

УДК 502.62

О.М. Конопльов, В.В. Кузьма, І.Є. Митропольський, В.С. Буксар
Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, 88000, Ужгород
e-mail:mitropolija@mail.ru

АДАПТАЦІЯ МЕТОДУ ІОННО-ФОТОННОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ДО ЕКОЛОГІЧНОГО МОНІТОРИНГУ

Визначено місце іонно-фотонної спектроскопії в одержанні первинних даних екологічного моніторингу. Зокрема, знайдено основні кількісні характеристики методу (граничні концентраційні чутливості, концентраційні чутливості експериментальної реалізації методу та границі виявлення домішок) для випадків аналізу ґрунтів на валовий вміст і вміст рухомих форм важких металів, а також аналізу поверхневих вод на вміст цих елементів. Встановлено, що іонно-фотонна спектроскопія переважає нині вживані оптичні методи за чутливістю до важких металів.

Ключові слова: іонно-фотонна спектроскопія, атомно-абсорбційна спектроскопія, важкі метали, границя виявлення домішки, ґрунт.

Вступ

Кількісний вміст забруднювачів при екологічному моніторингу навколишнього середовища визначають різними методами [1-3]. Проте жоден з них не може вважатися універсальним: кожен має свої переваги і недоліки, є придатним лише для певних об'єктів дослідження. Тому для вирішення прикладних технологічних задач екологічної безпеки актуальним є, як використання декількох взаємно доповнюючих методик, так і пошук та впровадження нових методів. Найбільш висока концентраційна чутливість елементного аналізу притаманна методам, які поєднують зондування поверхні іонними пучками та визначення коефіцієнту розпорошення тієї чи іншої домішки, що рівнозначне визначенню дольової концентрації домішок. Такими способами є вторинна іонна мас-спектроскопія (ВІМС), іонно-фотонна спектроскопія (ІФС), доплерівська томографія (ДТ) і доплерівська томографія з лазерним збудженням (ДТЛЗ). ВІМС вже успішно застосовується для дослідження поведінки катіонів важких металів (ВМ) у ґрунтах, аналізу нафти і нафтопродуктів в оточуючому середовищі, слідових кількостей вживаних хімічних засобів (наприклад, пестицидів) в харчових продуктах [4, 5], тощо. Що стосується комплексу оптичних

методів ІФС, то зроблені перші кроки до застосування їх в технології екологічного моніторингу [6, 7]. Суттєвою перевагою ІФС перед найбільш поширеними в екологічних дослідженнях методами, такими як атомно-абсорбційна та атомно-емісійна спектроскопія (ААС та АЕС), є відсутність матричних ефектів. Останні зумовлені впливом на аналітичний сигнал природи матриці досліджуваного зразка, який не усувається корекцією фону і негативно впливає на точність та достовірність аналізу [1, 3]. Окрім того, методи кількісного елементного аналізу, які атестовані для екологічного моніторингу, потребують використання еталонних зразків. Приготування еталонів значно сповільнює, здорожчує і ускладнює, а в деяких випадках навіть унеможлиблює процес аналізу. Для здійснення високочутливого кількісного безеталонного елементного аналізу об'єктів довілля (ґрунтів, вод, сільськогосподарської продукції, відходів виробництва, тощо) перспективним може стати метод ДТЛЗ, який ґрунтується на вимірюванні диференційних характеристик потоку вторинних частинок, збуджених лазерним променем із заданими параметрами [8]. Перший етап впровадження ДТЛЗ в практику екологічного моніторингу базується на адаптації його спрощеного варіанту, а саме ІФС. Він зводиться до

теоретичної і апаратурної реалізації методу щодо здійснення аналізу складових навколишнього середовища на вміст техногенно розсіяних елементів, зокрема ВМ. Отже, мета роботи полягала у з'ясуванні на кількісному рівні аналітичних можливостей методу ІФС для визначення вмісту ВМ в ґрунтах і поверхневих водах. Метрологічні характеристики визначались для Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, тобто небезпечних ВМ, імпульсне техногенне надходження яких у природні ландшафти Закарпаття, згідно пошукових експериментів [6], є суттєвим і потребує контролю.

Обґрунтування методу ІФС до елементного аналізу ґрунтів та поверхневих вод

Фізичні основи методу [9] ґрунтуються на властивості розпорошених, розсіяних або десорбованих в збудженому стані атомів, іонів, молекул, кластерів ідентифікованих елементів, які утворюються під дією іонного пучка на поверхню, селективно емітувати фотони певних довжин хвиль, визначених для кожного елемента. Елементний аналіз методом ІФС зазвичай виконують за характеристичними лініями, що належать розпорошеним збудженим атомам. При розпорошенні іонами з енергією 1-30 кеВ багатокомпонентних об'єктів, якими є ґрунт та сухий залишок поверхневих вод (про підготовку таких мішеней йдеться нижче), передбачається, що розпорошені атоми вилітають тільки з верхнього моношару і їх втрата не впливає на розподіл атомів в нижніх моношарах мішені. Тобто, необхідно створити такі експериментальні умови, коли при незначній об'ємній дифузії в ході бомбардування іонами встановиться рівноважний режим, при якому склад розпорошеної речовини ідентичний об'ємному. Досліджувані мішені складаються з різних атомів із дольовими концентраціями і-го сорту в об'ємі

