

І.Є. МИТРОПОЛЬСЬКИЙ, В.В. КУЗЬМА, В.Г. ДРОБНИЧ, С.С. ПОП

Ужгородський національний університет

(Вул. Волошина, 54, Ужгород 88000; e-mail: mitropolija@mail.ru)

ПЕРСПЕКТИВНІ ОПТИЧНІ МЕТОДИ ЩОДО ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ҐРУНТАХ І ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ

УДК 539

Надано теоретичну і апаратурну реалізацію методів іон-фотонної спектроскопії та доплерівської томографії для здійснення аналізу складових навколишнього середовища на вміст важких металів (Cd, Cu, Pb, Zn). Визначено основні кількісні характеристики методів, які вказують на їх високу концентраційну чутливість до важких металів. Адаптований до задач екологічного моніторингу метод доплерівської томографії з лазерним збудженням відкриває можливість безеталонного елементного аналізу мікродомішок.

Ключові слова: іон-фотонна спектроскопія, лазерне збудження, доплерівська томографія, важкі метали.

1. Вступ

Внаслідок зростаючих масштабів виробництва і застосування важких металів (ВМ), високої токсичності, рівень забруднення ними довкілля є пріоритетним показником у процесі екологічного моніторингу. Гігієнічно допустимі рівні ВМ та їх сполук у складових природного середовища досить жорсткі (низькі), що висуває високі вимоги до меж виявлення і методів індикації [1]. Головним чином, метрологічне забезпечення екологічних досліджень представлено відпрацьованими методами і технікою атомно-абсорбційної та атомно-емісійної спектроскопії (ААС та АЕС). На жаль, ці оптичні методи, хоча є селективними і чутливими до ВМ (10^{-5} – $5 \cdot 10^{-6}\%$), мають принципові недоліки. Основний – це високий в багатьох випадках рівень систематичних похибок аналізу, спричинених різноманітними матричними ефектами [2–4]. Найчастіше для їх усунення використовують хімічні модифікатори, які забезпечують контролю-

ване хімічне оточення досліджуваних елементів у момент атомізації [2]. Більшість хімічних модифікаторів – це комплексні сполуки паладію з органічними лігандами, що збільшує собівартість аналітичного контролю, рівно як застосування методів синхротронної радіації. Тому актуальним є пошук і впровадження в технологію екологічного моніторингу альтернативних оптичних методів, вільних від вказаних недоліків. Перспективним у цьому плані може бути комплекс розвинутих нами оптичних методів елементного аналізу різних матеріалів – іон-фотонна спектроскопія (ІФС) та доплерівська томографія (ДТ) [5–9]. Оскільки в стаціонарних умовах іонного опромінення матеріалу процентний склад потоку розпиленних атомів не залежить від імовірностей розпилення і визначається тільки початковим складом мішені, то ІФС і ДТ, як і інші вторинно-емісійні методи діагностики поверхні іонними пучками, є вільними від матричних ефектів [4–6]. Найбільш інформативними характеристиками потоку відлітаючих від поверхні атомних частинок є їх функції розподілу за швидкостями $f_i(v_l)$. З методів, які пов'язані з вимірюва-

© І.Є. МИТРОПОЛЬСЬКИЙ, В.В. КУЗЬМА,
В.Г. ДРОБНИЧ, С.С. ПОП, 2014

нням $f_i(v_l)$, найбільш відомі вторинна іонна мас-спектроскопія з енергетичним та кутовим розділенням, іонно-розсіювальна спектроскопія, спектроскопія доплерівського зсуву, індукована лазерним випромінюванням флуоресценції [4, 6]. Проте, вони обмежені в отриманні даних про $f_i(v_l)$ по параметру “ i ” та по швидкості, потребують використання спеціальних полів або пристроїв поблизу аналізованої мішені, що знижує можливість практичного застосування. Крім того, ці методи (а також інші, які застосовуються в екологічному моніторингу [1–3]), потребують використання еталонних зразків, приготування яких значно сповільнює, здорожує і ускладнює, а в деяких випадках навіть унеможливує процес аналізу. На даний час без використання еталонних зразків визначити імовірність збудження частинок, якого вони набувають при взаємодії з поверхнею, можливо лише методом доплерівської томографії з лазерним збудженням вторинних атомів (ДТЛЗ) [10]. Спеціальні умови збудження відкривають можливість здійснення безеталонного елементного аналізу матеріалів, якщо відомий розподіл частинок за швидкостями. Техніка ДТ дозволяє безпосередньо визначати цей розподіл, а в експрес-варіанті ДТ його беруть із банку даних раніше виміряних розподілів або обчислюють теоретично (похибка не перевищує 5–7%) [9]. Отже, для з’ясування можливостей і доцільності впровадження ІФС і ДТЛЗ в технологію екологічного моніторингу необхідно адаптувати їх до специфіки такого моніторингу, визначити на кількісному рівні аналітичні можливості методів, порівняти з можливостями вживаних методів. Об’єктами досліджень вибрано Cd, Cu, Pb, Zn, тобто небезпечні ВМ, імпактне техногенне надходження яких у природні ландшафти Закарпаття, згідно з пошуковими експериментами [11], є суттєвим (перевищує гранично допустимі рівні) і потребує контролю.

