pieejami aerosolu daļiņu standartparaugi cietā veidā. Taču šāda veida standartu lietošana nedod vajadzīgo informāciju par elementu ekstrakcijas pakāpi no teflona filtra, uz kura veikta paraugu ņemšana. Tādēļ vienu un to pašu paraugu daļa tika analizēta ar abām iepriekš minētajām metodēm. 3.2. tabulā ilustrācijai parādītas Cd, Pb un Cu masas koncentrācijas un atbilstošās standartnovirzes desmit pēc izlases principa izvēlētiem aerosolu daļiņu paraugiem no katras frakcijas, analizētiem ar SP un ICP-MS. Salīdzinot elementu masas koncentrācijas, atšķirības starp abām metodēm vidēji ir līdz 15 %, bet savstarpēji salīdzināmi standartnoviržu robežās. Lielākoties elementu masas koncentrācijas, kas noteiktas ar SP, ir lielākas par koncentrācijām, kas noteiktas ar ICP-MS. To varētu skaidrot tā, ka SP metodei ir lielāka tukšā parauga ietekme, salīdzinot ar ICP-MS, tas saistīts ar metožu noteikšanas robežu. Ar abām metodēm paraugi analizēti ar pieciem atkārtojumiem, iegūtās standartnovirzes ir zemākas, ICP-MS metodei, kas izskaidro iepriekš minētās atšķirības rezultātos, tomēr tie noteiktību robežās ir sakrītoši.

**Cd, Pb un Cu masas koncentrācijas un atbilstošās standartnovirzes
noteiktas ar SP un ICP-MS**

	SP	ICP-MS	SP	ICP-MS	SP	ICP-MS
	γ (Cd), ng m ⁻³		γ (Pb), ng m ⁻³		γ (Cu), ng m ⁻³	
PM_{2.5-10}	2±0,3	1,7±0,2	5±1	3,3±0,7	29±2	23,2±0,5
	0,58±0,08	0,47±0,01	8±3	7,7±0,2	20±2	18,6±0,6
	1,0±0,2	0,92±0,03	10±1	8,7±0,5	44±3	41,8±0,8
	0,71±0,04	0,62±0,02	12±1	10,4±0,4	14±2	12±0,6
	0,36±0,05	0,30±0,01	15±2	13,8±0,5	32±4	29,7±0,7
	0,63±0,05	0,57±0,02	13±3	11,2±0,4	39±3	37,3±0,7
	0,32±0,05	0,34±0,02	10±2	8,6±0,5	60±5	60,1±0,8
	0,44±0,05	0,53±0,03	7±1	6,1±0,4	30±4	24,6±0,8
	0,72±0,03	0,68±0,02	14±2	11,5±0,5	32±2	33,7±0,7
	0,46±0,04	0,41±0,03	17±3	14,9±0,5	41±2	42,4±0,5
PM_{2.5}	1,1±0,3	1,08±0,02	7±1	6,8±0,6	9±2	6,8±0,3
	0,23±0,03	0,22±0,01	21±1	18,3±0,5	8±2	10,5±0,5
	1,1±0,3	0,99±0,03	20±2	15,5±0,5	6±2	4,3±0,6
	0,5±0,1	0,5±0,01	11±1	9,7±0,4	8±2	8,5±0,5
	0,7±0,1	0,55±0,01	18±2	15,7±0,5	17±3	18,2±0,3
	0,53±0,05	0,47±0,02	16±1	12,2±0,4	13±2	14,1±0,4
	0,31±0,02	0,29±0,01	11±1	9,9±0,3	12±3	10,6±0,5
	0,68±0,07	0,58±0,02	23±2	20,3±0,6	5±2	2,3±0,2
	0,7±0,2	0,68±0,03	22±2	19,9±0,5	11±2	9,8±0,5
	1,8±0,3	1,68±0,04	34±2	36,5±0,5	10±2	8,6±0,5
PM₁	3,1±0,5	2,8±0,04	22±5	19,8±0,4	12±2	9,7±0,4
	0,9±0,3	0,78±0,02	18±3	17,8±0,4	6±1	7,4±0,4
	1,2±0,2	1,18±0,03	24±2	21±0,6	6±1	4,4±0,4
	0,3±0,1	0,35±0,03	9±1	9,8±0,3	13±2	10,4±0,6
	0,61±0,07	0,48±0,01	19±4	16,7±0,5	12±2	12,4±0,7
	0,11±0,02	0,13±0,02	19±2	17,4±0,4	14±3	10,6±0,6
	0,34±0,05	0,35±0,02	26±2	23,6±0,6	3,8±0,4	5,2±0,3
	1,6±0,2	2,02±0,04	15±1	12,8±0,3	9±3	8,3±0,4
	0,8±0,2	0,71±0,03	23±2	21,2±0,4	7,4±0,8	5,9±0,8
	2,2±0,3	1,8±0,04	18±2	17,2±0,2	11±2	9,7±0,7

Papildus ar ICP-MS metodi aerosolu daļiņu paraugos noteikti arī Al, Mn, Ni un Zn. PM_{2.5-10} frakcijā vislielākās masas koncentrācijas novērotas Al un Zn gadījumā, tad tiem sekojošā grupā ierindojas Cu, Mn un Pb, bet viszemākās masas koncentrācijas ir Cd – vidēji 0,4 ng m⁻³ (3.17. attēlā). Arī smalkajās aerosolu frakcijās Al un Zn uzrāda augstākās koncentrācijas, taču atšķirībā no Al, kas rupjajā frakcijā ir ievērojami vairāk, Zn masas koncentrācijas ir tuvas gan smalkajās, gan rupjajās frakcijās. Tālāk secīgi izvietojušies pārējie antropogēnie elementi Pb>Cu>Mn>Ni>Cd. Novērojām, ka Al –

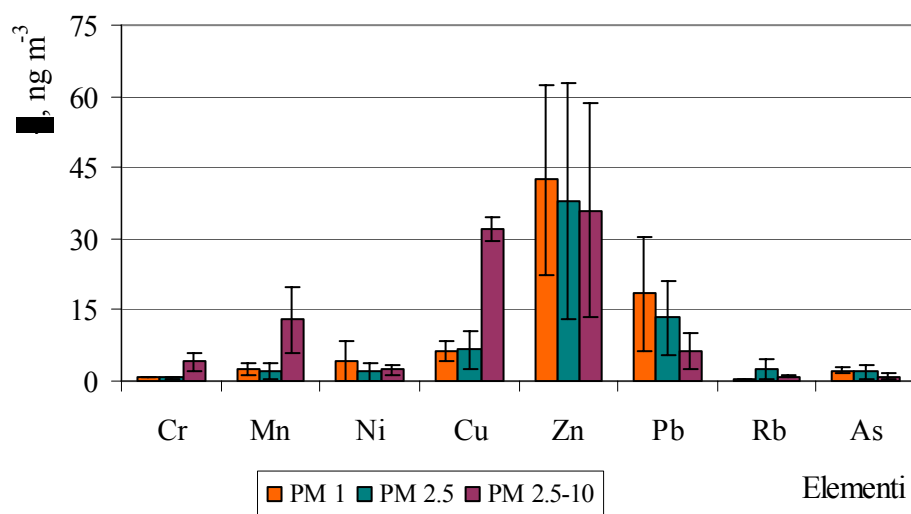
tipisks augsnes elements un Cu, kuru arī var pieskaitīt pie augsnes putekļu vai resuspendēto daļiņu avotu elementiem, vairāk koncentrēti rupjajā aerosolu frakcijā [89, 90]. Elementiem - Pb un Zn, kas vairāk saistīti ar izplūdes gāzu un industriālo procesu radītām emisijām, vienlīdz lielas masas koncentrācijas gan smalkajā, gan rupjajā frakcijā. Cd ir uzskatāms par industriālo piesārņotājelementu, uzrādot augstākas koncentrācijas tieši smalkajā daļiņu frakcijā – vidēji $0,8 \text{ ng m}^{-3}$. Citās Eiropas Savienības pilsētās un Rīgā iegūtie elementu masas koncentrāciju rezultāti ir labi salīdzināmi (Latvijas Vides, Ģeoloģijas un Meteoroloģijas Aģentūra) [7, 91-94].



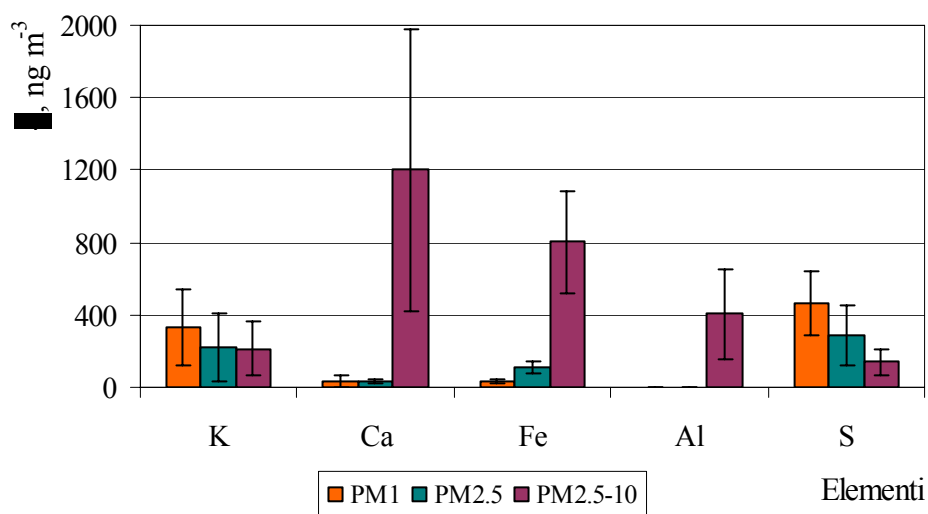
3.17. att. Vidējās elementu masas koncentrācijas (ng m^{-3}) un atbilstošās standartnovirzes dažādās aerosolu daļiņu frakcijās, analīzi veicot ar ICP-MS

Tieši salīdzinot smalkās un rupjās frakcijas, redzams, ka Cu, Al un Mn masas koncentrāciju vērtības ir zemākas smalkajās daļiņās, bet Cd un Pb masas koncentrācijas $\text{PM}_{2.5}$ un PM_1 frakcijās ir augstākas nekā $\text{PM}_{2.5-10}$ frakcijā.

Bez SP un ICP-MS aerosolu daļiņu PM_1 , $\text{PM}_{2.5}$ un $\text{PM}_{2.5-10}$ frakciju analīze veikta arī ar EDXRF metodi. Iegūto elementu masas koncentrāciju izvērtējums parāda šādu elementu izkārtojumu PM_1 frakcijā: (S)>K>Zn>Fe>Ca>Pb>Cu>Ni>Mn>As>Cr>Rb; $\text{PM}_{2.5}$ frakcijā: (S)>K>Fe>Zn>Ca>Pb>Cu>Rb>Ni>Mn>As>Cr; bet rupjajā aerosolu daļiņu $\text{PM}_{2.5-10}$ frakcijā: Ca>Fe>Al>K>(S)>Zn>Cu>Pb>Cr>Ni>As>Rb. 3.18. un 3.19. attēlos parādītas elementu vidējās masas koncentrācijas gaisa aerosolu daļiņu dažādajās frakcijās un atbilstošās standartnovirzes, kas attēlo elementu variācijas visā paraugu ņemšanas periodā.