$$c_i^v = C_i^v/C^v, \quad \sum c_i^v = 1 \quad (1)$$

і на поверхні

$$c_i^s = C_i^s/C^s, \quad \sum c_i^s = 1, \quad (2)$$

де C^v , C^s – загальна кількість атомів на одиницю об'єму і на одиницю площі поверхні. Тоді кінетичне рівняння частинок і-го сорту у верхньому моношарі записується у вигляді:

$$dc_i^s/dt = -P_i c_i^s + c_i^v \sum P_j c_j^s, \quad (3)$$

де P_i – імовірність відльоту частинок і-го сорту з поверхні. Перший доданок в рівнянні (3) описує потік відлітаючих частинок і-го сорту, а другий – число часток j-го сорту, що з'являються у верхньому моношарі внаслідок того, що після емісії атома будь-якого сорту з поверхні їм стає атом і-го сорту із нижнього шару з відносною імовірністю, рівною дольовій об'ємній концентрації c_i^v . У результаті розв'язку системи рівнянь типу (3) для багатокомпонентної мішені отримуємо:

$$c_{i,st}^s = c_i^v/P_i \tau_{st}, \quad i = 1 \dots K, \quad \tau_{st} = \sum c_i^v/P_i \quad (4)$$

Фізичний зміст цих виразів полягає в тому, що при стаціонарному режимі розпорошення поверхнева концентрація тих атомів вище, для яких більше об'ємна концентрація c_i^v і менша імовірність P_i їх іонно-стимульованої емісії. За відомих поверхневих концентрацій c_i^s компонентів величина потоку атомів і-го сорту визначається виразом

$$I_i(t) = P_i c_i^s(t) C^s. \quad (5)$$

Із збільшенням часу бомбардування $c_i^s(t)$ прагне до стаціонарного значення $c_{i,st}^s$. Потік розпорошених атомів, як впливає з (5), також прагне до стаціонарного значення:

$$I_{i,st} = c_i^v C^s / \tau_{st}. \quad (6)$$

Оскільки τ_{st} однаково для всіх сортів атомів, то процентний склад стаціонарного потоку розпорошених атомів не залежить від імовірностей розпорошення і визначається тільки початковим складом мішені. Отже, потік усіх розпорошених атомів, і відповідно, утворених з них збуджених атомів адекватно представляє склад вихідного матеріалу мішені.

Апаратурна реалізація методу

Методики підготовки зразків ґрунту і води до аналізу. Процедури попереднього відбору зразків ґрунту і води з урбанізованих територій (поблизу м. Ужгород) відповідали прийнятим стандартам [14, 15]. Проби відібрано з ділянок вздовж автошляхів. Нами розроблено 3 методики перетворення відібраних зразків ґрунту і поверхневих вод на мішені, придатні для дослідження методами ІФС і ДТ в умовах високого вакууму. Одна із методик передбачає аналіз вказаними методами валових концентрацій ВМ в ґрунтах, друга – визначенню вмісту в ґрунтах рухомих форм ВМ і третя – знаходженню концентрацій ВМ в поверхневих водах. За першою методикою зразок ґрунту попередньо піддавали процедурі мінералізації наявної в ньому органіки в муфельній пічці. Наступне його ретельне перемішування забезпечувало максимальну однорідність оточення атомів ВМ в матеріалі і, відповідно, відтворюваність та повторюваність результатів аналізу. Далі матеріал пресували (під тиском 200 кг/см^2) в таблетку розміром $10 \times 10 \times 3 \text{ мм}^3$. За другою методикою зразок ґрунту, призначений для визначення в ньому вмісту рухомих форм важких металів, попередньо піддавали відомій процедурі хімічного екстрагування ВМ [1], що знаходяться у таких формах. Одержану кислотну витяжку ВМ випаровували і мінералізували до отримання сухого залишку, з якого формували мішені. Третя методика для знаходження концентрацій ВМ в поверхневих водах мала відміну від попередньої лише в тому, що замість кислотної витяжки ВМ застосовувався сам досліджуваний зразок води.

Визначення метрологічних характеристик ІФС і порівняння з можливостями інших методів проводилось на зразках з відомим вмістом вказаних елементів-забруднювачів. Кількісний вміст ВМ у досліджуваних пробах визначався за допомогою атомно-абсорбційного спектрометра *contraAA 700*.

