

Аналитические возможности ионно-фотонной спектроскопии для экологического мониторинга

И.Е. Митропольский*, В.В. Кузьма, В.Г. Дробнич

Ужгородский национальный университет, вул. Волошина, 54, 88000 Ужгород, Украина

(Получено 07.06.2013; опубликовано online 17.10.2013)

Для геомониторинговых технологий контроля химических элементов в почве апробирован современный высокоточный физический метод – ионно-фотонная спектроскопия. Определены основные количественные характеристики, которые указывают на высокую чувствительность метода к тяжелым металлам.

Ключевые слова: Ионно-фотонная спектроскопия, Атомно-абсорбционная спектроскопия, Тяжелые металлы, Предел обнаружения примеси, Почва.

PACS numbers: 34.35 + a, 79.20.Rf

1. ВВЕДЕНИЕ

Сопоставление разных методов анализа тяжелых металлов (ТМ) в компонентах окружающей среды свидетельствует о том, что ни один из них не может считаться универсальным: каждый имеет свои достоинства и недостатки, является приемлемым для определенных объектов исследования [1-7]. В частности, наиболее распространенным в экологических исследованиях методам атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии (ААС и АЭС) [1, 6] присущи эффекты, обусловленные влиянием природы матрицы исследуемого образца, и приводящие к увеличению уровня систематических погрешностей анализа. Кроме того, используемые традиционные методы количественного определения загрязняющих веществ относятся к эталонным, что повышает трудоемкость, стоимость и длительность анализа. Поэтому для решения прикладных задач экологического мониторинга актуальным является как использование взаимно дополняющих методик, так поиск и внедрение альтернативных методов, свободных от указанных недостатков. Учитывая, что важным фактором при проведении аналитических работ по определению содержания загрязняющих веществ является абсолютный предел обнаружения определяемого элемента, перспективными в этом плане могут быть оптические методы элементного анализа различных материалов – ионно-фотонная спектроскопия (ИФС) и доплеровская томография (ДТ) [8-11]. Как методы диагностики материалов ионными пучками, они, обладая высокой концентрационной чувствительностью, лишены присущего ААС и АЭС недостатка влияния матрицы. Ведь процентный состав стационарного потока распыленных атомов не зависит от вероятности распыления и определяется только составом мишени [8, 9, 12]. Следовательно, поток всех распыленных атомов, в том числе и часть, которая отлетает от поверхности в возбужденных состояниях, адекватно представляет элементный состав исходного материала.

Поисковые эксперименты [13, 14] продемонстрировали пригодность использования ИФС для обна-

ружения ТМ в почве и продукции растениеводства. Для дальнейшего выяснения информационных возможностей и целесообразности внедрения ИФС в технологию экологического мониторинга необходимо адаптировать ее к специфике такого мониторинга, определить на количественном уровне возможности метода, сравнить с возможностями традиционных методик. Реализация задач состояла в определении метрологических характеристик метода ИФС для исследования почв с известным содержанием таких элементов-загрязнителей, как Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, поступающих в природные ландшафты в результате эксплуатации автотранспорта.

2. ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Метод ИФС основывается на явлении ионно-фотонной эмиссии (ИФЭ), т.е. на излучении фотонов распыленными, рассеянными и десорбированными в возбужденном состоянии атомами, ионами, молекулами и кластерами, а также поверхностью исследуемого материала при его облучении в вакууме ионами средних (килоэлектронвольтных) энергий [8, 10, 15-17]. Для качественного элементного анализа достаточно записать спектр ИФЭ и идентифицировать элементы, которым принадлежат спектральные линии, даже в случае проявления эффекта выборочного распыления многокомпонентной мишени [12, 17]. Что касается количественного анализа, т.е. определения концентрации примеси в исследуемом материале, то он сводится, как известно [8, 9], к решению четырех следующих задач.