3.18. att. Vidējās elementu masas koncentrācijas (ng m^{-3}) un atbilstošās standartnovirzes dažādās aerosolu frakcijās, analīzi veicot ar EDXRF



3.19. att. Vidējās elementu masas koncentrācijas (ng m^{-3}) un atbilstošās standartnovirzes dažādās aerosolu frakcijās, analīzi veicot ar EDXRF

Redzams, ka PM_1 frakcijā no metāliskiem elementiem visvairāk ir K, nākamās augstākās koncentrācijas ir Zn, Fe, Ca un Pb. Mazāk šajā frakcijā ir Cu, Ni, Mn un As, bet viszemākās koncentrācijas uzrāda Cr un Rb. $\text{PM}_{2.5}$ frakcijā visvairāk ir K, Fe, ar nedaudz zemākām koncentrācijām seko Zn, Ca, Pb. Zemākās koncentrācijas ir Cu, Rb, Ni, Mn, As un Cr. Savukārt $\text{PM}_{2.5-10}$ frakcijā visvairāk ir Ca, Fe, Al un K. Al un Ca

pārliecinoši var attiecināt pie tipiskiem augsnes putekļu un minerālu elementiem. Tālāk ierindojas Zn, Cu un Mn, par kuru emisiju avotiem var uzskatīt gan izplūdes gāzes, gan industriālos procesus, kas tik pat labi var būt arī iepriekš minēto Fe un K emisiju avoti. Ar zemākām koncentrācijām seko Pb, Cr, Ni, bet vismazākās koncentrācijās ir As un Rb. 3.19. attēlā salīdzināšanai parādīta nemetāliskā elementa S masas koncentrāciju variācija trijās aerosolu daļiņu frakcijās. Redzams, ka S saturs visaugstākais ir tieši smalkajā frakcijā. Savstarpēji salīdzinot metālisko elementu masas koncentrācijas trijās frakcijās, redzams, ka K, Zn, Pb un Ni masas koncentrācijas lielākas tieši PM₁ frakcijā. Lielākā daļa elementu masas koncentrācijas PM₁ un PM_{2.5} frakcijās ir tuvas, jo šo smalko frakciju aerosolu daļiņu diametri atšķiras maz. PM_{2.5-10} frakcijai raksturīga šādu metālisko elementu masas koncentrāciju palielināšanās – Ca, Fe, Al, Cu, Mn un Cr. Ca masas koncentrācija, kas PM₁ un PM_{2.5} frakcijās ir ap 30 ng m⁻³, PM_{2.5-10} frakcijā palielinās pat četrdesmit reizes, Fe masas koncentrācijas palielinās pakāpeniski katrā frakcijā, bet Al parādās tikai rupjajā frakcijā atšķirībā no smalkajām frakcijām, kurās tas bija zem metodes noteikšanas robežas. Kaut arī EDXRF analīzi nebija iespējams veikt tieši tiem pašiem filtriem, kuri bija analizēti ar SP un ICP-MS, iegūtās elementu masas koncentrācijas tiem elementiem, kuri noteikti ar visām trijām metodēm, ir labi salīdzināmas un būtiskas atšķirības nav novērojamas.

3.5. *In vitro* dedzināšanas eksperimentos iegūto aerosolu daļiņu elementu attiecību izvērtējums

Meklējot labākus piesārņotājavotu indikatorus, literatūrā ieteikts lietot daļiņu izmērus vai raksturīgo elementu kombinācijas. Daļiņu izmērs viegli var mainīties apkārtējo apstākļu un ķīmisko reakciju ietekmē, kā arī atkarībā no emisijas distances attāluma. Turpretī elementu raksturīgās attiecības saglabājas un ir būtiskākas piesārņotājavota identificēšanā, jo metāliskie elementi tik viegli neatdalās no aerosolu daļiņām laika gaitā normālos apstākļos. Kurināmo materiālu *in vitro* dedzināšanas eksperimentos (eksperimenti modulētās dedzināšanas sistēmās laboratorijas apstākļos) iegūto aerosolu daļiņu elementu savstarpējās attiecības varētu izmantot piesārņotājvielu identificēšanā. Tādēļ, lai noskaidrotu raksturīgākās elementu attiecības, veikta iegūto rezultātu apstrāde ar faktoru un principiālo komponentu analīzes (PCA) metodi. Diemžēl PCA matemātiskajam aparātam neizdevās aprēķināt raksturīgākās elementu

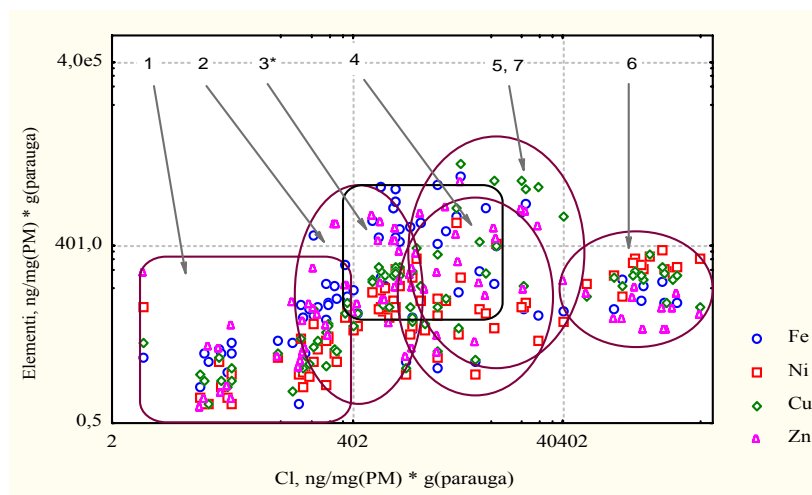
attiecības, jo iegūtās elementu koncentrācijas rupjajās un smalkajās aerosolu daļiņu frakcijās uzrādīja lielu izkliedi. Iespējamo kļūdu cēloņi varētu būt kurināmo materiālu paraugu dažādība. Neviendabīgs paraugu smalcinājums varēja mainīt organisko vielu oksidēšanos ar skābekli, bet dažāds temperatūru režīms (katra kurināmā materiāla gabaliņam atšķirīgs degšanas ātrums) izmainīja dūmu, ogles sastāvu, plūsmā dūmiem un daļiņām dažādi komponējoties. Tā kā gāzes kustība dedzināšanas telpā nav lamināra plūsma, elementu izkārtojums uz filtra ne vienmēr ir viendabīgs. Tāpēc jāatzīmē, ka filtra analīze ar EDXRF ir joslas, ne visa filtra analīze. Bet neskatoties uz kļūdu iespējamību, elementu satura izvērtēšana tika veikta pēc faktoru analīzes metodes grafiskā varianta. Grafiskā analīze veikta secīgi vairākās kārtās:

pirmkārt, salīdzinot savstarpēji elementu masu pret iegūtā aerosola masu ($\text{ng elementa} \cdot \text{mg}^{-1}(\text{PM})$);

otrkārt, tika salīdzinātas atsevišķu elementu masas pret aerosola masu un kurināmā masu ($\text{ng elementa} \cdot \text{mg}^{-1}(\text{PM}) \cdot \text{g}^{-1}(\text{parauga})$);

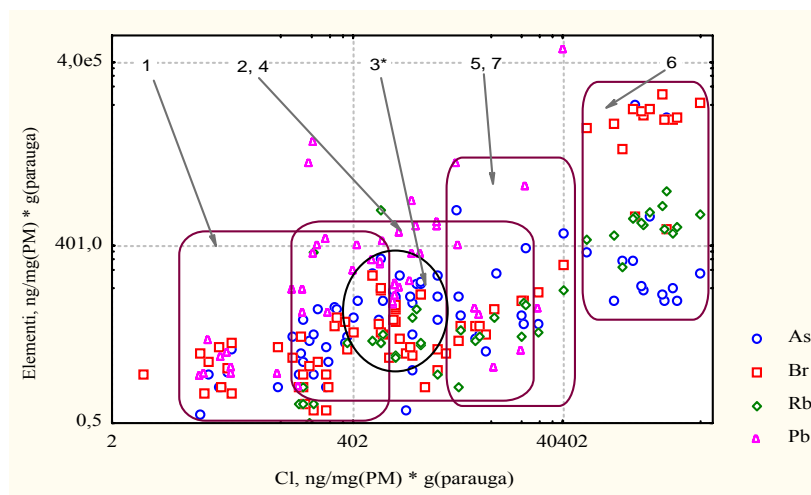
treškārt, grafiski analizētas visu atsevišķo, ar EDXRF metodi noteikto elementu attiecības pret trīs makro elementiem – S, Cl, K un šo elementu savstarpējās sakarības. Faktoru analīzes grafiskā telpa attēlota logaritmiskajās koordinātēs, jo kā pierādījās analīzes gaitā, tikai šajās koordinātēs var atšķirt paraugus pēc to rakstura. Dabiskās izcelsmes kurināmā materiāla dedzināšanas procesā iegūtajās aerosolu daļiņās no makro elementiem sērs ir visvairāk ($80\text{--}50000 \text{ ng} \cdot \text{mg}^{-1}(\text{PM}) \cdot \text{g}^{-1}(\text{parauga})$) attiecībā pret pārējiem pētītajiem elementiem un gandrīz visu kurināmo materiālu daļiņu elementu datu kopas novirzītas 2 un 3 kvadrātā. Tādēļ izvēlējamies parādīt grafiski tikai elementu attiecības pret K un Cl.

Izvērtējot analizēto elementu attiecības pret hloru, vismazākās elementu koncentrācijas ir petrolejas un benzīna aerosolu daļiņās (poz. 1), visiem analizētajiem elementiem veidojot kompaktu datu kopu jeb „mākoni” aptuvenās koordinātēs ($x=70$; $y=60 \text{ ng} \cdot \text{mg}^{-1}(\text{PM}) \cdot \text{g}^{-1}(\text{parauga})$) (3.20. att.).



3.20. att. Elementi ($(\text{ng} \cdot \text{mg}^{-1}(\text{PM}) \cdot \text{g}^{-1}(\text{parauga}))$) pozīcijām 1-petroleja, benzīns, 2- koksne, 4-salmi, 5-ogles, 6-salmu tabletes, 7-mazuts un $\text{ng} \cdot \text{mg}^{-1}(\text{PM}) \cdot \text{m}^{-3}(\text{gaisa})$ pozīcijai 3*-gaisa aerosolu daļiņas) attiecībā pret Cl ($\text{ng} \cdot \text{mg}^{-1}(\text{PM}) \cdot \text{m}^{-3}(\text{gaisa})$)

Iegūtās elementu attiecības pret hloru ir aptuveni vienādas ar $n=1$. Tālāk seko koksne (poz. 2) un salmi (poz. 4), Fe, Ni, Cu un Zn veidojot kompaktas datu kopas ar raksturīgām attiecībām pret Cl $2 \cdot 10^{-1}$ un $1 \cdot 10^{-2}$ attiecīgi. Attiecinot As, Rb, Br un Pb pret Cl, koksnes un salmu gadījumā, vērojama diezgan liela izkliede faktoru telpā (3.21. att.). Lielākas elementu masas koncentrācijas vērojamas ogles (poz. 5) un mazuta (poz. 7) dedzināšanā iegūtajās aerosolu daļiņās. Grafiskā attēlojumā Fe, Ni, Cu un Zn masas koncentrācijas atkal veido kompaktu „mākoni”, uzrādot $5 \cdot 10^{-2}$, bet As, Rb, Br un Pb uzrāda $7 \cdot 10^{-3}$ lielu attiecību pret Cl.