Аналітична установка. Експериментальне отримання первинних даних про характеристики випромінювання зразків ґрунтів і поверхневих вод при іонному

бомбардуванні проводилось на іонно-фотонному спектрометрі, який містить наступні основні елементи: джерело іонів з системою формування пучка, вакуумну камеру з вузлом розташування і переміщення об'єктів аналізу, системи відкачки та збору і реєстрації випромінювання. Первинний пучок формувался в джерелі іонів за принципом поверхневої іонізації, що дозволяло отримувати іони K^+ високої однорідності (і за сортом частинок, і за кратністю заряду) в діапазоні енергій $1\text{-}20 \text{ кеВ}$ з густиною струму $5\text{-}60 \text{ мкА/см}^2$. Струм контролювався за допомогою циліндра Фарадея. Робочій вакуум в камері підтримувався на рівні 10^{-5} Па . Аналіз випромінювання в спектральній області $250\text{-}800 \text{ нм}$ проводився монохроматором МДР-6У, реєстрація – фотоелектричним методом з використанням фотопомножувача ФЕП-106. Величину корисного сигналу визначали за допомогою перерахункового приладу, що дозволяло при його накопиченні практично виключити систематичну похибку вимірювань. Відносні і абсолютні інтенсивності спектральних ліній іонно-фотонної емісії (ІФЕ) приводились на спектральну чутливість $\beta(\lambda)$ системи аналізу і реєстрації оптичного випромінювання. За результатами пробних експериментів, в якості оптимальної, використовували енергію іонів 10 кеВ , яка відповідала стабільній роботі джерела іонів і, в той же час забезпечувала достатню ефективність розпорошення мішені пучком і, відповідно, високий корисний сигнал.

Вибір умов експерименту. Для виконання елементного аналізу методом ІФС слід записати спектр ІФЕ і ідентифікувати елементи, яким належать спектральні лінії. Типовий спектр ІФЕ ґрунту, який репрезентує досліджувані території, при бомбардуванні іонами K^+ приведено в роботі [6]. За складом спектральних ліній спектри практично не відрізняються один від одного (і спектрів поверхневих вод), але відрізняються за інтенсивностями ліній, відповідно й за концентраціями складових. У всіх зразках виявлено наступні елементи: Si, Al, Mg, Fe, Cu, Pb, Zn, Sn, V, Ni, Cr, Sr, Mo, Cd, Li, Bi, Ti, Te, Ca, Ba, Rn, серед яких значна кількість техногенних домі-

шок ВМ. Більшість ліній атомів ВМ реєструється в УФ та на початку видимої області спектру. На рис 1 показано фрагмент спектру ІФЕ ґрунту, з якого була одержана первинна інформація для визначення кількісних характеристик ІФС. З аналізу спектрів були обрані спектральні лінії розпорощених атомів Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, для яких були виміряні абсолютні

інтенсивності. Ці аналітичні в сенсі ІФС лінії (вони найінтенсивніші в спектрах і розділяються системою аналізу й реєстрації оптичного випромінювання) наступні: Cd I 326.1, Co I 345.4, Cu I 324.8, Ni I 341.5, Pb I 368.4, Zn I 307.6 нм. Резонансними з них є Cd I 326.1, Cu I 324.8 та Zn I 307.6 нм. Лінії інших металів, згідно спектральних таблиць, є найбільш чутливими для нейтральних атомів.