2. Техніка і методики досліджень

Експериментальна установка. Методи ДТ і ІФС було реалізовано в одному приладі – доплерівському томографі, який детально описано в роботах [6, 8]. В ролі зондуючих частинок використовувалися іони K^+ , які не викликають помітних змін в спектрах іон-фотонної емісії (ІФЕ) [5]. Первинний пучок формувався в джерелі іонів за принципом

поверхневої іонізації, що дозволяло отримувати іони K^+ високої однорідності (і за сортом частинок, і за кратністю заряду). Для створення умов, коли при незначній об’ємній дифузії в ході бомбардування іонами встановиться рівноважний режим, за якого склад розпорошеної речовини ідентичний об’ємному, дослідження проводились при енергії іонів 10 кеВ, густині струму 7,5–12,8 мкА/см² (на мішенях) та вакуумі $\sim 10^{-8}$ Тор. Вибрані параметри забезпечували зменшення ефекту зарядки поверхні зразків іонним пучком, дозволяли уникнути вторинних ефектів, пов’язаних зі зміною як коефіцієнтів розпорошення, так і імовірностей виходу збуджених атомів домішок. Аналіз випромінювання в спектральному діапазоні 250–800 нм проводився МДР-6У, фільтрація його – скануючим інтерферометром Фабрі-Перо (для ДТ), реєстрація – фотоелектричним методом. Доплерівський томограф забезпечував можливості: 1) створення коректних експериментальних умов вимірювання диференціальних характеристик ІФЕ; 2) однаково ефективного збору фотонів, спонтанно випромінюваних збудженими частинками з різних точок простору; 3) вимірювання доплерівським методом одновимірних розподілів $f_i(v_l)$, що відповідають різним просторовим напрямкам; 4) однофотонного резонансного збудження емітованих частинок випромінюванням лазера неперервної дії на барвнику родамін 6Ж з широкою лінією генерації (0,2 нм), яка перекриває доплерівський контур лінії поглинання для цих частинок; 5) рівномірного освітлення лазерним випромінюванням плоского, паралельного поверхні просторового шару h . На жаль, смуга генерації наявного лазера (570–640 нм) не дає змоги практичної реалізації збудження розпорошених атомів домішок із основного стану “0” у певний стан “ i ”. Альтернативний шлях на даний момент, реалізований в роботі, це теоретичні розрахунки імовірностей збудження розпалених атомів Cd, Cu, Pb, Zn з урахуванням реальних параметрів лазерного променя.

Іон-фотонна спектроскопія. Введемо метрологічні характеристики ІФС, як спрощеного варіанту ДТЛЗ. Елементний аналіз в ІФС (і ДТ) зазвичай виконують за характеристичними спектральними лініями ІФЕ, що належать вторинним збудженим атомам. Кількісний аналіз зводиться, як відомо [5, 6], до 1) вимірювання інтенсивності I_{ij} спектральної лінії домішки на вибраному переході

$i \rightarrow j$ і знаходження за I_{ij} величини Y_{ij} – виходу фотонів на падаючий іон для даного переходу, 2) визначення за Y_{ij} коефіцієнта розпорошення s_i цих частинок, 3) знаходження за s_i повних коефіцієнтів розпорошення s_d атомів домішки і 4) визначення за s_d шуканої концентрації C_d домішки в досліджуваному матеріалі, як

$$C_d = s_d/S, \quad (1)$$

де S – сумарний (по елементах) коефіцієнт розпорошення матеріалу.

Найбільш складною є задача передостаннього етапу – визначення s_d через s_i , які зв'язані співвідношенням

$$s_i = N_i s_d, \quad (2)$$

де N_i – усереднена за швидкостями атомів домішки імовірність утворення їх i -го збудженого стану. Єдино доступним на даний час способом знаходження імовірності N_i є використання еталонних зразків. Для чого кількісний вміст ВМ (валова кількість та вміст рухомих форм) у досліджуваних пробах визначався за допомогою атомно-абсорбційного спектрометра contrAA 700. При відомій концентрації C_d імовірність N_i знаходиться із співвідношення

$$N_i = \frac{Y_{ij}}{A_{ij}} \tau_i S C_d, \quad (3)$$

де A_{ij} – імовірність переходу $i \rightarrow j$ в одиницю часу, τ_i – час життя стану i .