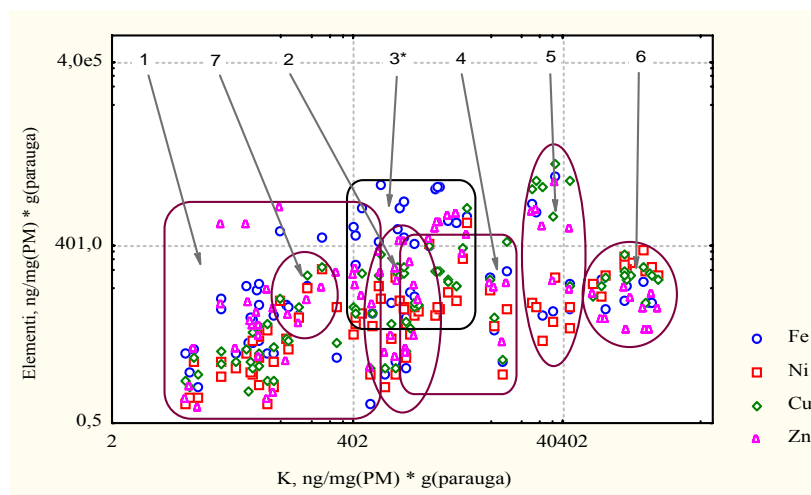


3.21. att. Elementi ((ng • mg⁻¹(PM) • g⁻¹(parauga)) pozīcijām 1- petroleja, benzīns, 2-koksne, 4-salmi, 5-ogles, 6-salmu tabletes, 7-mazuts un ng • mg⁻¹(PM) • m⁻³(gaisa) pozīcijai 3*-gaisa aerosolu daļiņas) attiecībā pret Cl (ng • mg⁻¹(PM) • m⁻³(gaisa))

Modelētos eksperimentos ar salmu tabletēm (poz. 6) veidojas raksturīgs kompakts elementu sadalījums. Zemākā attiecība pret Cl vērojama Fe, Ni, Cu un Zn ap $7 \cdot 10^{-4}$, As, Rb un Pb tā ir $3 \cdot 10^{-3}$. Br masas koncentrācijas modeļeksperimentos ar salmu tabletēm ir visaugstākās paraugiem pievienotās metilbromīda piedevas dēļ.

Analizējot Fe, Ni, Cu un Zn masas koncentrācijas attiecībā pret Cl, gaisa aerosolu daļiņu (poz. 3*) datu kopa daļēji pārklājas ar koksnes, salmu, ogļu un mazuta datu kopu „mākoņiem”, bet As, Br, Rb un Pb attiecinot pret Cl, gaisa aerosolu daļiņu „mākonis” atrodas koksnes, salmu, petrolejas un benzīna datu kopu rajonā.

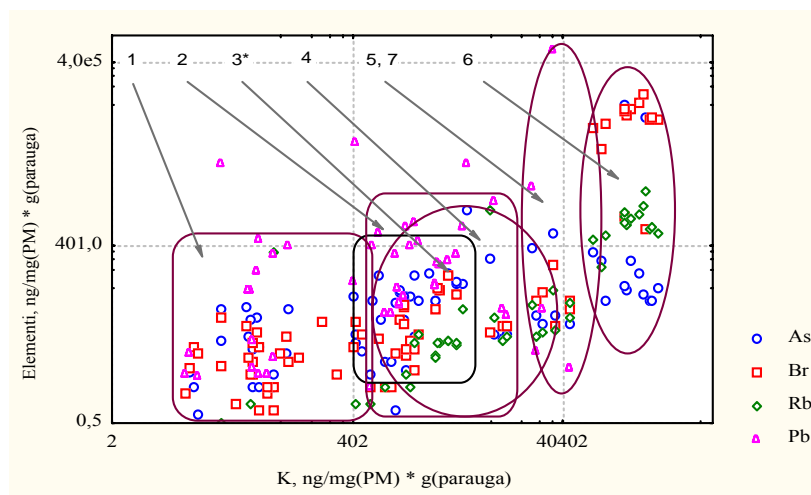
Attiecinot analizētos elementus pret kāliju, vismazākās koncentrācijas atkal ir petrolejas un benzīna (poz. 1) gadījumā, kad visi analizētie elementi pret kāliju veido attiecību lielumu apmēram $7 \cdot 10^{-1}$. Izvērtējot Fe, Ni, Cu un Zn koncentrācijas pret K (3.22. att.), kompakts datu kopas novērojamas koksnes (poz. 2), ogļu (poz. 5) un salmu tablešu (poz. 6) gadījumā, veidojot šādas sakarības $3 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-2}$ un $7 \cdot 10^{-4}$ attiecīgi. Tikai Fe, Ni, Cu un Zn masas koncentrācijas attiecinot pret K, arī mazuta (poz. 7) kurināmā gadījumā izveidojas kompakts datu „mākonis” ar attiecību $4 \cdot 10^{-1}$, kas atsevišķi no ogļu datu kopas neparādās citu elementu sakarību gadījumos.



3.22. att. Elementi ($\text{ng} \cdot \text{mg}^{-1}(\text{PM}) \cdot \text{g}^{-1}(\text{parauga})$) pozīcijām 1- petroleja, benzīns, 2-koksne, 4-salmi, 5-ogles, 6-salmu tabletes, 7-mazuts un $\text{ng} \cdot \text{mg}^{-1}(\text{PM}) \cdot \text{m}^{-3}(\text{gaisa})$ pozīcijai 3*-gaisa aerosolu daļiņas) attiecībā pret K ($\text{ng} \cdot \text{mg}^{-1}(\text{PM}) \cdot \text{m}^{-3}(\text{gaisa})$)

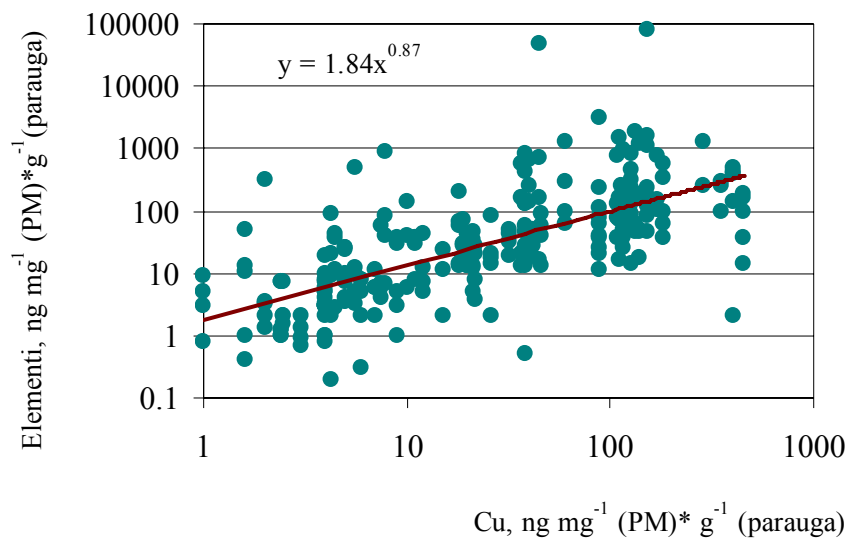
Attiecinot As, Br, Rb un Pb koncentrācijas pret K (3.23. att.), salmu (poz. 4), koksnes (poz. 2), ogļu (poz. 5) un mazuta (poz. 7) gadījumā veidojas daudz izkliedētāki datu „mākoņi”. Salmu un koksnes gadījumā veidotās elementu attiecības ir $2 \cdot 10^{-2}$ un $1 \cdot 10^{-2}$ attiecīgi. Bet mazuta un ogļu gadījumā, ja neņem vērā vislielākās Pb masas koncentrācijas, tad datu kopas veidotā elementu attiecība varētu būt $2 \cdot 10^{-3}$. Salmu tablešu gadījumā secīgi viens virs otra izvietojusies As, tad Rb un Br (3.23. att.).

Gaisa aerosolu daļiņu datu kopa (poz. 3*) visu analizēto elementu gadījumā pret K novietojusies koksnes (poz. 2) un salmu (poz. 4) datu kopu rajonā un nedaudz pārklājas ar petrolejas un benzīna datu kopu apgabalu (poz.1).



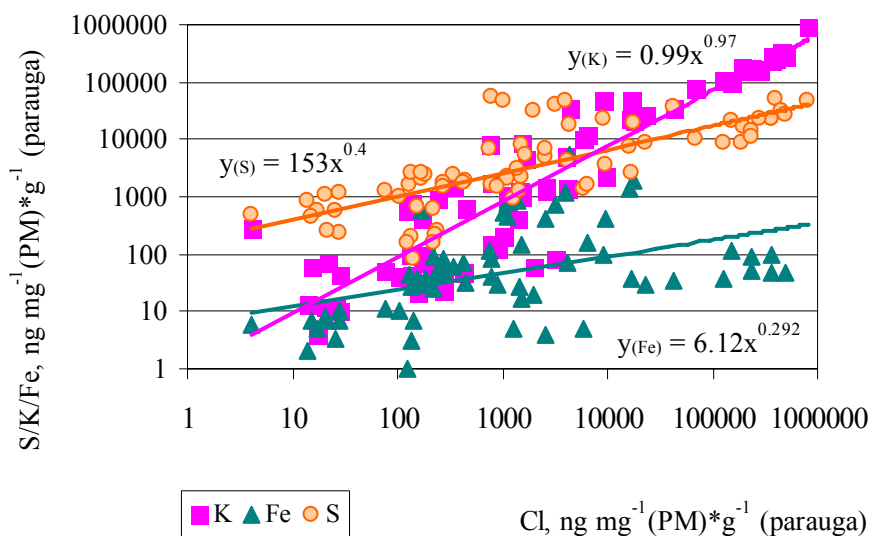
3.23. att. Elementi ($\text{ng} \cdot \text{mg}^{-1}(\text{PM}) \cdot \text{g}^{-1}(\text{parauga})$) pozīcijām 1- petroleja, benzīns, 2-koksne, 4-salmi, 5-ogles, 6-salmu tabletes, 7-mazuts un $\text{ng} \cdot \text{mg}^{-1}(\text{PM}) \cdot \text{m}^{-3}(\text{gaisa})$ pozīcijai 3*-gaisa aerosolu daļiņas) attiecībā pret K ($\text{ng} \cdot \text{mg}^{-1}(\text{PM}) \cdot \text{m}^{-3}(\text{gaisa})$)

Izvērtējot smago metālisko elementu savstarpējās attiecības iegūtajās aerosolu daļiņās, jāatzīst, ka nav vērts aprakstīt elementu koncentrāciju attiecības pret Fe un Ni, jo dati ir pārāk izkliedēti analizējamo faktoru telpā logaritmiskajās skalās. Tamdēļ sīkāk izvēlējamies aprakstīt elementu korelāciju ar Cu, jo to var pieskaitīt daļēji gan pie mikro, gan makro elementiem un raksturot arī kā piesārņojumu. Elementu koncentrācijas attiecinot pret Cu, pilnībā no citiem kurināmā veidiem var atšķirt tikai ogles. To varētu skaidrot ar augsnes piemaisījumiem, kas radušies ražošanas procesā, tādejādi palielinot S un Cu koncentrācijas paraugā. Pārējo materiālu elementi veido datu kopu, kurā, palielinoties Cu masai, palielinās arī citu analizējamo elementu (Ni, Zn, As, Rb, Fe) masas. Šie elementi attiecībā pret Cu izkliedējas līdzīgi analizējamo faktoru telpā un korelāciju apraksta pakāpes funkcija, kas parādīta 3.24. attēlā. Attiecinot Br un Pb masas koncentrācijas pret Cu, nekādas korelācijas nav novērojamas.