Первый этап адаптации ИФС для определения содержания ТМ в почве сводится к выбору их аналитических спектральных линий. С учетом геометрии сбора излучения и спектральной чувствительности аппаратуры находим абсолютную интенсивность I_{ij} (в единицах [имп./фотон]) спектральной линии примеси на выбранном переходе "i" → "j" и далее величину Y_{ij} – выхода фотонов на падающий ион по формуле:

$$Y_{ij} = 4\pi I_{ij} / \Omega\beta(\lambda), \quad (1)$$

* mitropolija@mail.ru

где Ω – телесный угол сбора фотонов системой анализа и регистрации излучения, $\beta(\lambda)$ – абсолютная спектральная чувствительность данной системы в окрестности длин волн λ .

Второй этап – нахождение коэффициента распыления s_i атомов примеси i -м возбужденном состоянии из очевидного соотношения

$$Y_{ij} = A_{ij}\tau_i s_i, \quad (2)$$

где A_{ij} – вероятность перехода " i " → " j " в единицу времени, τ_i – время жизни состояния " i ".

Наиболее трудной является следующая задача – определение полных коэффициентов распыления S_n атомов примеси через s_i . Эти величины связаны соотношением

$$s_i = N_i s_n, \quad (3)$$

где N_i – усредненная по скоростям атомов примеси вероятность образования их i -ого возбужденного состояния. На сегодня теорию ИФЭ еще не построено [9, 10, 15], поэтому для нахождения N_i кроме анализируемого материала необходимо использовать еще и мишень с известной концентрацией примеси. Отметим, что возможность осуществления безэталонного элементного анализа ионными пучками открывает вариант ДТ-доплеровская томография с лазерным возбуждением вторичных атомов [18].

Наконец, последний этап заключается в определении с помощью s_n концентрации C_n элемента в почве. Во многих случаях для нахождения долевой концентрации, измеряемой в единицах [атом примеси / атом матрицы], правомерно использовать соотношение [19]

$$C_n = s_n / S, \quad (4)$$

где S – суммарный (по элементам) коэффициент распыления материала. Его оценка не вызывает затруднений [17]. Тогда, как следует из (2)-(4), при известной концентрации C_n вероятность N_i можно найти из соотношения

$$N_i = Y_{ij} / A_{ij}\tau_i S C_n. \quad (5)$$

Важнейшей количественной характеристикой ИФС является предельная концентрационная чувствительность метода к примесям (в единицах [фотон/ион])

$$H_n = dY_{ij} / dC_n. \quad (6)$$

На основании (2)-(4) получаем:

$$H_n = A_{ij}\tau_i S C_n. \quad (7)$$

Предельная концентрационная чувствительность ИФС (как, кстати, и любого другого метода) практически не достигается на действующих установках. Реальная чувствительность (в [имп / ион]) ионно-фотонного спектрометра в режиме подсчета отдельных фотонов

$$H = \eta K \Omega H_n / 4\pi, \quad (8)$$

где η и K – соответственно квантовый выход фотокаатода ФЭУ (в единицах [имп / фотон]) и коэффициент пропускания оптической системы. Отметим, что ηK равно коэффициенту чувствительности β . Через H определяется еще одна важная количественная характеристика метода, а именно предел обнаружения примеси C_{min} , т. е. минимальная относительная концентрация примеси, которую с заданной вероятностью можно обнаружить в исследуемом образце с помощью конкретного ионно-фотонного спектрометра. Согласно (1), (6), (8):

$$C_{min} = q I_{ij}^{min} / H I_p, \quad (9)$$

где q – заряд первичного иона, I_{ij}^{min} [имп/с] – минимальная интенсивность линии, достаточная для ее обнаружения с заданной вероятностью, I_p – ток первичных ионов. Предел обнаружения примеси мы определяли для типичного случая $I_p = 10$ мкА, считая интенсивность I_{ij}^{min} равной интенсивности фона ФЭП (~ 10 имп/с).

Для расчета усредненной по скоростям атомов примеси вероятности образования их i -ого возбужденного состояния валовое содержание микропримесей и их подвижных форм, извлекаемых 1М HNO₃, определяли методом ААС [1, 2] на аппарате Contr AA 700.