Найважливішою кількісною характеристикою ІФС є гранична концентраційна чутливість методу до домішок (в одиницях фотон/іон):

$$H_\Gamma = \frac{dY_{ij}}{dC_d} = A_{ij} \tau_i N_i S, \quad (4)$$

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

$$H = \frac{1}{4\pi} \eta K \Omega H_\Gamma, \quad (5)$$

де η і K – відповідно квантовий вихід фотокатода ФЕП і коефіцієнт пропускання оптичної системи. Чутливістю H визначається ще одна важлива

кількісна характеристика методу, а саме границя виявлення домішки C_{\min} , тобто мінімальна відносна концентрація домішки, котру із заданою імовірністю можна виявити в досліджуваному зразку за допомогою конкретного іон-фотонного спектрометра. Згідно з (1), (4) і (5):

$$C_{\min} = \frac{q I_{ij}^{\min}}{H I_p}, \quad (6)$$

де q – заряд первинного іона, I_{ij}^{\min} (імп./с) – мінімальна інтенсивність лінії, достатня для її виявлення із заданою імовірністю, I_p – струм первинних іонів. Межу виявлення домішки визначали для типового випадку $I_p = 10$ мкА.

Доплерівська томографія з лазерним збудженням. За певних умов однофотонного резонансного лазерного збудження кожний розпилений іонами атом домішки може спонтанно випромінювати по кілька фотонів [12]. Реєструючи світіння, що емітується атомами домішки на переході $i \rightarrow 0$, вимірюється вихід фотонів Y_{i0} , тобто середня кількість спонтанно емітованих цими частинками фотонів на один первинний іон. Враховуючи те, що коефіцієнт розпорошення атомів домішки в основному стані приблизно дорівнює коефіцієнту розпорошення домішки s_d , то його абсолютне значення

$$s_d = Y_{i0} \frac{\int dv_z \frac{f_i(v_z)}{w_{i0}(v_z)}}{\int dv_z f_i(v_z)}. \quad (7)$$

Тут $w_{i0}(v_z)$ – імовірність того, що при відльоті від поверхні розпилений атом домішки, який має нормальну до поверхні складову v_z швидкості \mathbf{v} і перебуває в основному стані “0”, перейде на рівень “ i ” в полі лазерного випромінювання і спонтанно емітує фотон (інтегрування в (7) проводиться по всьому діапазону можливих значень v_z); $f_i(v_z)$ – довільним чином нормований розподіл таких частинок за v_z , тобто

$$f_i(v_z) = f_0(v_z) w_{i0}(v_z), \quad (8)$$

де $f_0(v_z)$ – розподіл за v_z атомів домішки, що емітовані в основному стані “0”.

Відзначимо, що відношення інтегралів в (7) має чіткий фізичний зміст. Це усереднена за швидкостями частинок функція $w_{i0}(v_z)$ [10], тобто середнє

число фотонів W_{i0} , які спонтанно випромінюються одним атомом домішки:

$$W_{i0} = \frac{\int dv_z f_0(v_z) w_{i0}(v_z)}{\int dv_z f_0(v_z)} = \frac{\int dv_z f_i(v_z)}{\int dv_z \frac{f_i(v_z)}{w_{i0}(v_z)}}. \quad (9)$$

Отже, проведення безеталонного елементного аналізу методом ДТЛЗ зводиться до обчислення із перших принципів імовірності $w_{i0}(v_z)$ та вимірювання за допомогою апаратури ДТ абсолютноного виходу фотонів Y_{i0} і розподілу $f_i(v_z)$ або $f_0(v_z)$. Як випливає із (1), (7) і (9), дольову концентрацію C_d домішки знаходимо із співвідношення

$$C_d = \frac{Y_{i0}}{W_{i0}} S. \quad (10)$$

Розрахунок імовірності лазерного збудження вторинних атомів дворівневої схеми збудження – дезбудження частинок лазерним випромінюванням на переході $0 \leftrightarrow i$, яка часто реалізується на практиці, розглянуто в [8, 10]. Головна вимога полягає у вимірюванні та введенні в задачу характеристик лазерного випромінювання у всіх точках об'єму, в якому здійснюється збудження емітованих частинок. Реалізація цієї умови відрізняє ДТЛЗ від індукованої лазерним випромінюванням флуоресценції [12] і забезпечує, на відміну від останньої, можливість безеталонного аналізу. Остаточна формула при освітлюванні лазером просторового шару товщиною h для шуканої імовірності:

$$w_{i0}(v_z) = n_i \left[\frac{h}{\tau_i v_z} + \left(1 - \frac{1}{A}\right) \left(1 - e^{-\frac{Ah}{\tau_i v_z}}\right) \right]. \quad (11)$$