3.24. att. Elementu Ni, Zn, Fe, As, Rb pakāpes funkcijas korelācija ar Cu (ng • mg⁻¹ (PM) • g⁻¹ (parauga))

Kopējā proporcionalitāte vērojama arī savstarpēji salīdzinot makroelementus. Raksturīgi, ka K un Fe koncentrāciju korelācijas pret Cl ir līdzīgas Zn, Ni, As, Fe un Rb koncentrāciju korelācijām pret Cu (elementu taisnes slīpumi savstarpēji maz atšķiras), bet, S attiecinot pret Cl, iegūst pavisam citas pakāpes vienādojumu, kas redzams 3.25. attēlā.



3.25. att. S, K, Fe korelācija ar Cl (ng • mg⁻¹ (PM) • g⁻¹ (parauga))

Paralēli grafiskajai faktoru analīzei, savstarpēji salīdzinātās elementu skaitliskās attiecības smalkajā un rupjajā frakcijā, izmantojot šo pašu datu izteiksmes sistēmu

($\text{ng} \cdot \text{mg}^{-1}$ (PM) $\cdot \text{g}^{-1}$ (parauga)). Izvērtējot iegūtās vērtības, var teikt, ka Ni, Cu koncentrāciju attiecība pret Cl un Fe, Ni, Cu koncentrāciju attiecība pret K salmu dedzināšanas rezultātā iegūto daļiņu rupjajā frakcijā ir par vienu kārtu lielākas. Līdzīgi ir koksnes gadījumā – vērtības, salīdzinot Fe, Cu koncentrāciju attiecību pret Cl un Fe, Ni, Cu, Zn koncentrāciju attiecību pret K, rupjajā frakcijā ir par kārtu lielākas. Petrolejas gadījumā, veicot elementu salīdzināšanu, nevar izšķirt rupjo frakciju no smalkās. Sadedzinot mazutu, aerosolu daļiņu elementu salīdzinājums rāda, ka tikai Ni un Cu pret Cl rupjajā frakcijā ir par kārtu lielāks, bet grafiskajā analizē labi vērojama smalkās un rupjās frakcijas atdalīšanās Fe, Ni, Cu un Zn attiecinot pret K, kas citos grafikos nav tik uzskatāma. Benzīna gadījumā atšķirības kārtas robežās starp smalko un rupjo frakciju novērojamas Fe attiecinot pret K, bet ogļu gadījumā šādas atšķirības var vērot, salīdzinot Fe un Zn pret K.

Aprēķinātas arī savstarpējās metālisko elementu masas koncentrāciju attiecību skaitliskās vērtības. Tikai dažas no tām varētu izmantot, biomasas dedzināšanas avotu atšķiršanai no transportlīdzekļu vai industriāliem emisiju avotiem. 3.3. tabulā parādītas dažas raksturīgākās elementu skaitliskās attiecības. Dati ir iegūti, analizējot dažādu kurināmo materiālu dedzināšanā iegūtās aerosolu daļiņas. Daļiņas iegūtas tieši no trīs veidu automobiļu izplūdes gāzēm (raksturojamas kā stāvgāzes, kas tiek emitētas automobilim stāvot pilsētas sastrēgumos) un pilsētvidē ņemtas aerosolu daļiņas. Redzams, ka elementu attiecības benzīna dedzināšanas un izplūdes gāzu gadījumā ir lielākas par 1. Fe/K un Zn/K mazuta gadījumā iegūtas līdzīgas attiecību vērtības. Turpretī elementu attiecību vērtības salmu, koksnes, daļēji ogļu dedzināšanā iegūtajās daļiņās ir par vienu, divām kārtām mazākas. Benzīna dedzināšanas gadījumā iegūtajās daļiņās konstatēta augsta Pb/K un Pb/Cl attiecība, ko var skaidrot ar eksperimentam izvēlēto benzīna marku (A 76). Izvēlētajā benzīnā paaugstinātā koncentrācijā konstatēti šādi elementi - Mn, S, Zn, Cl, Pb un As nekā izvēlētajā dīzeļdegvielā. Al, Si, Fe, Ca, K, Cr, Cu un Ni abu veidu degvielās bija aptuveni vienādos daudzumos. Redzams, ka no izplūdes gāzēm ņemtajās daļiņās un pilsētas aerosolu daļiņās šīs attiecības ir vairākkārt mazākas. Tas parāda, ka transportlīdzekļu lietotajās degvielās Pb ir ievērojami mazāk, bet, izplūdes gāzēm sajaucoties ar gaisu, šī attiecība vēl samazinās. Salīdzinot aerosolu daļiņas, kas iegūtas no degvielu dedzināšanas eksperimentiem un no izplūdes gāzēm, redzams, ka izplūdes gāzēs ir augstāks Zn, Si, Ca, Fe, Ni, Cu saturs nekā no dedzināšanas eksperimentiem iegūtajās aerosolu daļiņās.

Vidējās elementu attiecību vērtības aerosolu daļiņās, kas iegūtas no izplūdes gāzēm dažādu kurināmo materiālu dedzināšanā un pilsētas gaisā

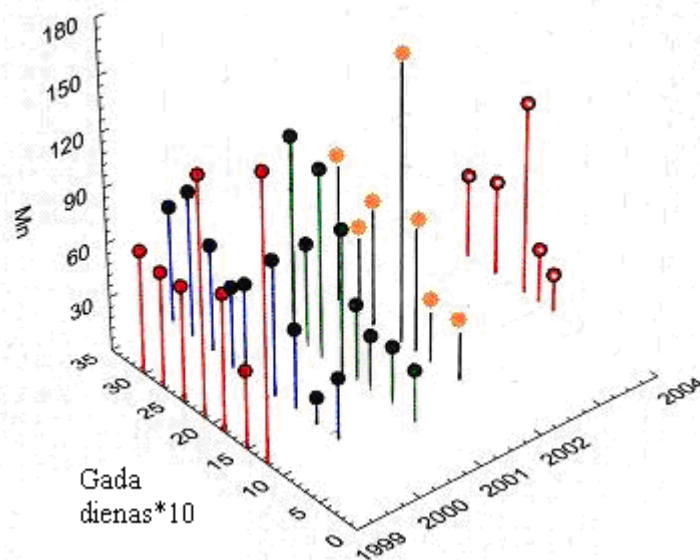
Elementu attiecība	Fe/K	Zn/K	Pb/K	Zn/Cl	Pb/Cl
Salmi	0,02	0,02	0,07	0,01	0,1
Koksne	0,2	0,1	0,4	0,1	0,3
Petroleja	0,5	0,4	1	0,2	0,4
Benzīns	2	10	10	2	12
Mazuts	1	4	-	0,2	-
Ogles	0,05	0,05	-	0,2	3
Izplūdes gāzes	4	12	1	17	1
Pilsētas gaisa aerosolu daļiņas	1	0,3	0,1	0,8	0,2

Veicot šādus eksperimentus, iespējams raksturot gan degvielas, gan arī automobiļa kvalitāti. Eksperimentos pierādījās, ka ļoti būtiski, lai pilsētvidē braucošie automobiļi atbilstu visām tehniskajām prasībām, piemēram, automobiļu izpūtējiem jābūt labā tehniskā stāvoklī. Pretējā gadījumā, pat lietojot labākas klases degvielu, izplūdes gāzēs nonāk ļoti daudz kvēpu daļiņas un citas piesārņotājvielas.

Rīgas pilsētas aerosolu daļiņās elementu attiecības parāda, ka dažādie emisiju avoti ir sajaukušies. Iegūtā Zn/K attiecība labi korelē ar literatūrā atspoguļotiem rezultātiem [53]. Neapšaubāmi, ka elementu attiecības var atšķirties atkarībā no kurināmā veida, sadedzināšanas procesa u.c. parametriem, tomēr darbā rādītās elementu attiecību tendences biomasas un naftas produktu dedzināšanā iegūtajās daļiņās saglabājās.

3.6. Metālisko elementu masas koncentrāciju mērījumi Lielā Baltezera un Mazā Baltezera ūdeņos ar SP metodi

Cu, Mn, Zn un arī B, Cl, Co, Fe un citi elementi ir mikroelementi, kas ir būtiski ūdens augu augšanai. Atmirušie organismi akumulējas sedimentos, bet noteiktos apstākļos saistītie biogēnie elementi var atdalīties, tādējādi izraisot eitrofikācijas procesu. Veicot metālisko elementu Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} analīzi ilgstošā laika posmā (1999. – 2004.), iespējams novērot šo elementu variācijas gadu no gada. Elementu masas koncentrāciju cikliskas izmaiņas noteiktā laika intervālā var skaidrot ar dabā notiekošiem procesiem, turpretī neraksturīgas koncentrāciju palielināšanās norāda uz atsevišķu piesārņošanas procesu. Raksturojot iegūto elementu masas koncentrāciju izmaiņas, iespējams noteikt, vai koncentrāciju pieaugumam ir sezonāls raksturs, jeb tas ir atsevišķs piesārņojuma gadījums. Šim nolūkam konstruēti trīs dimensiju grafiki, kuros attēlotas metālisko elementu masas koncentrācijas visā paraugu ņemšanas periodā. Ilustrācijai 3.26. attēlā parādītas Mn^{2+} masas koncentrāciju izmaiņas Mazā Baltezera ūdens paraugos.