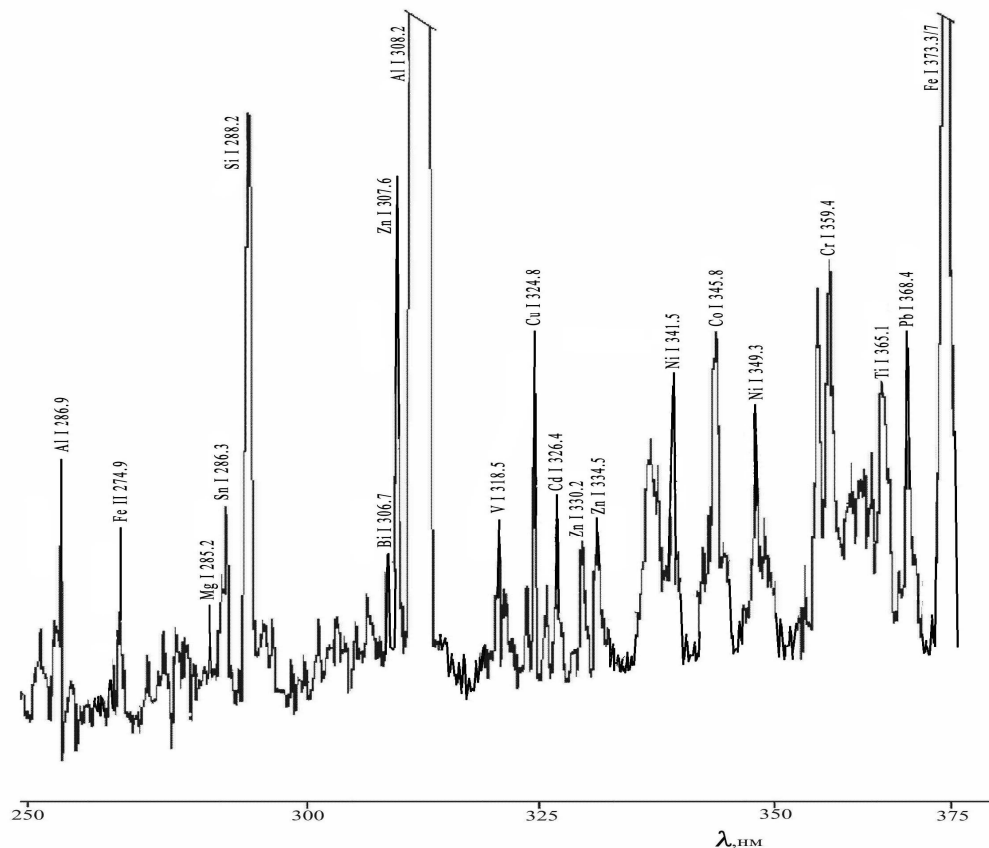


Рис. 1. Ділянка спектру ІФЕ ґрунту при бомбардуванні іонами K^+ з енергією 10 кеВ.

При встановленні рівноважного режиму розпорощення, навіть коли має місце й ефект вибіркового розпорощення багатокомпонентного матеріалу [12], інтенсивність ліній домішок залежить від їх абсолютного вмісту в мішені. Швидкість розпорощення поверхневого шару та час встановлення рівноважної концентрації визначається густиною струму іонів. В якості прикладу на рис. 2 приведено залежність інтенсивності випромінювання від густини струму $I_{ij}(j)$ для спектральної лінії атомів Cu. Отримана закономірність є типовою і

для інших розпорощених атомів домішок: залежності $I_{ij}(j)$ в області значень $j < 7$ мкА/см² нелінійні. Виявлений факт важливий з методичної точки зору для уникнення вторинних ефектів, пов'язаних зі зміною як коефіцієнтів розпорощення, так й ймовірностей виходу збуджених атомів домішок. Для ІФС-аналізу обирались величини j , при яких залежність $I_{ij}(j)$ була лінійною. Це досягалось при значеннях j від 7.5 до 12.8 мкА/см² (на мішенях) при енергії пучка 10 кеВ, що також забезпечувало зменшення ефекту зарядки поверхні досліджуваних зразків іонним пучком.

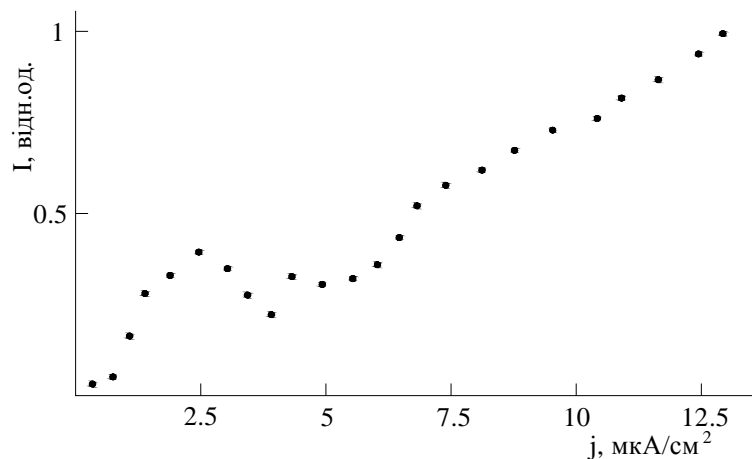


Рис. 2. Залежність інтенсивності спектральної лінії Cu I 324.8 нм від густини струму іонів K^+ при бомбардуванні ґрунту.

Аналітичність методів ІФС та ДТ полягає у встановленні однозначного зв'язку між концентрацією аналізованої складової речовини (C_d) і зареєстрованим вихідним сигналом вимірювального пристрою. Розв'язки рівнянь (3) мають експонентну форму, тобто елементарний

склад на поверхні до встановлення стаціонарного режиму розпорошення змінюється в часі експоненціально. На рис. 3 показана експериментальна залежність інтенсивності спектральних ліній розпорошених атомів міді Cu I 324.8 нм і свинцю Pb I 368.4 нм від часу бомбардування ґрунту іонами K^+ .

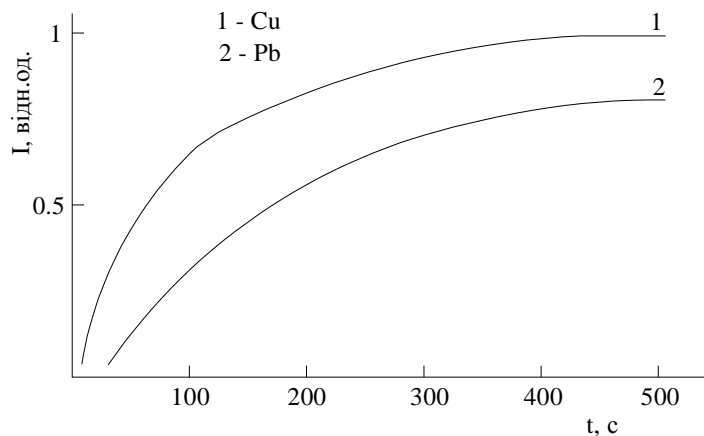


Рис. 3. Залежність інтенсивностей спектральних ліній Cu I 324.8 нм (крива 1) та Pb I 368.4 нм (крива 2) від часу бомбардування ґрунту іонами K^+ .