Величини n_i і A визначаються такими співвідношеннями:

$$n_i = \frac{g_i S_k}{g_0 A}, \quad (12)$$

$$A = 1 + S_k \left(1 + \frac{g_i}{g_0}\right). \quad (13)$$

Тут g_i і g_0 – статваги рівнів “ i ” і “0”, S_k – параметр насичення [12]:

$$S_k = P \frac{\lambda^5}{16} \pi^2 \hbar c^2 \sigma \Delta \lambda, \quad (14)$$

де P – потужність лазерного випромінювання, λ – довжина хвилі, що відповідає радіаційному переходу $0 \rightarrow i$, σ – площа поперечного перерізу лазерного променя, $\Delta \lambda$ – ширина лазерної лінії. В роботі використовували такі типові значення параметрів лазера доплерівського томографа: $P = 0,3$ Вт, $\sigma = 10$ мм², $\Delta \lambda = 0,2$ нм. Відзначимо, що при заданій потужності лазера величина h – єдиний параметр лазерного збудження, який можна варіювати і який суттєво впливає на імовірність такого збудження. Для вибору оптимальної товщини h , шляхом комп'ютерного моделювання лазерного збудження ВМ, побудована залежність $W_{i0}(h)$. Критерієм такого вибору є забезпечення максимальної величини W_{i0} , але при цьому значення h повинне узгоджуватись із розмірами вхідної та вихідної щілин монохроматора і діаметром вхідної діафрагми інтерферометра Фабрі–Перо. На основі цих результатів ми вибрали $h = 1$ мм.

Загальні методики безеталонного ДТ-аналізу (ординарна і експрес-методика) відрізняються лише за визначенням розподілу $f_i(v_z)$ або $f_0(v_z)$. За ординарною методикою знаходять $f_i(v_z)$ шляхом безпосереднього вимірювання доплерівського контуру відповідної спектральної лінії атомів домішки та розв'язку відомого інтегрального рівняння Фредгольму першого роду типу згортки [6]. За експрес-методикою, застосованою в роботі, розподіл $f_0(v_z)$ розраховувався. При цьому використовувався пакет молекулярно-динамічних програм “Graze” [13].

Кількісні характеристики ДТЛЗ будуються абсолютно аналогічно відповідним характеристикам методу ІФС (формули (4)–(6)), лише замість усередненої імовірності N_i природного збудження вторинних атомів береться імовірність W_{i0} . Відповідно для граничної концентраційної чутливості методу ДТ замість (4) маємо

$$H_\Gamma = W_{i0} S. \quad (15)$$

Для реальної концентраційної чутливості H доплерівського томографа та границі виявлення домішки C_{\min} залишаються в силі формули (5) і (6).

Методики підготовки зразків ґрунту і води до аналізу. Процедури попереднього відбору зразків ґрунту і води з урбанізованих територій (поблизу м. Ужгород) для їх подальшого аналізу відповідали прийнятим стандартам [14, 15]. Проби відібрано

з 9 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 надвисокого 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 піддають процедурі мінералізації наявної в ньому органіки в муфельній пічці. Крім того, 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/см²) в таблетку розміром 10 × 10 × 3 мм³. За другою методикою зразок ґрунту, призначений для визначення в ньому вмісту рухомих форм важких металів методом ІФС або ДТ, попередньо піддавали відомій процедурі хімічного екстрагування ВМ [2], що знаходяться у таких формах. Одержану кислотну витяжку ВМ випаровували і мінералізували до отримання сухого залишку, з якого формували мішень. Третя методика підготовки зразків призначена для знаходження концентрацій ВМ в поверхневих водах. Відміна від попередньої лише в тому, що замість кислотної витяжки ВМ застосовувався сам досліджуваний зразок води.

3. Результати та їх аналіз

Якісний елементний ІФС-аналіз валового вмісту ВМ у зазначених зразках виконано шляхом запису та ідентифікації спектрограм іон-фотонної емісії. Типову ділянку спектрограми наведено на рис. 1.

За складом спектральних ліній спектри практично не відрізняються один від одного, але вони помітно відрізняються за інтенсивностями ліній, а відповідно і концентраціями складових різних зразків ґрунтів. Загалом виявлено такі елементи: Si, Al, Mg, Fe, Cu, Pb, Zn, Sn, V, Ni, Cr, Sr, Mo, Cd, Li, Bi, Ti, Te, Ca, Ba, Rn, тобто ґрунти мають складний хімічний склад і крім природних компонент, значну кількість техногенних домішок ВМ. Серед ВМ особливо небезпечними є Cd, Pb, Zn, Co і радіоактивні Sr та Rn. Найбільш інтенсивними є резонансні лінії розпиленних атомів алюмінію, міді, заліза, кремнію і розсіяних атомів калію. Значний