3.26. att. Mn^{2+} masas koncentrāciju ($\mu\text{g L}^{-1}$) izmaiņas Mazā Baltezera ūdens paraugos visā paraugu ņemšanas periodā

Visā paraugu analīzes periodā mangāna jonu masas koncentrācijas mainījās diapazonā no 14,6 – 157,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ Mazā Baltezera ūdens paraugos, bet Lielā Baltezera ūdeņos no 13,0 – 204,8 $\mu\text{g L}^{-1}$. Mangāna jonu masas koncentrāciju variācijām piemīt

izteiktas cikliskas izmaiņas. Gandrīz katra gada mērīšanas periodā Mn^{2+} minimālās koncentrācijas ir vērojamas maijā, bet maksimālās laika posmā no jūlija līdz augustam.

Mazā Baltezera ūdens paraugos novērotā Zn^{2+} masas koncentrācija ir robežās no 5,7 - 65,0 $\mu g L^{-1}$ un 6,3 - 89,0 $\mu g L^{-1}$ Lielā Baltezera ūdens paraugos. Lielā Baltezera ūdeņos cinka piesārņojums 173 $\mu g L^{-1}$ konstatēts tikai vienu reizi 1999g. 27. aprīlī. Minimālās cinka jonu masas koncentrācijas tika novērotas laika periodā no aprīļa līdz jūlijam, bet maksimālās no jūlija līdz septembrim.

Vara jonu masas koncentrācijas noteiktas diapazonā vidēji no 1,4 - 27,3 $\mu g L^{-1}$. Noteiktās masas koncentrācijas pārsniedz dzeramā ūdens maksimāli pieļaujamo koncentrāciju, kas agrāk bija 9 $\mu g L^{-1}$, bet saskaņā ar MK noteikumiem Nr. 235 samazināta līdz 2,0 $\mu g L^{-1}$. Vara masas koncentrācijas zem 9 $\mu g L^{-1}$ bija konstatētas tikai 1999.gadā. 2000. un 2001.gadā vara koncentrāciju palielinājums novērots pavasara un vasaras mēnešos. 2004. g. Cu^{2+} masas koncentrācija tika pārsniegta tikai vienu reizi 21. septembrī Mazā Baltezera ūdens paraugos. Vara jonu minimālo masas koncentrāciju izkliede ir samērā liela, bet šo jonu maksimālās masas koncentrācijas izteiktāk bija vērojamas periodā no jūlija līdz septembrim.

No iegūtiem rezultātiem var secināt, ka Zn^{2+} , Cu^{2+} un Mn^{2+} jonu masas koncentrācijas ūdenī palielinās vasaras mēnešos, galvenokārt eutrofikācijas dēļ. Savukārt, kadmija masas koncentrācijas gadu no gada samazinās, bet svina masas koncentrācijām visus gadus bija tendence pieaugt, izņemot 2004.g., kad svina koncentrācija samazinājās gandrīz uz pusi. Sīkāk rezultāti aprakstīti pievienotajā rakstā (skat. 3. publikācijas kopiju).

3.7. Metālisko elementu masas koncentrāciju mērījumi priežu skujās

Noteiktu elementu masas koncentrāciju izmaiņas skuju koku skujās ir plaši aprakstītas literatūrā un ir labi zināms, ka šīs izmaiņas ir saistītas ar elementu uzņemšanu no augsnes, to pārvietošanos, uzkrāšanos un biotransformācijas procesiem laika gaitā augā. Skuju koku skuju analīzi plaši lieto koka barības vielu un apkārtējās vides ietekmes raksturošanai. Vairumā gadījumu analīzēm nepieciešams sasmalcināt, homogenizēt vai šķīdināt lielus skuju daudzumus. Izmantojot pētījumos šādu paraugu sagatavošanas un analīzes metodi, ir iespējams novērot tikai ķīmisko elementu

samazināšanos vai palielināšanos noteiktas klases skujās kopumā un nav iegūstama informācija par elementu pārvietošanos skujas garumā tās fizioloģiskajā ciklā. Šī pētījuma ietvaros noskaidrojām mangāna sadalījumu vienā skujā gadskārtējā fizioloģiskā cikla laikā un salīdzinājām to ar citu metožu lietošanas iespējas vienas skujas un koku dzinumu analīzēm. Iepriekšējie pētījumi parādīja, ka ir iespējams lietot skenējošo EDXRF informācijas iegūšanai par dažādu elementu kustību un uzkrāšanos skujās. K, Rb, Na, Mg, P, S un Cl ir uzskatāmi kā ļoti kustīgi elementi; Fe, Mn, Zn, Cu un Mo pieder pie vidēji kustīgiem, bet Ca, Li, Sr, Ba un B kā relatīvi mazkustīgi elementi.

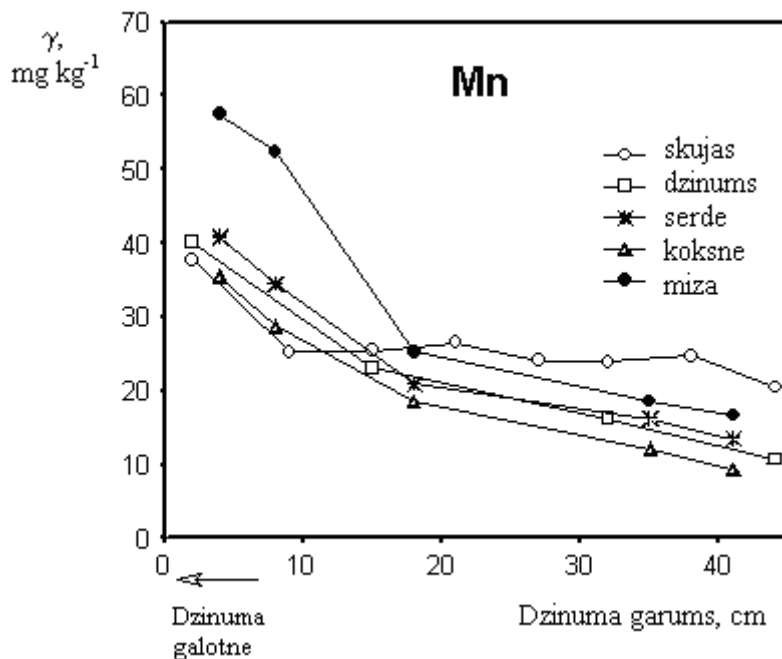
Šajā pētījumā ir salīdzināts Mn saturs atsevišķās skujās, no dažādām dzinuma vietām, un citās koka daļās, piemēram, mizā un serdē. Kā zināms, Mn ir elements, kas nepieciešams hlorofila sintēzei, tas piedalās vairākos svarīgos procesos skujās. Mn ir visjutīgākais elements attiecībā pret augsnes pH, un tādejādi tā saturs skujās būtiski mainās atkarībā no dažādām paraugu ņemšanas vietām. Lai izmantotu atsevišķu skuju analīžu rezultātus, barības vielu daudzuma un piesārņojuma pakāpes novērtēšanai, svarīgi ir paņemt reprezentatīvus skuju paraugus.

Izvērtējot iepriekš veiktos skuju skenēšanas rezultātus, izvēlējamies divus elementus (Mn un Fe) turpmākajam pētījumam. Mn atzinām kā piemērotāko elementu analizēšanai tā lielās jutības dēļ pret dažādiem faktoriem, piemēram, saules gaismas un augsnes pH. Lai izsekotu elementu dabiskajām variācijām atsevišķās skujās, tika paņemtas no viena zara desmit pirmās kārtas dzinuma skujas. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.4. tabulā, kurā attēlotas vidējais Mn un Fe saturs atsevišķās skujās. Fe ņemts kā salīdzinošs elements, jo iepriekšējos eksperimentos nekādas Fe variācijas atsevišķās skujās nebija novērotas. Kā redzams tabulā, Fe satura izmaiņas atsevišķās skujās ir ap 10 %, un galvenais izkliedes cēlonis varētu būt paraugu sagatavošana (skuju mineralizācija). Turpretī Mn satura izmaiņas atkarībā no skujas vecuma ir ap 25 % un daļu no šīm izmaiņām var pieskaitīt pie koncentrāciju variācijām starp atsevišķām skujām. Jāatzīmē, ka, aplūkojot vidējo Mn saturu atsevišķās gada klases skujās, standartnovirze ir ap 10 %, ko galvenokārt sastāda nejaušās kļūdas paraugu sagatavošanas procesā.

Vidējās Mn un Fe masas koncentrācijas (mg kg^{-1}) noteiktas ar GFAAS trīs dažādu gadu klašu (C, C+1, C+2) atsevišķās skujās, kuras ņemtas no pirmās kārtas dzinuma Rīgā un Liepainē. Iekavās uzrādītas vidējās vērtības un standartnovirzes 10 atsevišķi analizētām skujām

Gada klase	Skujas masa (mg)	Liepaine		Skujas masa (mg)	Rīga	
		Mn	Fe		Mn	Fe
C	24,7	49,8	24,7	20,0	130,3	15,8
	(1,1)	(3,8)	(1,1)	(1,6)	(11,6)	(0,5)
C+1	23,7	47,1	23,7	23,3	168,6	20,6
	(2,5)	(10,7)	(2,5)	(1,5)	(18,6)	(1,4)
C+2	20,1	26,1	20,1	32,4	204,5	20,8
	(0,8)	(5,6)	(0,8)	(1,4)	(28,7)	(2,1)

Lai noskaidrotu Mn sadalījumu atsevišķa dzinuma garumā, analizējām pirmās kārtas dzinumu no paraugu ņemšanas vietas Liepainē. Noteiktas vidējās Mn un Fe masas koncentrācijas atsevišķās skujās no noteiktas vietas dzinuma augšējās daļas. Paralēli ir analizēts arī Mn un Fe sadalījums priedes dzinumā un tā dažādās daļās (mizā, koksne un serdē). Paraugus analizējām ar elektrotermālās atomu absorbcijas spektrometrijas (ETAAS) un pilnīgās atstarošanas rentgenstaru fluorescences (TXRF) metodēm. Vidējais Mn saturs dažādās dzinuma daļās un skujās ir rādīts 3.27. attēlā. Trīs skuju (ņemtu no katra mērītā priedes dzinuma segmenta) rezultātu attiecīgās standartnovirzes ir mazākas par 10 %. Kā redzams, visvairāk Mn ir koncentrēties dzinuma galā, visās tā daļās un arī attiecīgajās skujās. Skujām, kuras ir izvietotas dzinuma galā, ir par 30 % augstāks Mn saturs nekā citās dzinuma vietās. Iegūtie rezultāti dod informāciju par optimālāko skuju paraugu ņemšanas vietu dzinumā un apliecina, ka visreprezentatīvākā daļa atsevišķo skuju paraugu ņemšanai ir dzinuma centrālā daļa, kurā Mn satura atšķirības nepārsniedz 10 %. TXRF un ETAAS analīžu rezultāti vēl apstiprina, ka Fe sadalījums ir relatīvi vienāds visās priedes dzinuma daļās, kā arī atsevišķās skujās.