Экспериментальное получение первичных данных о характеристиках излучения образцов почв при ионной бомбардировке проводилось на ионно-фотонном спектрометре, созданном в Проблемной НИЛ физической электроники УжНУ. В качестве зондирующих частиц использовались ионы K⁺ с энергией 10 кэВ. Источник ионов, работающий по принципу поверхностной ионизации, позволял получать интенсивный пучок ионов высокой однородности как по сорту частиц, так и по кратности заряда. Для уменьшения эффекта зарядки поверхности и увеличения эффективности распыления эксперименты проводились с большой плотностью тока бомбардирующих ионов ($j = 40-60$ мкА/см² на цилиндр Фарадея). Рабочий вакуум поддерживался на уровне 10⁻⁵ Па. Анализ излучения в спектральной области 250-800 нм проводился МДР-6У, регистрация – фотоэлектрическим методом с использованием фотоумножителя ФЭУ-106. Интенсивности спектральных линий определяли с помощью пересчетного прибора, что позволило, накапливая полезный сигнал, практически исключить статистическую ошибку измерений.

Отбор проб почвы проводился в соответствии требованиями, указанными в ГОСТ 17.4.3.01-83, ГОСТ 17.4.4.02-84 на 9 выбранных участках (10 × 10 м²) на расстоянии 50 м от автодорог Чоп-Ужгород и Ужгород-Перечин. С каждого формировали объединенную пробу почвы из 5 точечных 200-граммовых проб. В лабораторных условиях ее очищали, высушивали до воздушно-сухого состояния, растирали в ступке и просеивали через сита разного диаметра, с конечным – в 1 мм. Одна часть каждой из 9 воздушно-сухих проб предназначалась для определения содержания валовых и подвижных форм ТМ методом ААС. Со второй и третьей частей были изготовлены образцы (мишени) для анализа валового содержания и подвижных форм ТМ методом ИФС. Для этого нами

разработаны 2 методики преобразования подготовленных проб в мишени, пригодные для исследования методами ИФС и ДТ в условиях высокого вакуума. В первом случае грунтовую пробу предварительно подвергали процедуре минерализации, имеющих в ней органических соединений, в муфельной печи при температуре 500°. Далее прессовали (под давлением 200 кг/см²) в таблетку размером 10 × 10 × 3 мм³. По второй методике пробу, предназначенную для определения количества подвижных форм методом ИФС, предварительно химически экстрагировали способом, применяемым в ААС [2], а затем полученную кислотную вытяжку ТМ выпаривали и минерализовали до получения сухого остатка, из которого изготавливали мишени.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Качественный элементный ИФС-анализ валового содержания ТМ в подготовленных образцах выполнено путем записи спектрограмм ИФЭ. По составу спектральных линий спектрограммы практически не отличается друг от друга, но заметно отличаются интенсивностями линий, а значит, в первом приближении, и концентрациями составляющих почв. Типичные спектры ИФЭ почв, отобранных вдоль дороги Ужгород-Чоп, приведены в работах [13, 14]. Во всех случаях наиболее интенсивными являются резонансные линии распыленных атомов алюминия, железа, кремния и отраженных атомов калия. Значительное абсолютное содержание в исследуемых образцах указанных элементов закономерно: треть твердой фазы почвы приходится на кремний, более 10 % - на алюминий и железо [20].

Установлено, что почвы имеют, кроме естественных компонент, значительное количество техногенных примесей, источником которых является авто-

транспорт. Обнаружены следующие элементы: Si, Al, Mg, Fe, Cu, Pb, Zn, Sn, V, Ni, Cr, Sr, Mo, Cd, Li, Bi, Ti, Te, Ca, Ba, Rn, среди которых значительное количество ТМ. Отметим, что почвоведы к этой группе относят и металлоиды, т.е. все элементы, начиная от V, с атомным номером 23 (исключая галогены и благородные газы) [21]. Из них приоритетными загрязнителями считаются Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn (ГОСТ 17.4.1.02-83) главным образом потому, что техногенное накопление их в окружающей среде идет высокими темпами. Анализ полученных спектров ИФЭ указывает на высокую концентрационную чувствительность метода ИФС к обнаружению ТМ. На некоторых участках идентифицировались такие экзотические для почв региона элементы, как Re (ReI 346.0 нм) и Rh (RhI 343.4 нм), входящие в качестве катализаторов в высокооктановые сорта бензина.