Залежності типові й для інших металів: стаціонарна взаємодія досягається за 450-550 с. За цей час поверхня набуває стаціонарного стану, у т.ч. стану рівноваги між адсорбцією частинок із залишкової атмосфери та іонно-стимульованою десорбцією. Слід відзначити, що всі зразки досліджувалися при однакових параметрах

іонного пучка, геометрії експерименту і вакуумних умовах. Це суттєво полегшувало визначення (за глибиною витравленої лунки в мішені) сумарного (по всіх елементах) коефіцієнта розпорошення S досліджуваного матеріалу [13], а також виконання всіх інших етапів кількісного елементного аналізу матеріалів.

Основні кількісні характеристики ІФС, як методу визначення вмісту ВМ в грунтах і поверхневих водах

Для обраних параметрів іонного пучка ($E_0 = 10$ кеВ, $j = 7.5 - 12.8$ мкА/см²) і куті бомбардування 5° вибивання збуджених атомів домішок відповідає основному режиму розпорошення зразка [13]. При встановленій взаємодії іонного пучка з поверхнею концентрація елемента знаходиться із співвідношення:

$$C_d = Y_{ij} / N_i A_{ij} \tau_i S, \quad (7)$$

де N_i – усереднена за швидкостями атомів домішок імовірність утворення їх i -ого збудженого стану, A_{ij} – імовірність переходу “ i ”→“ j ” в одиницю часу, Y_{ij} – вихід фотонів на падаючий іон для даного переходу, τ_i – час життя стану “ i ”, S – сумарний коефіцієнт розпорошення матеріалу. На сучасному етапі розвитку ІФЕ, найбільш фундаментальну характеристику явища – імовірність N_i збудження частинок – обчислити й виміряти без використання еталонних зразків можливо лише методом ДТЛЗ [14]. В роботі в якості внутрішнього еталону використовували зразки з відомими концентраціями домішок C_d , які визначали методом ААС. Значення N_i знаходили за співвідношенням (7), а далі й інші основні метрологічні характеристики ІФС: граничну і реальну концентраційні чутливості, границю виявлення домішок.

Гранична або теоретична концентраційна чутливість методу до різних домішок (в одиницях фотон/іон):

$$H_r = dY_{ij} / dC_d = A_{ij} \tau_i N_i S. \quad (8)$$

Вона не досягається на діючих установках як, до речі, і будь-якого іншого методу. Реальна чутливість іонно-фотонного спектрометра в режимі підрахунку окремих фотонів (імп./іон):

$$H = \eta K \Omega H_r / 4\pi, \quad (9)$$

де η і K – відповідно квантовий вихід фотокатода ФЕП і коефіцієнт пропускання оптичної системи, Ω – тілесний кут збору фотонів системою аналізу і реєстрації

випромінювання. Відзначимо, що ηK дорівнює коефіцієнту чутливості β .

Чутливістю H визначається границя виявлення домішки C_{min} , тобто мінімальна відносна концентрація домішки, котру із заданою імовірністю можна виявити в досліджуваному зразку за допомогою конкретного іонно-фотонного спектрометра. За формулами (7)-(9) та з врахуванням того, що вихід фотонів на падаючий іон визначається через абсолютну інтенсивність I_{ij} (в одиницях імп./фотон) спектральної лінії домішки на обраному переході “ i ”→“ j ” як

$$Y_{ij} = 4\pi I_{ij} / \Omega \beta(\lambda), \quad (10)$$

маємо

$$C_{min} = q I_{ij}^{min} / H J_p, \quad (11)$$

де q – заряд первинного іона, I_{ij}^{min} (імп./с) – мінімальна інтенсивність лінії, достатня для її виявлення із заданою ймовірністю, J_p – струм первинних іонів. Межу виявлення домішки визначали при $J_p = 10$ мкА ($j = 50$ мкА/см² на циліндрі Фарадея).

Знайдемо для різних випадків основні кількісні характеристики H_r , H і C_{min} . Більш детально продемонструємо для випадку кількісного елементного ІФС-аналізу ґрунтів на валовий вміст Cd, Co, Cu, Ni, Pb і Zn. В якості вихідних даних використаємо одержані в роботі результати дослідження зразка з однієї із дослідних ділянок поблизу автодороги Ужгород-Чоп, тобто визначені методом АЕС валові концентрації вказаних ВМ та виміряні методом ІФС абсолютні інтенсивності I_{ij} їх аналітичних ліній. Ці концентрації C_d та визначені за I_{ij} виходи фотонів Y_{ij} наведено в таблиці 1.