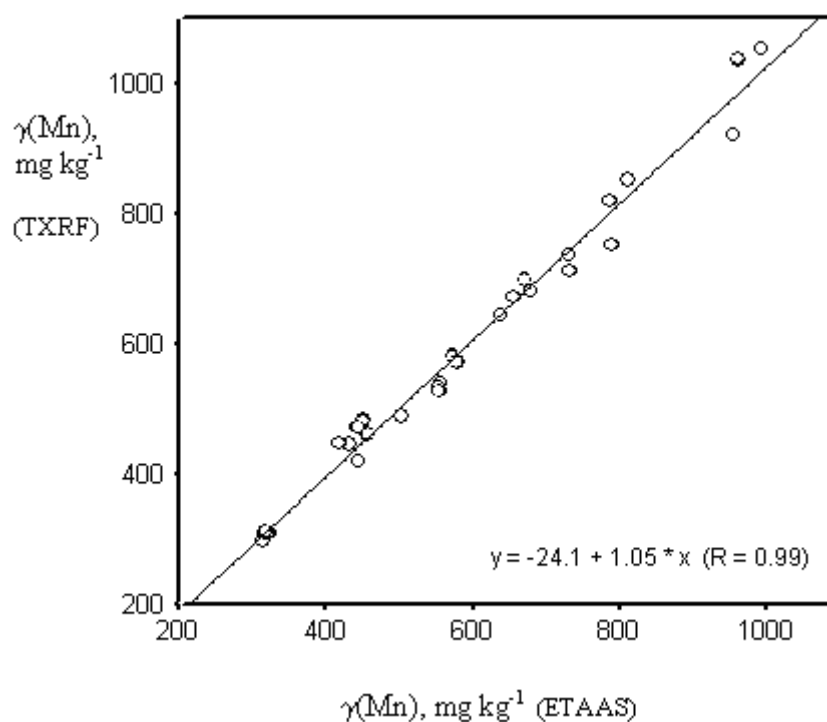


3.27. att. Mn sadalījums pirmā gada dzinuma atsevišķās skužās (n=3) un dažādās dzinuma daļās. Paraugu ņemšanas vieta – Liepaine (LIE), analīzes metode - pilnīgās atstarošanas rentgenfluorescences (TXRF) metode

Lai iegūtu pilnīgāku informāciju par Mn variācijām starp atsevišķām skužām un salīdzinātu darbā lietotās metodes (TXRF analīzes metodi ar ETAAS kā references metodi), analīzēm no priežu vainaga tika izvēlētas 36 atsevišķas dažāda vecuma priežu skujas no dažādām vietām skuju vainagā. Analīžu rezultāti parādīja, ka Mn satura atšķirības viena vecuma atsevišķās skužās viena dzinuma vidusdaļā ir mazākas par 10%. Kā redzams 3.28. attēlā, TXRF analīžu rezultāti visiem analizētajiem skuju paraugiem uzrāda labu sakritību ar ETAAS analīžu rezultātiem. Iegūtais korelācijas koeficients ir 0,99. Mn satura atšķirības starp visām 12 pirmā gada skužām no dažādām paraugu ņemšanas vietām skuju kronī ir ap 13 %, otrā gada skužām ap 12 %, lielākā atšķirība (ap 22 %) tika novērota vecākām skužām.

Mangāna satura atšķirības priežu skuļās atkarībā no skuļas vecuma (C – pirmā gada skuļas; C+1 – otrā gada skuļas; C+2 – trešā gada skuļas) un atrašanās priežu skuļu kronī

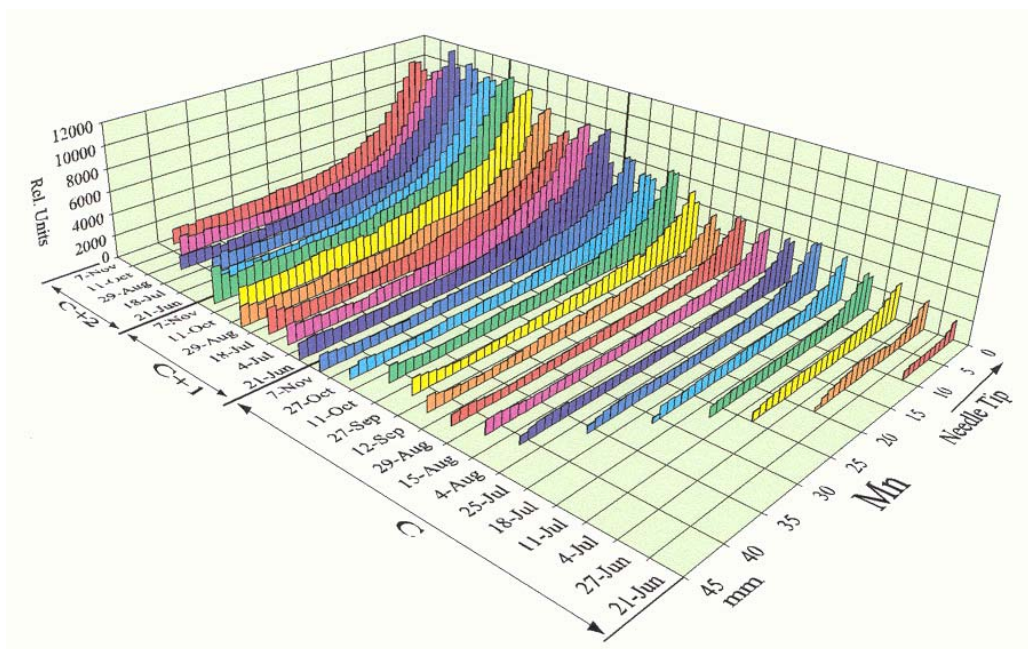
Gada klase (skuļas vecums)	γ_{vid}	Std
C	423	55
C+1	587	70
C+2	793	168



3.28. att. Dažādu gadskārtu atsevišķu skuļu Mn analīžu rezultātu (noteikti ar TXRF un ETAAS) salīdzinājums (paraugu ņemšanas vieta Krāslava)

Pamatojoties uz aprakstītajiem rezultātiem, veicām pētījumu par Mn pārvietošanos un uzkrāšanos skuļā visa gada fizioloģiskā cikla laikā. Skuļu paraugu ņemšana sāka jūnija beigās, kad jaunās skuļas ir tikai 10 mm garas. Augusta sākumā skuļas bija sasniegušas savu maksimālo garumu. Pēc skuļu nobriešanas, tās ievāktas vēl divas sezonas līdz novembra sākumam, 2,5 gadus pēc skuļas izveidošanās. Kā redzams no

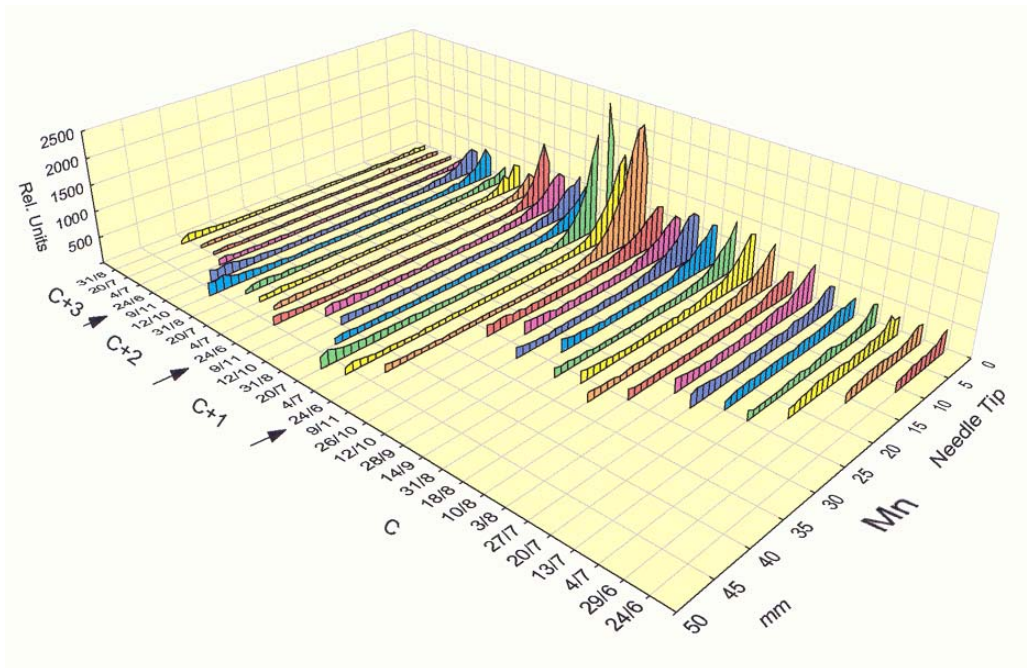
3.28. un 3.29. attēliem, analītiskais signāls ir izteikts relatīvajās koncentrāciju vienībās. Relatīvo mērvienību lietojamība iepriekšējos darbos apstiprināta ar TXRF un ETAAS metodēm [95]. Tā kā mērījumiem izmantotas skujas no priedēm, kas augušas atšķirīgos augsnes apstākļos, tad novērots atšķirīgs Mn sadalījums skujas garumā atkarībā no fizioloģiskā cikla un skujas vecuma. Ja augsnes pH ir vāji skābs, kas raksturīgi meža augsnei, tad novērota Mn uzkrāšanās skujas virsotnes daļā, skujas vecumam pieaugot (3.28. att.). Līdzīgu tendenci aprakstīja arī Giertych [96], bet tikai pirmā gada skujām no piesārņotām paraugu ņemšanas vietām un ar mazāku izšķiršanas spēju, sadalot vairākas skujas četrās daļās. Mn ir būtisks hlorofila sintēzē un, ja tā pieejamība no augsnes ir pietiekama, tad tā pārvietošanās no vecākām skujām uz jaunākiem dzinumiem nav novērojama un notiek Mn uzkrāšanās skujās, kas ļoti izteikta skujas virsotnes daļā. Līdz ar to Mn tiek uzskatīts par elementu ar mazu kustīgumu.



3.28. att. Mn sadalījums atsevišķā skujā dažādu gadskārtu (C, C+1, C+2) skujām gada fizioloģiskā cikla laikā (paraugu ņemšanas vieta Jugla, augsnes pH=4,8)

Pie augstākiem augsnes pH (virs 6) tika novērots lielāks Mn kustīgums (3.28. att.). Izvēlētās priedes atrašanās vieta bija Liepainē, dārzniecības kooperatīvā. Šajā gadījumā Mn pieejamība no augsnes nav pietiekama un ir novērojama Mn satura samazināšanās vecākās skujās, Mn pārvietojoties uz jaunākām atvasēm. Uz to norāda Mn satura

palielināšanās skujas pamatnes daļā otrā un trešā gada skujām. Līdz ar to dotie analīžu rezultāti pierāda Mn mobilitāti (kustīgums) atkarībā no augsnes pH.