Почвы на опытных участках отличаются механическими и физико-химическими параметрами, и естественно, что их способность сохранять и восстанавливать свои свойства, различна. Поэтому в зависимости от материнских пород, генетических и провинциальных особенностей, величины антропогенного влияния, в исследованных образцах обнаружено разное по величине содержание химических элементов. Об этом свидетельствуют результаты количественного анализа Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn в почвах на участках 1-9. Полученные методом ААС количественные данные о содержании этих элементов представлены в таблице 1 (* - валовые, ** - подвижные). Там же приведены их ПДК [22].

Данные таблицы свидетельствуют о пространственной неоднородности распределения ТМ. Наибольшее колебание валового содержания обнаружено для Cd (42%), наименьшее – для Pb (25%). Существенное

Таблица 1 – Содержание валовых и подвижных форм ТМ в почвах (мг/кг)

Элементы Участки	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
1	0,63* 0,28**	19,3 4,8	35,6 11,9	70,6 14,3	33,6 13,8	114,3 7,9
2	0,45 0,12	16,1 1,4	25,4 11,0	54,5 16,5	31,5 11,6	81,5 13,2
3	0,65 0,15	18,0 2,2	34,5 10,2	65,6 10,8	32,8 15,0	98,2 10,4
4	0,71 0,18	19,3 3,5	37,8 15,5	72,7 13,8	37,8 13,1	120,5 23,5
5	0,50 0,14	13,1 3,3	30,0 11,2	60,1 13,6	30,6 12,1	88,4 8,4
6	0,42 0,30	17,4 4,1	27,2 9,0	54,3 15,85	33,4 17,24	93,1 22,73
7	0,68 0,27	14,2 4,6	35,3 12,01	62,7 13,64	36,3 18,4	117,6 22,42
8	0,60 0,18	14,0 5,5	33,5 11,8	53,5 8,99	37,8 13,9	101,4 20,8
9	0,78 0,31	17,1 6,2	39,4 12,7	86,1 25,2	41,3 15,62	98,5 23,54
ПДК	3 0.7	50 5	55 3	50 4	32 6	100 23

различаются значения содержания подвижных форм. Наиболее изменяется концентраций Co (78 %), а наименее – опять же Pb (30 %). Превышение ПДК валовых форм наблюдается для Ni на всех участках, Pb – на большинстве участков, Zn – на четырех из девяти участков. А превышение ПДК подвижных форм имеет место для Cu, Ni и Pb на всех участках, а Co и Zn – на двух участках.

Для выяснения аналитических возможностей ИФС и их сравнения с возможностями ААС в работе для всех подготовленных образцов были измерены абсолютные значения интенсивностей выбранных спектральных линий распыленных атомов Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn. Эти аналитические в смысле ИФС линии следующие: Cd I 643.9, Co I 345.35, Cu I 324.75, Ni I 341.5, Pb I 368.4, Zn I 307.59 нм. При анализе многокомпонентных мишеней, какими являются почвы, пределы обнаружения возрастают на 1-3 порядка, главным образом, из-за наложений спектральных линий. Во избежание искажения аналитических сигналов выбранные линии были: 1) интенсивные на спектрограммах и разделялись системой анализа и регистрации оптического излучения; 2) с известным временем жизни i -состояния, причем с τ более 10^{-8} с. Отметим, что только две из

них являются резонансными (для Cu и Zn).

Определение абсолютных интенсивностей открывает возможность непосредственного сравнения методов ААС и ИФС, в частности, по данным о пространственной неоднородности валовых концентраций ТМ в почвах. Для Cu и Pb такое сравнение иллюстрируют рис. 1 и 2. Подобные зависимости получены и для других исследуемых металлов. Для удобства данные ААС о концентрации ТМ (табл. 1) и данные ИФС об интенсивности соответствующих линий приведены в относительных единицах, таких, что для третьего участка все значения равны 1. Как видно из рисунков, данные ААС и ИФС о пространственном распределении валовых концентраций ТМ не имеют абсолютного совпадения (даже с учетом погрешностей измерений). Но последнего и не должно быть, хотя бы из-за различных механизмов формирования полезного сигнала в этих методах. Действительно, из-за отличия механизмов в ААС и ИФС [1, 8] по-разному проявляется смена окружения атома ТМ при переходе от одного участка к другому. Меньшее влияние на полезный сигнал и, соответственно, лучшую пропорциональность между ним и концентрацией ТМ следует ожидать для ИФС из-за отсутствия матричных эффектов.