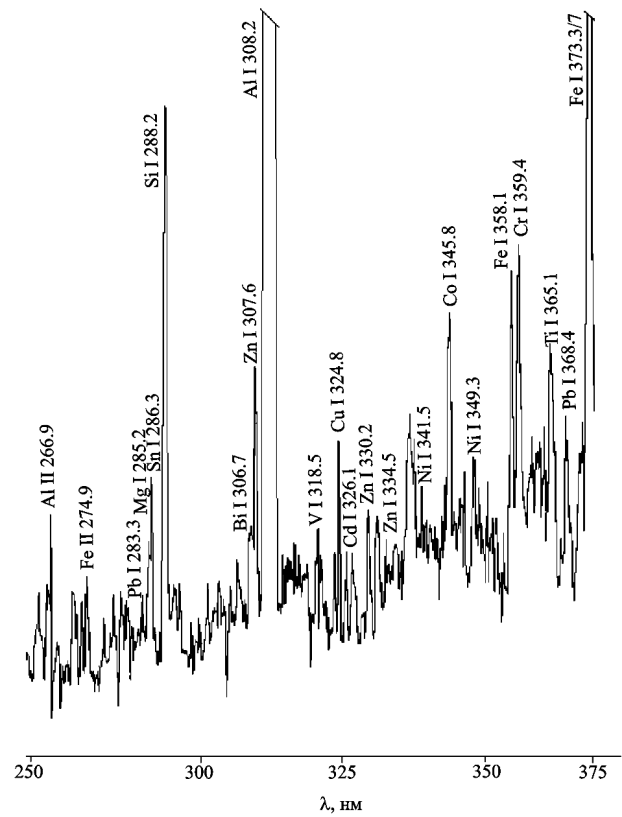


Рис. 1. Ділянка спектрограми ІФЕ проби ґрунту № 3

абсолютний вміст у досліджуваних зразках вказаних елементів є закономірним: третина твердої фази ґрунту приходить на кремній, більше 10% – на алюміній та залізо [16]. Також необхідно відзначити значну емісію атомарного магнію (Mg I 382,9; 383,2; 517,2; 518,4 nm), який в ґрунті присутній у складі залізо-магnezійних смол (в кількості 0,6%). Спектри ІФЕ всіх 9 зразків практично не відрізняються за інтенсивностями ліній цих елементів, що свідчить про однаковий внесок природної складової в елементарний склад ґрунтів території, що досліджується.

Аналіз спектрів ІФЕ вказує на високу концентраційну чутливість методу ІФС до важких металів. На деяких ділянках виявлено екзотичні для ґрунтів Re (Re I 346,0 nm) і Rh (Rh I 343,4 nm), які входять як каталізатори у високооктанові сорти бензину. Основні чинники, які впливають на кількість ВМ в ґрунтах на дослідних ділянках, є механічні, фізико-хімічні параметри ґрунтів та величина антропогенного тиску [11].

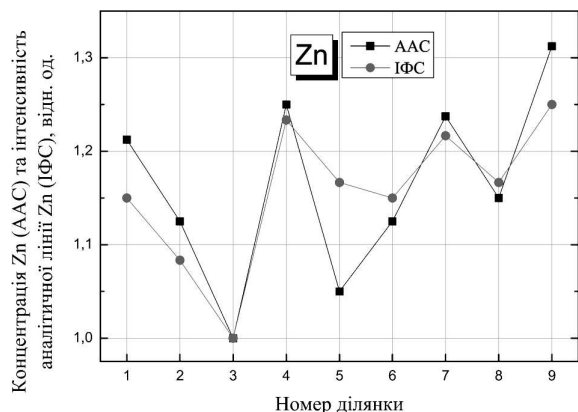


Рис. 2. Порівняння методів ААС і ІФС за даними про просторову неоднорідність валових концентрацій Zn в ґрунтах

Для з'ясування аналітичних можливостей ІФС та їх порівняння з можливостями ААС для всіх підготовлених зразків були виміряні абсолютні інтенсивності вибраних спектральних ліній Cd, Cu, Pb, Zn. Ці аналітичні в сенсі ІФС лінії (вони найінтенсивніші на спектрограмах і розділяються системою аналізу й реєстрації оптичного випромінювання) такі: Cd I 643,9, Cu I 324,8, Pb I 368,4, Zn I 307,6 нм. Резонансними з них є Cu I 324,8 та Zn I 307,6 нм.