Суттєво, що концентрації методом ААС визначались в одиницях (мг/кг), але в формулах (7) і (8) фігурують дольові концентрації – в одиницях (атом домішки/атом матриці). Тому C_d із одиниць (мг/кг) ми перераховували в дольові концентрації. Результати перерахунку після збільшення на фактор 100, також наведено в табл. 1. Для перерахунку концентрацій із одиниць (мг/кг) в одиниці (атом домішки/атом

матриці) або (атомні %) ми використовували типовий елементний склад ґрунту [15]:
 О – 49%, Si – 33%, Al – 7.13%, Fe – 3.80%,

С – 2.0%, Са – 1.37%, К – 1.36%, Na – 0.63%, Mg – 0.63% і N – 0.1% і т.д.

Таблиця 1

Валові концентрації C_d та виходи фотонів Y_{ij} для ґрунту

Метал	Аналітична лінія, нм	C_d , мг/кг	C_d , ат. %	Y_{ij} , фотон/іон
Cd	Cd I 326.1	0.65	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-9}$
Co	Co I 345.4	18.0	$6.3 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-8}$
Cu	Cu I 324.8	34.5	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-7}$
Ni	Ni I 341.5	65.6	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-8}$
Pb	Pb I 368.4	32.8	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$7.2 \cdot 10^{-8}$
Zn	Zn I 307.6	98.2	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$

За даними табл. 1, використовуючи знайдений в ІФС-експериментах коефіцієнт розпорошення S досліджуваного зразка ґрунту ($S = 4.03$ атом/іон), було визначено імовірності N_i і характеристики H_r , H і C_{min} . Тут і нижче при знаходженні H ми вважаємо $\eta = 0.1$ (імп./фотон) і

$K = 0.5$ (такі значення коефіцієнтів цілком досяжні при використанні сучасних детекторів оптичного випромінювання і монохроматорів з високоефективними дифракційними решітками). Одержані результати наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Імовірності збудження N_i та характеристики H_r , H і C_{min} для випадку кількісного елементного ІФС-аналізу ґрунтів на валовий вміст важких металів Cd, Co, Cu, Ni, Pb і Zn

Аналітична лінія, нм	N_i	H_r , фотон/іон	H , імп./іон	C_{min} , атомні %	C_{min} , мг/кг
Cd I 326.1	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$6.9 \cdot 10^{-7}$	$3.8 \cdot 10^{-2}$
Co I 345.4	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$9.1 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-1}$
Cu I 324.8	$4.7 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$3.1 \cdot 10^{-2}$
Ni I 341.5	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$4.4 \cdot 10^{-1}$
Pb I 368.4	$5.5 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$8.5 \cdot 10^{-7}$	$8.5 \cdot 10^{-2}$
Zn I 307.6	$9.7 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-2}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$4.8 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$

Аналогічно одержано імовірності N_i та характеристики H_r , H і C_{min} для двох інших випадків, а саме аналізу ґрунтів на вміст рухомих форм Cd, Co, Cu, Ni, Pb і Zn та

аналізу поверхневих вод на вміст цих важких металів. Одержані результати представлено в таблицях 3 і 4.

Таблиця 3

Імовірності збудження N_i та характеристики H_r , H і C_{min} для випадку кількісного елементного ІФС-аналізу ґрунтів на вміст рухомих форм важких металів Cd, Co, Cu, Ni, Pb і Zn

Аналітична лінія, нм	N_i	H_r , фотон/іон	H , імпл./іон	C_{min} , атомні %	C_{min} , мг/кг
Cd I 326.1	$8.0 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$5.4 \cdot 10^{-7}$	$2.9 \cdot 10^{-2}$
Co I 345.4	$4.6 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$	$9.4 \cdot 10^{-6}$	$2.7 \cdot 10^{-1}$
Cu I 324.8	$6.2 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$7.0 \cdot 10^{-7}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$
Ni I 341.5	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-1}$
Pb I 368.4	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-1}$
Zn I 307.6	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$6.4 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$

Таблиця 4

Імовірності збудження N_i та характеристики H_r , H і C_{min} для випадку кількісного елементного ІФС-аналізу поверхневих вод на вміст важких металів Cd, Co, Cu, Ni, Pb і Zn

Аналітична лінія, нм	N_i	H_r , фотон/іон	H , імпл./іон	C_{min} , атомні %	C_{min} , мг/кг
Cd I 326.1	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$5.2 \cdot 10^{-2}$	$4.4 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$
Co I 345.4	$6.6 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$6.3 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-1}$
Cu I 324.8	$8.5 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-2}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$4.9 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$
Ni I 341.5	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$4.2 \cdot 10^{-1}$
Pb I 368.4	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$8.7 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-1}$
Zn I 307.6	$6.7 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-7}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$

Відзначимо, що в цих двох випадках використовувались зразки (таблетки), виготовлені із застосуванням відповідних розчинів ВМ. Це дозволяло варіювати концентрації ВМ у зразках, наприклад, використовуючи концентрування розчинів (і забезпечуючи відоме співвідношення між концентраціями у вихідному матеріалі та зразку). В таблицях 3 і 4 фігурують концентрації ВМ у зразках.