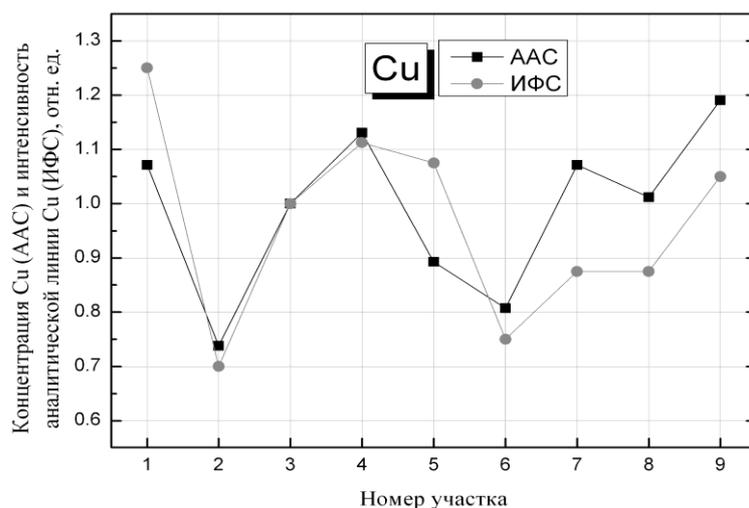


Рис. 1 – Сравнение методов ААС и ИФС по данным о пространственной неоднородности валовых концентраций Cu в почвах

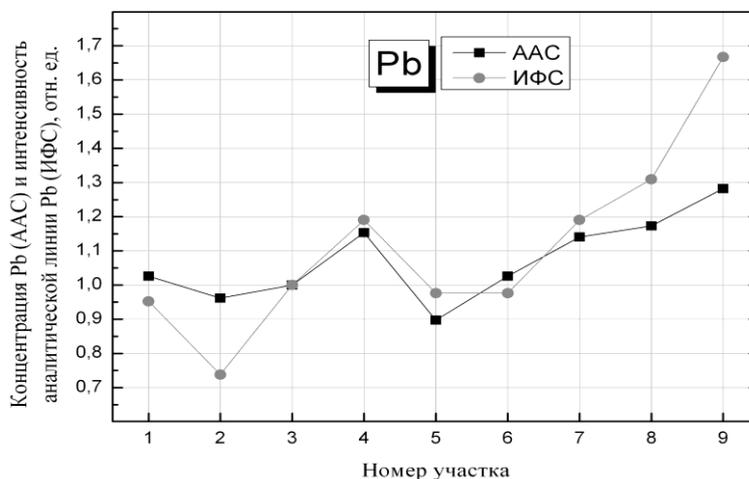


Рис. 2 – Сравнение методов ААС и ИФС по данным о пространственной неоднородности валовых концентраций Cu в почвах

С рис. 1-2 видно, что вместо совпадения мы имеем тесную корреляцию результатов ААС и ИФС. Коэффициент корреляции Пирсона для Cu и Pb составляет величину 0.686 и 0.904 при уровне значимости $4.12 \cdot 10^{-2}$, $8.27 \cdot 10^{-4}$ соответственно. Подобные тесные корреляции данных ААС и ИФС получены и для подвижных форм ТМ в почвах. По изменению интенсивности спектральных линий распыленных атомов примесей в почвах можно исследовать динамику изменения концентрации элементов-загрязнителей от антропогенного влияния. Используя в качестве внутреннего эталона образец, количественный элементный анализ которого проведен методом ААС, полученные методом ИФС относительные величины можно адаптировать к абсолютным значениям.