Визначення абсолютних інтенсивностей відкриває можливість безпосереднього порівняння методів ААС і ІФС, зокрема, за даними про просторову неоднорідність валових концентрацій ВМ в ґрунтах. Таке порівняння для Zn ілюструє рис. 2. Для зручності концентрації ВМ за ААС і інтенсивності відповідних аналітичних ліній ІФС наведено у відносних одиницях, таких, що для третьої ділянки всі значення дорівнюють 1. Як видно з рис. 2, дані ААС і ІФС про просторовий розподіл валових концентрацій ВМ не мають абсолютного збігання (навіть з врахуванням похибок вимірювань). Але останнього й не повинно бути, хоча б через відмін-

Таблиця 1. Валові концентрації C_d та виходи фотонів Y_{ij} для ґрунту з ділянки № 3

Метал	Аналітична лінія, нм	C_d , мг/кг	C_d , ат.%	Y_{ij} , фотон/іон
Cd	Cd I 643,9	0,65	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$
Cu	Cu I 324,8	34,5	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$
Pb	Pb I 368,4	32,8	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-8}$
Zn	Zn I 307,6	98,2	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$

ності в механізмах формування корисного сигналу в цих методах. Через різні механізми ААС і ІФС по-різному має проявлятися зміна оточення атома ВМ при переході від одної ділянки до іншої. Менший вплив на корисний сигнал і, відповідно, кращу пропорційність між ним і концентрацією ВМ необхідно очікувати для ІФС через відсутність матричних ефектів.

З рис. 2 видно, що замість збігання ми маємо тісну кореляцію результатів ААС і ІФС: коефіцієнт кореляції Пірсона для Zn становить величину 0,835 при рівні значущості $5,05 \cdot 10^{-3}$. Подібні тісні кореляції даних ААС і ІФС одержано і для Cd, Cu, Pb, а також для рухомих форм ВМ в ґрунтах і для їх вмісту у поверхневих водах.

Для знаходження H_Γ , H і C_{\min} у випадку кількісного елементного ІФС-аналізу ґрунтів на валовий вміст Cd, Cu, Pb, Zn, як вихідні дані використано результати дослідження зразків з ділянки № 3 (з найменшим вмістом ВМ), тобто визначені методом ААС 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 табл. 1.

Суттєво, що концентрації методом ААС визначались в одиницях (мг/кг), але в формулах (1), (3) і (4) фігурують дольові концентрації – в одиницях (атом домішки/атом матриці). Тому значення 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 такий типовий елементний склад ґрунту [16]: O – 49%, Si – 33%, Al – 7,13%, Fe – 3,80%, C – 2,0%, Ca – 1,37%, K – 1,36%, Na – 0,63%, Mg – 0,63% і N – 0,1% і т.д.

За даними табл. 1 та формулою (3), використовуючи знайдений в ІФС-експериментах сумарний (по елементах) коефіцієнт розпорошення S досліджуваного зразка ґрунту з ділянки № 3 ($S = 4,03$ атом/іон), було визначено імовірності N_i і, далі, характеристики H_Γ , H і C_{\min} . При знаходженні H 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 ґратками). Одержані результати наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Імовірності збудження N_i та характеристики H_Γ , H і C_{\min} для випадку кількісного елементного ІФС-аналізу ґрунтів на валовий вміст важких металів Cd, Cu, Pb і Zn

Аналітична лінія, нм	N_i	H_Γ , фотон/іон	H , імп./іон	C_{\min} , атомні %	C_{\min} , мг/кг
Cd I 643,9	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Cu I 324,8	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$
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	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$

Таблиця 3. Імовірності W_{i0} та характеристики H_Γ , H і C_{\min} для випадку кількісного безеталонного елементного ДТ-аналізу ґрунтів на валовий вміст ВМ

Аналітична лінія, нм	W_{i0} , фотон/атом	H_Γ , фотон/іон	H , імп./іон	C_{\min} , атомні %	C_{\min} , мг/кг
Cd I 326,1	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$4,8 \cdot 10^{-1}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
Cu I 324,8	$2,6 \cdot 10^{-1}$	1,0	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$
Pb I 283,3	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$8,4 \cdot 10^{-1}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
Zn I 307,6	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$7,6 \cdot 10^{-1}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$

Аналогічно одержано імовірності N_i та характеристики H_Γ , H і C_{\min} для двох інших випадків, а саме, аналізу ґрунтів на вміст рухомих форм Cd, Cu, Pb і Zn та аналізу поверхневих вод на вміст цих важких металів. Отримані дані на кількісному рівні презентують аналітичні можливості методу ІФС стосовно визначення вмісту ВМ в ґрунтах і поверхневих водах. Зокрема, вони свідчать про високу чутливість методу: границі виявлення ВМ становлять 10^{-7} – 10^{-6} атомних % для всіх досліджених зразків. Із порівняння отриманих нами значень C_{\min} з межами визначення концентрацій ВМ в ґрунтах найбільш поширеними методами випливає, що за чутливістю ІФС переважає прийняті на сьогодні аналітичні методи екологічного моніторингу [1, 3, 4]. Це є наслідком високих імовірностей збудження вторинних атомів ВМ. Значення N_i (для всіх випадків аналізу ґрунтів і поверхневих вод) знаходяться в діапазоні 10^{-4} – 10^{-2} . Для явища іон-фотонної емісії це дуже високі значення [5–7, 17], а їх реалізація зумовлена, очевидно, відомим “хімічним” ефектом в ІФЕ [5], тобто суттєвим збільшенням імовірності збудження вторинних атомів через наявність в мішенях достатньої кількості кисню (для всіх досліджуваних зразків основний компонент матеріалу – SiO_2).