Дані таблиць 2–4 на кількісному рівні презентують аналітичні можливості методу ІФС стосовно визначення вмісту Cd, Co,

Cu, Ni, Pb і Zn в ґрунтах і поверхневих водах. Зокрема, вони свідчать про високу чутливість методу: границі виявлення ВМ складають 10^{-7} – 10^{-5} атомних %. Із порівняння отриманих нами значень C_{min} з межами визначення концентрацій ВМ в ґрунтах найбільш поширеними методами, які наведено в таблиці 5, випливає, що за чутливістю ІФС переважає прийняті на сьогодні аналітичні методи екологічного моніторингу [1, 2]. Це є наслідком високих імовірностей збудження вторинних атомів ВМ. Як видно з таблиць, значення N_i

знаходяться в діапазоні 10^{-4} – 10^{-2} . Для явища іонно-фотонної емісії це дуже високі значення, а їх реалізація в нашому випадку обумовлена, очевидно, відомим “хімічним” ефектом в ІФЕ [9], тобто сутте-

вим збільшенням імовірності збудження вторинних атомів із-за присутності в мішені достатньої кількості кисню (для всіх досліджуваних зразків основний компонент матеріалу – SiO_2).

Таблиця 5

Межі виявлення (в ат. %) Cd, Co, Cu, Ni, Pb і Zn різними аналітичними методами [2]

ВМ	атомно-емісійні		атомно-абсорбційні		рентгенофлюорисцентні		нейтронно-активаційний
	кількісний	з індуктивно пов’язаною плазмою	полум’я невий	електро-термічний	енергодисперсійний	рентгено-спектральний	
Cd	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$0.3 \cdot 10^{-3}$	–	$3 \cdot 10^{-3}$
Co	$1 \cdot 10^{-4}$	$0.1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$0.7 \cdot 10^{-4}$
Cu	$0.05 \cdot 3 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$	–	$0.1 \cdot 5 \cdot 10^{-2}$	$0.07 \cdot 2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Ni	$1 \cdot 10^{-4}$	$0.5 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$0.7 \cdot 3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	–
Pb	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2}$	$0.2 \cdot 1 \cdot 10^{-3}$	–
Zn	$1 \cdot 7 \cdot 10^{-3}$	$0.1 \cdot 1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 8 \cdot 10^{-3}$

Нарешті слід відзначити, що за даними табл. 2–4, характеристики методу N_r , N і C_{\min} не дуже суттєво змінюються при переході від випадку аналізу ґрунтів на валовий вміст ВМ до випадку їх аналізу на вміст рухомих форм металів і, далі, до випадку аналізу поверхневих вод. Це, очевидно, обумовлено тим, що оточення атомів ВМ у досліджуваних взірцях та швидкісні розподіли розпорошених частинок мало змінюються від випадку до випадку. Відповідно не суттєво змінюються і імовірності природного збудження вторинних атомів та результат їх усереднення за швидкостями – імовірності N_i , а значить і характеристики N_r , N і C_{\min} .

Висновки

В плані адаптації методу ІФС до задач екологічної безпеки розроблено методики підготовки зразків для визначення валового вмісту і вмісту рухомих форм ВМ в ґрунтах та концентрацій цих металів у поверхневих водах, визначено аналітичні

лінії і знайдено оптимальні умови збудження вторинних атомів ВМ.

Якщо в екологічному контролі вирішується задача визначення якісного складу ґрунтів та поверхневих вод з виявленням присутніх в них найбільш токсичних компонент – важких металів, то одним з найбільш ефективних і дешевих експрес-методів досліджень є якісний ІФС-аналіз. Перевагою його є, притаманна оптичним методам, висока точність ідентифікації елементів, причому в одному експерименті, та дистанційність відбору інформації і відсутність необхідності утворення спеціальних полів, що забезпечує простоту і доцільність впровадження методу в технологічний процес.

На місце ІФС в одержанні первинних даних екологічного моніторингу вказують знайдені основні кількісні характеристики методу (гранична концентраційна чутливість, концентраційна чутливість наявних експериментальних реалізацій та границя виявлення домішок) для випадків аналізу ґрунтів та поверхневих вод на валовий

вміст і вміст рухомих форм ВМ. Встановлено, що у всіх випадках метод надзвичайно чутливий до важких металів. Так границі виявлення домішок складають 10^{-7} – 10^{-6} атомних %. ІФС переважає нині вживані оптичні методи – атомно-абсорбційну і атомно-емісійну спектроскопії – не лише за чутливістю до ВМ, а й за точністю аналізу, оскільки позбавлені такого потужного джерела помилок, як матричні ефекти. Метод ДТ в реалізації з лазерним збуджен-