Для определения количественных характеристик метода H_n , H и C_{min} в случае элементного ИФС-анализа почв на валовое содержание ТМ в качестве исходных данных используем результаты исследования образцов с участка № 3, т.е. определенные методом АЭС валовые концентрации Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn и измеренные методом ИФС абсолютные интенсивности I_{ij} их аналитических линий. Эти концентрации C_n и определенные по I_{ij} выходы фотонов Y_{ij} , (формула (1)) приведены в таблице 2.

Существенно, что концентрации методом ААС были определены в единицах [мг/кг], а формулах (4)-(6) фигурируют долевые концентрации, т.е. измеренные в единицах [атом примеси/атом матрицы]. Поэтому C_n с единиц [мг/кг] мы перевели в долевые

концентрации, используя типичный элементарный состав почв [20]. Результаты перерасчета после увеличения на фактор 100, т.е. в атомных %, также приведены в таблице 2.

По данным таблицы 2 и формулы (5), используя найденный в ИФС-экспериментах суммарный коэффициент распыления S исследуемого образца почвы с участка № 3 ($S = 4.03$ атом/ион), были определены вероятности N_i и, далее, характеристики H_n , H и C_{min} . Здесь и ниже при нахождении H мы считаем $\eta = 0.1$ [имп/фотон] и $K = 0.5$ (такие значения коэффициентов достижимы при использовании современных детекторов излучения и монохроматоров). Полученные результаты приведены в таблице 3.

Аналогично получены вероятности N_i и характеристики H_n , H и C_{min} для анализа почв на содержание подвижных форм Cd, Co, Cu, Ni, Pb и Zn (таблица 4). Отметим, что в последнем случае использовались образцы, изготовленные с применением соответствующих растворов ТМ. Это позволяло варьировать концентрации ТМ в образцах, например, используя концентрирования растворов (и обеспечивая известное соотношение между концентрациями в исходном материале и образце). В таблице 4 фигурируют концентрации ТМ в образцах.

Данные таблиц 3 и 4 на количественном уровне дают представление о метрологических характеристиках метода ИФС для анализа примесей в почвах. Видно, что величина H_n зависит от сорта примеси, что указывает на селективность метода. Во-вторых,

Таблица 2 – Валовые концентрации C_n и выходы фотонов Y_{ij} для почвы с участка № 3

Металл	Аналитическая линия, нм	C_n , мг/кг	C_n , атомн. %	Y_{ij} , фотон/ион
Cd	Cd I 643.9	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	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$

Таблица 3 – Вероятности возбуждения N_i и характеристики H_n , H и C_{min} для количественного элементного ИФС-анализа почв на валовое содержание Cd, Co, Cu, Ni, Pb и Zn

Аналитическая линия, нм	N_i	H_n , фотон/ион	H , имп/ион	C_{min} , ат. %	C_{min} , мг/кг
Cd I 643.9	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$6.9 \cdot 10^{-7}$	$3.8 \cdot 10^{-2}$
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	$9.7 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-2}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$4.8 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$

Таблица 4 – Вероятности возбуждения N_i и характеристики H_n , H и C_{min} для количественного элементного ИФС-анализа почв на содержание подвижных форм Cd, Co, Cu, Ni, Pb и Zn

Аналитическая линия, нм	N_i	H_n , фотон/ион	H , имп/ион	C_{min} , ат. %
Cd I 643.9	$8.0 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$5.4 \cdot 10^{-7}$
Co I 345.4	$4.6 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$	$9.4 \cdot 10^{-6}$
Cu I 324.8	$6.2 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$7.0 \cdot 10^{-7}$
Ni I 341.5	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
Pb I 368.4	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$
Zn I 307.6	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$6.4 \cdot 10^{-7}$

Таблица 5 – Пределы обнаружения некоторых ТМ различными аналитическими методами [22]

ТМ	атомно-эмиссионные		атомно-абсорбционные		рентгенофлуорисцентные		нейтронно-активационный
	количественные	с индуктивно-связан. плазмой	пламенный	электротермический	энергодисперсионный	рентгено-спектральн.	
Cd	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$0.3 \cdot 3 \cdot 10^{-3}$	–	$3 \cdot 10^{-3}$
Co	$1 \cdot 10^{-4}$	$0.1 \cdot 1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$0.7 \cdot 1 \cdot 10^{-4}$
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	$1 \cdot 7 \cdot 10^{-3}$	$0.1 \cdot 1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 8 \cdot 10^{-3}$