3.29. att. Mn sadalījums atsevišķās skujās četru gadskārtu (C, C+1, C+2, C+3) skujām gadskārtējā fizioloģiskā cikla laikā (paraugu ņemšanas vieta Liepaine, augsnes pH=6,3)

SECINĀJUMI

1. Balstoties uz kvēpu un aerosolu daļiņu dažādo ņemšanas iekārtu un masas koncentrāciju mērīšanas metožu savstarpēju rezultātu salīdzināšanu, pierādīts, ka kvēpi jeb melnā ogle galvenokārt atrodas smalkajā frakcijā. Šī metožu salīdzināšana apstiprina, ka izdevies izveidot pietiekami lētu metodi kvēpu un aerosolu daļiņu masas koncentrāciju noteikšanai un šādas iekārtas iespējams novietot dažādās vietās, vienlaicīgi koncentrāciju mērīšanai.
2. Izmantojot savstarpēju stripinga potenciometrijas (SP), induktīvi saistītās plazmas masspektrometrijas (ICP-MS) un enerģijas dispersīvās rentgenstaru fluorescences (EDXRF) metožu noteikto metālisko elementu masas koncentrāciju rezultātu salīdzinājumu, pierādīts, ka optimizētā SP metode ir piemērota smago metālisko elementu (Cd, Pb, Cu) noteikšanai gaisa aerosolu daļiņās.
3. Pierādīts, ka eksperimentāli izveidotās kurināmo materiālu dedzināšanas sistēmas ir derīgas radušos aerosolu daļiņu pētīšanai un dažādu kurināmo materiālu gaisa piesārņojuma pakāpes izvērtēšanai.
4. Izstrādātā grafiskā degšanas procesā radušos aerosolu daļiņu elementu attiecību analīzes metode ir lietojama gaisa piesārņojuma avotu identificēšanai, parādot dažādu kurināmo raksturīgākās aerosolu daļiņu elementu attiecības.
5. Optimizētā SP analīzes metode ir derīga metālisko elementu (Cd, Pb, Cu, Mn un Zn) monitoringam virszemes ūdeņos.

6. Izvērtējot iegūtos atsevišķas skuju analīzes rezultātus no dažādiem priežu audžu parauglaukumiem, pierādīta atsevišķas skuju analīzes lietojamība biotransformācijas procesu pētījumiem skuju fizioloģiskā cikla laikā. Lai nodrošinātu vienas skuju parauga reprezentativitāti, ir nepieciešams ievērot vairākus pareizus skuju paraugu ņemšanas nosacījumus, kas saistīti ar skuju atrašanās vietu priedes kronī un dzinumā.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Pirjola L., Paasonen P., Pfeiffer D., Husein T., Hameri K., Koskentalo T., Virtanen A., Ronkko T., Keskinen J., Pakkanen T.A., Hillamo R.E. Dispersion of Particles and Trace Gases Nearby a City Highway: Mobile Laboratory Measurements in Finland. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**, 867-879.
2. Seinfeld J.H., Pankow J.F. Organic Atmospheric Particulate Material. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2003, **54**, 121-140.
3. Raes F., Van Dingenen R., Vignati E., Wilson J., Putaud J.P., Seinfeld J.H., Adams P. Formation and Cycling of Aerosols in the Global Troposphere. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**, 4215-4240.
4. Hinds W.C., *Atmospheric Aerosols in Aerosol Technology: Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles*. Ed. by Wiley J., New York, 1982, 280.
5. *Atmospheric Chemistry and Global Change*. Ed. by Brasseur G.P., Orlando J.J., Tyndall G.S. Oxford University Press, 1999, 117-139.
6. *Aerosols Handbook Measurement, Dosimetry and Health Effects*. Ed. by Ruzer L.S., Harley N.H., Florida, CRC Press, 2005, 21-43.
7. Laakso L., Hussein T., Aarnio P., Komppula M., Hiltunen V., Viisanen Y., Kulmala M. Diurnal and Annual Characteristics of Particle Mass and Number Concentrations in Urban, Rural and Arctic Environments in Finland. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**, 2629-2641.
8. Curtius J. Nucleation of Atmospheric Aerosol Particles. *Comptes Rendus Physique*, 2006, **7**, 1027-1045.
9. Lavanchy V.M.H., Gaggeler H.W., Nyeki S., Baltensperger U. Elemental Carbon (EC) and Black Carbon (BC) Measurements with Thermal Method and an Aethalometer at the High-Alpine Research Station Jungfraujoch. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**, 2759-2769.
10. Jaecker-Voirol A., Mirabel P. Heteromolecular Nucleation in the Sulphuric Acid-Water System. *Atmospheric Environment*, 1989, **23**, 2053-2057.
11. Turco R.P., Zhao J.X., Yu F. A New Source of Tropospheric Aerosols: Ion-Ion Recombination. *Geophysical Research Letters*, 1998, **25**, 635-638.

12. Heintzenberg J., Covert D.S. On the Distribution of Physical and Chemical Particle Properties in the Atmospheric Aerosol. *Atmospheric Chemistry*, 1990, **10**, 383-397.
13. Colbeck I. *The Handbook of Environmental Chemistry: Airborne Particulate Matter*. Ed. by Kouimtzis T., Samara C., Springer, Berlin, 1995, 2-34.
14. Mark D. Basic Physical Properties of Airborne Particles in Atmospheric Particles. Ed. by Harrison R.M., Van Grieken R.E. Wiley J., Chichester, 1998, 31-42.
15. Hinds W.C., *Aerosol Technology: Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles*. Ed. by Wiley J., New York, 1999, 465.
16. Zufall M.J., Davidson C.I. Dry Deposition of Particles in Atmospheric Particles. Ed. by Harrison R.M., Van Grieken R.E. Wiley J., Chichester, 1998, 426-463.
17. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Particulate Matter (Aerosols) in Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change. Ed. by Wiley J., New York, 1998, 97-108.
18. Pakkanen T.A., Kerminen V.M., Ojanen C.H., Hillamo R.E., Aarnio P., Koskentalo T. Atmospheric Black Carbon in Helsinki. *Atmospheric Environment*, 1999, **34**, 1497-1506.
19. Kleeman M.J., Schauer J.J., Cass G.R. Size and Composition Distribution of Fine Particulate Matter Emitted from Motor Vehicles. *Environmental Science and Technology*, 2000, **34**, 1132-1142.
20. Fang G.C., Wu Y.S., Chou T.Y., Lee C.Z. Organic Carbon and Elemental Carbon in Asia: a Review from 1996 to 2006. *Hazardous Materials*, 2008, **150**, 231-237.
21. Siegmann K., Sattler K., Siegmann H.C. Clustering at High Temperatures: Carbon Formation in Combustion. *Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2002, **126**, 191-202.
22. Pankow J.F. An Adsorption Model of the Gas/Aerosol Partitioning Involved in the Formation of Secondary Organic Aerosol. *Atmospheric Environment*, 1994, **28**, 189-193.
23. Kim Y.P., Moon K.C., Lee J.H., Baik N.J. Organic and Elemental Carbon in Fine Particles at Kosan, Korea. *Atmospheric Environment*, **34**, 2000, 3309-3317.
24. Nienow A.M., Roberts J.T. Heterogeneous Chemistry of Carbon Aerosols. *Annual Reviews of Physical Chemistry*, 2006, **57**, 105-128.

25. Aubin D.G., Abbatt J.P. Adsorption of Gas – Phase Nitric Acid to N-Hexane Soot: Thermodynamics and Mechanism. *Physical Chemistry*, 2003, **A107**, 11030-11037.
26. Smith D.M., Chughtai A.R. The Surface Structure and Reactivity of Black Carbon. *Colloids and Surfaces.*, 1995, **A105**, 47-77.
27. Cachier H. Carbonaceous Combustion Aerosols. In IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, Vol. 5, in *Atmospheric Particles*. Ed. by Harrison R.M., Van Grieken R.E. Wiley J., Chichester, 1998, 295-348.
28. Cochrane M.A. Fire Science for Rainforests. *Nature*, 2003, **421**, 913-919.
29. Koelmans A.A., Jonker M.T.O., Cornelissen G., Bucheli T.D., Van Noort P.C.M., Gustafsson O. Black Carbon: The Reverse of its Dark Side. *Chemosphere*, 2006, **63**, 365-377.
30. Dockery D.W, Pope C.A., Xu X., Spengler J.D., Ware J.H., Fay M.E., Ferris B.G., and Speizer F.E. An Association between Air Pollution and Mortality in Six US Cities. *New England Journal of Medicine*, 1993, **329**, 1753-1759.
31. Laden F., Neas L.M., Dockery D.W., Schwartz J. Association of Fine Particulate Matter from Different Sources with Daily Mortality in Six US Cities. *Environmental Health Prospects*, 2000, **108(10)**, 941-946.
32. Mundandhara S.D., Becker S., Madden M.C. Effects of Diesel Exhaust Particles on Human Alveolar Macrophage Ability to Secrete Inflammatory Mediators in Response to Lipopolysaccharide. *Toxicology in Vitro*, 2006, **20**, 614-624.
33. Fang G.C., Chang C.N., Chu C.C., Wu Y.S., Fu P.P.C., Yang I.L., Chen M.H. Characterization of Particulate, Metallic Elements of TSP, PM_{2.5} and PM_{2.5-10} Aerosols at a Farm Sampling Site in Taiwan, Taichung. *The Science of the Total Environment*, 2003, **308**, 157-166.
34. Englert N. Fine Particles and Human Health – a Review of Epidemiological Studies. *Toxicology Letters*, 2004, **149**, 235-242.
35. Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air. Continuous Measurement of PM₁₀ Suspended Particulate Matter in Ambient Air (Overview). U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, 1999, 1-7.
36. Series 241 Dichotomous PM_{2.5-10/2.5} Sampler Instruction Manual, Thermo Electron Corporation, Germany, 2003, 219.
37. Moloi K., Chimidza S., Lindgren E.S, Viksna A., Standzenieks P. Black Carbon, Mass and Elemental Measurements of Airborne Particles in the Village of Serowe, Botswana. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**, 2447-2457.

38. McMurry P.H. A Review of Atmospheric Aerosol Measurements. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**, 1959-1999.
39. Solomon P.A., Moyers J.L., Fletcher R.A. High-Volume Dichotomous Virtual Impactor for the Fractionization and Collection of Particles According to Aerodynamic Size. *Aerosol Science and Technology*, 1983, **2**, 455-464.
40. Petzol A., Kramer H., Schönlinner M. Continuous Measurement of Atmospheric Black Carbon Using a Multi-Angle Absorption Photometer. *Environmental Science and Pollution Research*, 2002, **4**, 78-82.
41. Black Carbon Monitor Operating Instructions, Thermo Electron Corporation, Germany, 2004, 67.
42. Keder J. Preliminary Results of Suspended Particles Measurements by Grimm Analyzers. In abstracts of the 6th International Conference "Urban Air Quality", Ed. by Sokhi R.S., Neophytou M., 2007, Cyprus, 269.
43. Environmental Dust Monitor Operating Manual, Grimm Aerosol Technik, Germany, 2007, 45.
44. Sampling and Sample Preparation. Practical Guide for Analytical Chemists. Ed. by Stoepler M., Springer, Berlin, 1997, 132-196.
45. Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry. Ed. by Mitra S., Wiley-Interscience, New Jersey, 2003, 227-264.
46. Mizushima R., Yonezawa M., Ejima A., Koyama H., Satoh H. Microwave Digestion Using Dual PTFE Containers for Analysis of Trace Elements in Small Amounts of Biological Samples. *Tohoku Journal of Experimental Medicine*, 1996, **178**, 75-79.
47. Pekney N.J., Davidson C.I. Determination of Trace Elements in Ambient Aerosol Samples. *Analytica Chimica Acta*, 2005, **540**, 269-277.
48. Iwashita A., Nakajima T., Takanashi H., Ohki A., Fujita Y., Yamashita T. Effect of Pretreatment Conditions on the Determination of Major and Trace Elements in Coal Fly Ash Using ICP-MS. *Fuel*, 2006, **85**, 257-263.
49. Godoy M.L.D.P., Godoy J.M., Roldao L.A. Determination of Trace Elements in Coal and Coal Ash Samples by ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 2001, **22**, 235-243.
50. Mester Z., Angelone M., Brunori C., Cremisini C., Muntau H., Morabito R. Digestion Methods for Analysis of Fly Ash Samples by Atomic Absorption Spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 1999, **395**, 157-163.