ням має ще суттєвішу перевагу: він відкриває можливість здійснення безеталонного елементного аналізу ґрунту і води на вміст ВМ. Використання ІФС і ДТЛЗ в зазначеному аналізі може бути таким: методом ІФС виконують високочутливий якісний елементний аналіз зразка на вміст ВМ, а далі, здійснюючи методом ДТ безеталонний надвисокочутливий елементний аналіз, визначають концентрації у зразку кожного з виявлених елементів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Котова Д.Л., Девятова Т.А. и др. Методы контроля качества почвы. – Воронеж: ИПЦ ВГУ, 2007. – 106 с.
2. Проведення ґрунтового-геохімічного обстеження урбанізованих територій. Методичні рекомендації / Укладачі: С.А. Балюк, А.І. Фатєєв, М.М. Мірошніченко. – Харків: ННЦ “ІГА ім. О.Н.Соколовського” УААН, 2004. – С. 44-53.
3. Сухарев С.Н. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение тяжелых металлов в природных водах // Химия и технология воды. – 2012. – Т.34. – № 4. – С. 320-326.
4. Водяницкий Ю.Н. Средство тяжелых металлов и металлоидов к фазам-носителям в почвах // Агрохимия – 2008. – № 9. – С. 87-94.
5. Ключев Н.А., Бродский Е.С. Современные методы масс-спектрометрического анализа органических соединений // Рос.хим. ж. – 2002. – Т.XLVI. – №4. – С. 57-63.
6. Шароді І.С., Митропольський І.Є. та ін. Забруднення ґрунтів придорожньої смуги ділянки автомагістралі Ужгород-Чоп // Вісник Харківського університету ім. В.Н. Карабіна. – 2011. – Вип. 34 – № 956. – С. 239-248.
7. Поп С.С., Шароді І.С. та ін. Дослідження фізико-хімічними методами забруднення прилягових ландшафтів. – Ужгород: Говерла, 2012 – 72 с.
8. Дробнич В.Г., Поп С.С., Есаулов В.А. Доплеровская томография отлетающих от поверхности частиц. – Ужгород: Закарпаття, 1998 – 128 с.
9. Поп С.С., Белых С.Ф., Дробнич В.Г., Ферлегер В.Х. Ионно-фотонная эмиссия металлов. –Ташкент: ФАН, 1989. – 200 с.
10. ДСТУ 4287–2004. Якість ґрунту. Якість проб. – К.: Держспоживконтроль України, 2005.
11. ГОСТ 17.1.5.05–85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1986.
12. Malherbe J.V. Sputtering of compound semiconductor surfeces. II Compositional changes, radiation-induced topography and damage // Critical Review in Solid State and Material Science. – 1994. – Vol. 19. – P. 128–195.
13. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып. 2 / Под ред. Р. Бериша. – М.: Мир, 1986 – 488 с.
14. Дробнич В.Г., Охріменко С.В., Поп С.С., Шароді І.С., Декларацийний патент на винахід №42395А, Україна, МКІ G01N23/00. (Промислова Власність: офіційний бюл. №9, 2001).
15. Смирнов П.М., Муравин Э.А. Агрохимия – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Колос, 1984. – 304 с.

A.N. Konoplyov, V.V. Kuzma, I.E. Mitropol'skii, V.S. Buksar
Uzhhorod National University, Voloshin Str. 54, 88000, Uzhhorod
e-mail:mitropolija@mail.ru

ADAPTATION OF THE ION-PHOTONIC SPECTROSCOPY METHOD FOR ENVIRONMENTAL MONITORING

The role of ion-photonic spectroscopy to obtain primary data for environmental monitoring is described. The main quantitative characteristics of the method (concentration sensitivity threshold, the concentration sensitivity of the experimental method and the detection limits of impurities) for cases of soil analysis on the gross content and the content of mobile forms of heavy metals as well as analysis of surface water on the contents of these elements. It has been found that proposed ion-photonic spectroscopy prevails traditional optical methods by sensitivity to heavy metals.

Keywords: ion-photon spectroscopy, atomic absorption spectroscopy, heavy metals, the detection limit of the impurity, the soil.

А.Н. Коноплев, В.В. Кузьма, И.Е. Митропольский, В.С. Буксар
Ужгородский национальный университет, вул. Волошина, 54, 88000, Ужгород
e-mail:mitropolija@mail.ru

АДАПТАЦИЯ МЕТОДА ИОННО-ФОТОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ К ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ МОНИТОРИНГУ

Определено место ионно-фотонной спектроскопии в получении первичных данных экологического мониторинга. В частности, найдены основные количественные характеристики метода (предельные концентрационные чувствительности, концентрационные чувствительности экспериментальной реализации метода и границы выявления примесей) для случаев анализа почв на валовое содержание и содержание подвижных форм тяжелых металлов, а также анализа поверхностных вод на содержание этих элементов. Установлено, что ионно-фотонная спектроскопия превосходит ныне применяемые оптические методы по чувствительности к тяжелым металлам.

Ключевые слова: ионно-фотонная спектроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия, тяжелые металлы, предел обнаружения примеси, почва.