полученные значения свидетельствуют о высокой чувствительности метода: нижние границы количественных обнаружений ТМ составляют 10^{-7} – 10^{-5} ат. %. Сравнивая с пределами обнаружения исследованных металлов в почвах традиционными методиками [22], которые приведены в таблице 5, видно, что по чувствительности ИФС превышает принятые на сегодня методы, используемые в экологическом мониторинге. Это является следствием высоких вероятностей возбуждения вторичных атомов ТМ, распыленных ионным пучком. Как видно из таблиц значений N_i находятся в диапазоне 10^{-4} – 10^{-3} . Для явления ИФЭ это очень высокие значения [8–10], а их реализация в нашем случае обусловлена, очевидно, известным "химическим" эффектом в ИФЭ [8, 17], т.е. существенным увеличением вероятности возбуждения вторичных атомов из-за присутствия в мишени достаточного количества кислорода (для всех исследуемых образцов основной компонент материала – SiO_2).

Следует отметить, что по данным табл. 3 и 4, характеристики метода N_n , H и C_{min} не существенно изменяются при переходе от случая анализа почв на валовое содержание ТМ к случаю их анализа на содержание подвижных форм. Это, очевидно, обусловлено тем, что окружение атомов ТМ в исследуемых образцах и распределения распыленных частиц по скоростям мало меняются. Соответственно не существенно изменяются вероятности естественного возбуждения вторичных атомов и результат их усреднения по скоростям – вероятности N_i , а значит и характеристики N_n , H и C_{min} .

4. ВЫВОДЫ

Преимущество метода ИФС состоит в том, что он позволяет одновременно обнаруживать ТМ в составляющих окружающей среды даже в малых дозах, исследовать динамику изменения концентрации поллютантов в зависимости от антропогенной нагрузки.

На перспективность и место ИФС в получении первичных данных экологического мониторинга указывают основные количественные характеристики метода (пределы концентрационной чувствительности, концентрационные чувствительности имеющихся экспериментальных реализаций метода и нижние пределы выявления примесей) для случаев анализа почв на валовое содержание и концентрацию подвижных форм ТМ. Установлено, что метод чрезвычайно чувствителен к ним: диапазон обнаружения примесей составляют 10^{-7} – 10^{-5} ат. %. ИФС превышает стандартные оптические методы (ААС и АЭС) не только по чувствительности к ТМ, но и по точности анализа, поскольку лишена такого мощного источника ошибок, как матричные эффекты. Определение валового количества примесей в ряде случаев бывает более сложным, чем определение подвижных форм, вследствие большего загрязнения анализируемого материала сопутствующими микроэлементами. Кроме того, большинство химических модификаторов, используемых при определении ТМ, являются дорогостоящими и, следовательно, увеличивают себестоимость контроля, равно как и использование ядерно-физических методов. Еще более широкие перспективы откроет модификация ИФС для безталонного элементного анализа отобранных для экологического мониторинга образцов, которая базируется на доплеровской методике с лазерным девозбуждением распыленных атомов.

Аналитичні можливості іон-фотонної спектроскопії для екологічного моніторингу

І.Є. Митропольський, В.В. Кузьма, В.Г. Дробнич

Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, 88000 Ужгород, Україна

Для геомоніторингових технологій контролю хімічних елементів у ґрунтах апробований сучасний високоточний фізичний метод – іон-фотонна спектроскопія. Визначені основні кількісні характеристики, які вказують на високу чутливість метода до важких металів.

Ключові слова: Іон-фотонна спектроскопія, Атомно-абсорбційна спектроскопія, Важкі метали, Графік виявлення домішки, Ґрунт.

Analytical Capabilities of Ion-Photon Spectroscopy for Ecological Monitoring

I.E. Mytropolsky, V.V. Kuzma, V.G. Drobnych

Uzhgorod National University, 54, Voloshina Str., 88000 Uzhgorod, Ukraine

The high-precision physical method – ion-photon spectroscopy for the geomonitoring control technologies of chemical elements in the soil was approved. The main quantitative characteristics that indicate a high sensitivity to heavy metals was determined.