51. Atomic Spectroscopy in Elemental Analysis. Ed. by Cullen M., Blackwell Publishing CRC Press, USA, 2004, 23-238.
52. Methods for Environmental Trace Analysis. Ed. by Dean J.R., Wiley & Sons, England, 2003, 39-203.
53. Selin Lindgren E., Henriksson D., Lundin M., Therning P., Laursen J., Pind N. Possible Indicators for Biomass Burning in a Small Swedish City as Studied by EDXRF Spectrometry. *X-Ray Spectrometry*, 2006, **35**, 19-26.
54. Laursen J., Stikans M., Karlsen K., Pind N. A Versatile and Easy to Handle EDXRF Instrumentation. Proceedings of the European Conference on EDXRF. Ed. by Fernandez J.E., Tartari A., Bologna, 1998, 139-144.
55. Aboh I.J.K., Henriksson D., Laursen J., Lundin M., Pind N., Lindgren E.S., Wahnstrom T. EDXRF Characterisation of Elemental Contents in PM_{2.5} in a Medium-Sized Swedish City Dominated by a Modern Waste Incineration Plant. *X-Ray Spectrometry*, 2007, **36**, 104-110.
56. Danielsson L.G., Jagner D., Josefson M., Westerlund S. Computerized Analysis for the Determination of Cadmium, Lead, Copper and Zinc in Biological Materials. *Analytica Chimica Acta*, 1981, **127**, 147-156.
57. Christensen J. K., Kryger L., Pind N. The Determination of Traces of Cadmium, Lead and Thallium in Fly Ash by Potentiometric Stripping Analysis. *Analytica Chimica Acta*, 1982, **141**, 131-146.
58. Viksna A., Analytical Methods for Trace Element Determination Applied to Human Serum and Whole Blood. Thesis, Göteborg, 1996, 47.
59. Hansen P. Heavy metal determination using potentiometric stripping analysis. *American Laboratory*, 1991, 52-58.
60. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma.[tiešsaiste]., [atsauce 11.02.2008], pieejams internetā: <http://www.icp-ms.de/wasist.html>.
61. ICP Mass Spectrometry Handbook. Ed. by Nelms S.M., Blackwell Publishing CRC Press, USA, 2005, 481.
62. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. Ed. by Taylor H.E., Academic Press, USA, 2001, 287.
63. Houk R.S. Mass Spectrometry of Inductively Coupled Plasmas. *Analytical Chemistry*, 1986, **58**, 1, 127 – 134.
64. Dean J.R. Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy. Ed. by Wiley J., England, 1997, 201.

65. Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. Ed. by Settle F., New Jersey, 1997, 419-440.
66. Browne F.L. Theories of the Combustion of Wood and its Control. U.S. Dept. of Agriculture, Forest Service, 1963, 44.
67. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. „Химия”, Ленинград, 1977, 381.
68. Peters N. Fifteen Lectures on Laminar and Turbulent Combustion. Ercofac Summer School, 1992. [tiešsaite], [atsauce 30.05.2008.], pieejams internetā: <http://www.itv.rwth-aachen.de/fileadmin/LehreSeminar/Combustion/SummerSchool.pdf>
69. Burtscher H. Physical Characterization of Particulate Emissions from Diesel Engines: a Review. Aerosol Science, 2005, **36**, 896-932.
70. Bengtsson P.E., Bood J. Combustion, Lecture. [tiešsaite], [atsauce 30.05.2008.], pieejams internetā: <http://www.joakimbood.se/teaching/LaserbasedCombustionDiagnosticsFBR024/tabid/232/Default.aspx>
71. Khor A., Ryu C., Yang Y., Sharifi V.N., Swithenbank J. Straw Combustion in a Fixed Bed Combustor. Fuel, 2007, **86**, 152-160.
72. Yang K.X., Swami K., Husain L. Determination of Metals in Atmospheric Aerosols with a Heavy Matrix of Cellulose by Microwave Digestion-Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy. Spectrochimica Acta, 2002, **57**, 73-84.
73. Karthikeyan S., Joshi U.M., Balasubramanian R. Microwave Assisted Sample Preparation for Determining Water-Soluble Fraction of Trace Elements in Urban Airborne Particulate Matter: Evaluation of Bioavailability. Analytica Chimica Acta, 2006, **576**, 23-30.
74. Augelli M.A., Munoz R.A.A., Richter E.M., Cantagallo M.I., Angnes L. Analytical Procedure for Total Mercury Determination in Fishes and Shrimps by Chronopotentiometric Stripping Analysis at Gold Film Electrodes after Microwave Digestion. Food Chemistry, 2006, **101**, 579-584.
75. Wang J., Nakazato T., Sakanishi K., Yamada O., Tao H., Saito I. Single-Step Microwave Digestion with HNO₃ alone for Determination of Trace Elements in Coal by ICP Spectrometry. Talanta, 2006, **68**, 1584-1590.
76. Wang J., Nakazato T., Sakanishi K., Yamada O., Tao H., Saito I. Microwave Digestion with HNO₃/H₂O₂ Mixture at High Temperatures for Determination of Trace Elements in Coal by ICP-OES and ICP-MS. Analytica Chimica Acta, 2004, **514**, 115-124.

77. Xu Y-H., Iwashita., Nakajimat., Yamashita H., Takanashi H., Ohki A. Effect of HF Addition on the Microwave-Assisted Acid-Digestion for the Determination of Metals in Coal by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. *Talanta*, 2005, **66**, 58-64.
78. Sucharova J., Suchara I. Determination of 36 Elements in Plant Reference Materials with Different Si Contents by ICP-MS: Comparison of Microwave Digestions Assisted by Three Types of Digestion Mixtures. *Analytica Chimica Acta*, 2006, **576**, 163-176.
79. Avots A., Pinka U., Ulaste V. Eksperiments Šodien. Rīga, Zvaigzne, 1978, 95.
80. Miller J.C., Miller J.N. *Statistics for Analytical Chemistry*. J.Wiley & Sons, Berlin, 1988, 227.
81. Buzica D., Gerboles M., Borowiak A., Trincherini P., Passarella S., Pedroni V. Comparison of Voltammetry and Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry for the Determination of Heavy Metals in PM₁₀ Airborne Particulate Matter. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**, 4703-4710.
82. Valcarcel M. *Principles of Analytical Chemistry*. Springer, Berlin-Heidelberg, 2000, 65-99.
83. Van Espen P., Janssens K., Nobels J. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1986, 109.
84. Van Dingenen R. *et al.* A European Aerosol Phenomenology – 1: Physical Characteristics of Particulate Matter at Kerbside, Urban, Rural and Background Sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**, 2561-2577.
85. Begum B.A., Biswas S.K., Hopke P.K. Temporal Variations and Spatial Distribution of Ambient PM_{2.2} and PM₁₀ Concentrations in Dhaka, Bangladesh. *The Science of the Total Environment*, 2006, **358**, 36-45.
86. Momani I.F.Al., Daradkeh A.S., Haj-Hussein A.T.H., Yousef Y.A., Jaradat Q.M., Momani K.A. Trace Elements in Daily Collected Aerosols in Al-Hashimya, Central Jordan. *Atmospheric Research*, 2005, **73**, 87-100.
87. Marcazzan G.M., Valli G., Vecchi R. Factors Influencing Mass Concentration and Chemical Composition of Fine Aerosols During a PM High Pollution Epizode. *The Science of the Total Environment*, 2002, **298**, 65-79.
88. Cong Z., Kang S., Liu X., Wang G. Elemental Composition of Aerosols in the Nam Co Region, Tibetan Plateau, During Summer Monsoon Season. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**, 1180-1187.

89. Marcazzan G.M., Vaccaro S., Valli G., Vecchi R. Characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} Particulate Matter in the Ambient Air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment*, 2001, **35**, 4639-4650.
90. Manno E., Varrica D., Dongarra G. Metal Distribution in Road Dust Samples Collected in an Urban Area Close to a Petrochemical Plant at Gela, Sicily. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**, 5929-5941.
91. Ebert M., Weinbruch S., Hoffmann P., Ortner H.M. The Chemical Composition and Complex Refractive Index of Rural and Urban Influenced Aerosols Determined by Individual Particle Analysis. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**, 6531-6545.
92. Park E., Kim D., Park K. Monitoring of Ambient Particles and Heavy Metals in a Residential Area of Seoul, Korea. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2007, DOI10.1007/S10661-007-9779-Y.
93. Gaisa Kvalitātes Novērtējums Latvijā (2003. gads līdz 2007. gads), LR Vides Ministrija, LVGMA, 2008, 28.
94. Cercasov V., Wulfmeyer V. Trends in Airborne Particulates in Stuttgart, Germany: 1972-2005. *Environmental Pollution*, 2008, **152**, 304-313.
95. Viksna A., Standzenieks P., Selin Lindgren E. Scanning EDXRF from Dynamic Studies of Some Elements of Importance in Tree Metabolism. In proceedings of the European Conference on EDXRF. Ed. by Fernandez J.E., Tartari A., Bologna, 1998, 245-249.
96. Giertych M.J., De Temmerman L.O., Rachwal L. Distribution of Elements along the Length of Scots Pine Needles in a Heavily Polluted and a Control Environment. *Tree Physiology*, 1997, **17**, 678-703.

Promocijas darbs izstrādāts LU Ķīmijas fakultātes Analītiskās ķīmijas katedrā, sadarbībā ar kolēģiem Kopenhāgenas un Gēteborgas Universitātēs.

Ar šo es apliecinu, ka šodien iesniegto promocijas darbu „Analītiskā mērīšanas cikla metodikas pilnveidošana gaisa aerosolu, virszemes ūdeņu un skuju analīzē” esmu veicis pats un esmu izmantojis tikai tajā norādītos informācijas avotus.

Autors:

Agnese Osīte

Paraksts:

Zinātniskais vadītājs:

Prof., Dr. ķīm. Arturs Vīksna

Paraksts:

Darbs iesniegts LU Ķīmijas nozares habilitācijas un promocijas padomē

.....

Rīgā, 2008.g. 9. jūlijs