Нарешті, необхідно відзначити, що характеристики методу H_Γ , H і C_{\min} не 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 на вміст важких металів. Це, очевидно, зумовлено тим, що оточення атомів ВМ у досліджуваних зразках та швидкісні розподіли розпиленних 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 H_Γ , H і C_{\min} .

Для адаптації методу ДТЛЗ до визначення ВМ в компонентах навколишнього середовища важливим є вибір аналітичних спектральних ліній. Згідно з формулою (11), суттєво впливають на імовірність лазерного збудження вторинних атомів лише дві характеристики спектральних ліній – це довжина хвилі λ і час життя τ_i верхнього рівня спектрального переходу. Тому вибір ліній ґрунтувався на залежностях $W_{i0}(\lambda)$ та $W_{i0}(\tau_i)$ [8]. Метод краще реалізувати на тих лініях, які відповідають найбільш довгохвильовим переходам з найменшими часами життя збуджених станів (в дужках): Cd I 326,1 ($2,7 \cdot 10^{-8}$ с), Cu I 324,8 ($0,98 \cdot 10^{-8}$ с), Pb I 283,3 ($1,7 \cdot 10^{-8}$ с), Zn I 307,6 ($1,3 \cdot 10^{-8}$ с). Видно, що методи ДТ і ІФС можуть відрізнитися за аналітичними лініями.

Для вибраних ліній розраховані за експрес-методикою імовірності W_{i0} та характеристики H_Γ , H і C_{\min} для випадку кількісного безеталонного елементного ДТ-аналізу ґрунтів на валовий вміст

ВМ наведено в табл. 3. Порівнюючи дані табл. 2 і 3, бачимо, що імовірність W_{i0} лазерного збудження атомів домішки у методі ДТ більше ніж на порядок (зазвичай – на два порядки) переважає імовірність N_i природного збудження частинок у методі ІФС. Відповідно у стільки ж разів кількісні характеристики H_r , H і C_{\min} доплерівської томографії кращі за характеристики іон-фотонної спектроскопії. І це при тому, що, як показано вище, метод ІФС сам відрізняється високою чутливістю до ВМ. Отже, при наявній апаратурній реалізації, запропонований спосіб за концентраційною чутливістю не поступається діагностичному способу [18], який ґрунтується на іонізації вторинних частинок лазерним випромінюванням і вважається найбільш чутливим. Необхідно відзначити також, що у ДТ є ресурс стосовно збільшення W_{i0} ще приблизно на 2 порядки за рахунок підвищення потужності лазерного випромінювання з 0,3 до 10 Вт. Але найбільшою перевагою ДТ є безеталонність аналізу, що значно скорочує час його проведення.

У методі ДТ відмінність між випадками аналізу ґрунтів на валовий вміст ВМ до випадку їх аналізу на вміст рухомих форм металів і, далі, до випадку аналізу поверхневих вод нівелюється ще більше, адже імовірності $w_{i0}(v_z)$ лазерного збудження абсолютно не змінюються від випадку до випадку (на відміну від імовірностей природного збудження частинок у методі ІФС). В принципі, для різних випадків іншими можуть бути лише швидкісні розподіли $f_i(v_z)$ (або $f_0(v_z)$), але відмінності в деталях цих розподілів не можуть помітно вплинути на результат усереднення $w_{i0}(v_z)$ за швидкостями v_z , тобто на величину W_{i0} . Остання ж є ключовою і визначає характеристики H_r , H і C_{\min} . Відповідно табл. 3 демонструє аналітичні можливості ДТ для всіх трьох випадків.

4. Висновки

У плані адаптації методів ІФС і ДТ до задач екологічного моніторингу розроблено методики підготовки зразків-мішеней для визначення цими методами валового вмісту і вмісту рухомих форм ВМ в ґрунтах та концентрацій цих металів у поверхневих водах, визначено аналітичні лінії (окремо для ІФС і ДТ), знайдено оптимальні умови збудження вторинних атомів ВМ випромінюванням лазера доплерівського томографа тощо.

Якщо в екологічному контролі вирішується задача визначення якісного складу ґрунтів та поверхневих вод з виявленням присутніх в них найбільш токсичних компонент – важких металів, зокрема Cd, Cu, Pb, Zn, то одним з найбільш ефективних і дешевих експрес-методів досліджень є якісний ІФС-аналіз. Його перевагою є притаманна оптичним методам висока точність ідентифікації елементів, причому в одному експерименті, та дистанційність відбору інформації.