Keywords: Ion-photon spectroscopy, Atomic absorption spectroscopy, Heavy metals, Detection limit of the impurity, Soil.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Физико-химические методы исследования почв* (Ред. Н.Г. Зырина, Д.С. Орлова) (Москва: МГУ: 1980).
2. Д.Л. Котова, Т.А. Девятова, Т.А. Крысанова, Н.К. Бабенко, В.А. Крысанов, *Методы контроля качества почвы* (Воронеж: ИПЦ ВГУ: 2007).
3. R.J.C. Brown, J.T. Martin, *TRAC-Trend. Anal. Chem.* **24**, 266 (2005).
4. A.T. Savichev, Yu.N. Vodyanitskii, *Eurasian Soil Sci+ 42* No 13, 1461 (2009).
5. Н.А. Клюев, Е.С. Бродский, *Рос. хим. ж.* **XLVI** No4, 57 (2002). (*Russ. J. Gen. Chem.*).
6. С.Н. Сухарев, *Химия и технология воды* **34** No4, 320 (2012).
7. О.Д. Маслов, М.В. Густова, *Стандарт предприятия. СТП-105*. (Дубна: ОИЯИ: 2004).
8. С.С. Поп, С.Ф. Белых, В.Г. Дробнич, В.Х. Ферлегер, *Ионно-фотонная эмиссия металлов* (Ташкент: ФАН: 1989).
9. В.Г. Дробнич, С.С. Поп, В.А. Есаулов, *Доплеровская томография отлетающих от поверхности частиц* (Ужгород: Закарпаття: 1998).
10. С.С. Поп, *Поверхность: Физика, химия, механика* No6, 5 (1990).
11. В.Г. Дробнич, С.В. Охріменко, С.С. Поп, І.С. Шароді, О.М. Конопльов, *УФЖ* **48** No2, 186 (2003).
12. V.T. Cherepin, *Advances in Mass Spectrometry. 13th International Mass Spectrometry Conference*, 299 (Chichester: John Wiley & Sons: 1995).
13. І.С. Шароді, І.Є. Митропольський, М.В. Приходько, В.С. Буксар, М.І. Лінтур, Л.М. Маркович, С.С. Поп, *Вісник Харківського університету* **34** № 956, 239 (2011).
14. С.С. Поп, І.С. Шарод, І.Є. Митропольський, М.В. Приходько, В.С. Буксар, Л.М. Маркович, *Дослідження фізико-хімічними методами забруднення приляжових ландшафтів* (Ужгород: Говерла: 2012).
15. А.И. Бажин, С.В. Теплов, В.И. Худик, В.П. Шестов, *Экспериментальные исследования и теоретические модели механизма ионно-фотонной эмиссии* (Киев: 1981).
16. И.А. Афанасьева, В.В. Бобков, В.В. Грицына, *Квантовая электроника* **41** №6, 564 (2011) (I.A. Afanas'eva, V.V. Bobkov, V.V. Gritsyna, D.I. Shevchenko, *Quantum Electron.* **41**, 564 (2011)).
17. Н.В. Плешивцев, А.И. Бажин, *Физика воздействия ионных пучков на материалы* (Москва: Вузовская книга: 1998).
18. В.Г. Дробнич, С.В. Охріменко, С.С. Поп, І.С. Шароді, Пат. 42395А, Україна, МКІ: G01N 23/00, опубл. 15.10.2001, бюл. №9/2001.
19. *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып. 2* (Ред. Р. Бериша) (Москва: Мир: 1986).
20. П.М. Смирнов, Э.А. Муравин, *Агрехимия* (Москва: Колос: 1984).
21. Ю.Н. Водяницкий, *Агрехимия* № 9 87 (2008).
22. *Проведення ґрунтового-геохімічного обстеження урбанізованих територій: Методичні рекомендації* (Укл. С.А. Балюк, А.І. Фатєєв, М.М. Мірошніченко) (Харків: ННЦ "ІГА ім. О.Н.Соколовського" УААН: 2004).