На місце ІФС і ДТ в одержанні первинних даних екологічного моніторингу вказують знайдені основні кількісні характеристики методів (граничні концентраційні чутливості, концентраційні чутливості наявних експериментальних реалізацій методів та границі виявлення домішок) для випадків аналізу ґрунтів на валовий вміст і вміст рухомих форм Cd, Cu, Pb, Zn, а також аналізу поверхневих вод на вміст цих елементів. Встановлено, що у всіх випадках методи надзвичайно чутливі до важких металів. Так, границі виявлення домішок різних ВМ методом ІФС становлять 10^{-7} – 10^{-6} атомних %, а чутливість методу ДТ практично ще на 2 порядки вища і у нього є ресурс подальшого збільшення чутливості за рахунок підвищення потужності випромінювання лазера доплерівського томографа. ІФС і ДТ переважають 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 у реалізації з лазерним збудженням має ще суттєвішу перевагу: він відкриває можливість здійснення безеталонного елементного аналізу ґрунту і води на вміст ВМ. При цьому відпадає необхідність в створенні банку еталонних зразків. Використання ІФС і ДТ 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.

1. С.А. Баллок, А.І. Фатеев, М.М. Мірошніченко, *Проведення ґрунтового-геохімічного обстеження урбанізованих територій. Методичні рекомендації* (ННЦ "ІГА ім. О.Н.Соколовського" УААН, Харків, 2004).

2. Д.Л. Котова, Т.А. Девятова, Т.А. Крысанова, Н.К. Бабенко, В.А. Крысанов, *Методы контроля качества почвы* (ИПЦ ВГУ, Воронеж, 2007).
3. M.C. Brennan, *A Practical Approach to Quantitative Metal Analysis of Organic Matrices* (Wiley, Wiltshire, 2008).
4. R.J.C. Brown and M.J.T. Milton, *Trends Anal. Chem.* **24**, 266 (2005).
5. С.С. Поп, С.Ф. Белых, В.Г. Дробнич, В.Х. Ферлегер, *Ионно-фотонная эмиссия металлов* (ФАН, Ташкент, 1989).
6. В.Г. Дробнич, С.С. Поп, В.А. Есаулов, *Доплеровская томография отлетающих от поверхности частиц* (Ужгород, 1998).
7. С.С. Поп, И.С. Шароди, *Изв. РАН Сер. Физ.* **68**, № 2, 277 (2004).
8. В.Г. Дробнич, С.В. Охріменко, С.С. Поп, І.С. Шароді, О.М. Конопльов, *УФЖ* **48**, 186 (2003).
9. В.Г. Дробнич, *Изв. РАН. Сер. физ.* **62**, 1382 (1998).
10. В.Г. Дробнич, С.В. Охріменко, С.С. Поп, І.С. Шароді, *Деклараційний патент на винахід №42395А, Україна, МКІ G01N23/00* (Промислова власність: офіційний бюл. №9, 2001).
11. 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**, 239 (2011).
12. H.L. Vay, *Nucl. Instrum. Methods B* **18**, 430 (1987).
13. В.Г. Дробнич, С.В. Охрименко, Г.Ю. Подгорецкая, *Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **7**, 40 (2006).
14. ДСТУ 4287-2004. Якість ґрунту. Якість проб, (Держспоживконтроль України, Київ, 2005).
15. ГОСТ 17.1.5.05-85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков, (Государственный комитет СССР по стандартам, Москва, 1986).
16. П.М. Смирнов, Э.А. Муравин, *Агрохимия*. (Колос, Москва, 1984).
17. Н.В. Плевинцев, А.И. Бажин, *Физика воздействия ионных пучков на материалы* (Вузовская книга, Москва, 1998).
18. P. Homolka, W. Husinsky, G. Nicolussi, G. Betz, and X. Li, *Phys. Rev. B.* **51**, 4665 (1995).

Одержано 27.03.13

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

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ**

Резюме

Представлены теоретическая и аппаратная реализация методов ионно-фотонной спектроскопии и доплеровской томографии для осуществления анализа составляющих окружающей среды на содержание тяжелых металлов (Cd, Cu, Pb, Zn). Определены основные количественные характеристики методов, указывающих на их высокую концентрационную чувствительность к тяжелым металлам. Адаптированный к задачам экологического мониторинга метод доплеровской томографии с лазерным возбуждением открывает возможность безэталонного элементного анализа микропримесей.

*I.E. Mytropolsky,
V.V. Kuzma, V.G. Drobnych, S.S. Pop*

**PROMISING OPTICAL METHODS
FOR DETERMINING THE CONTENT OF HEAVY
METALS IN SOILS AND SURFACE WATERS**

S u m m a r y

Theoretical and hardware implementations of ion-photon spectroscopy and Doppler tomography methods to analyze the environment components with respect to the content of heavy metals (Cd, Cu, Pb, Zn) are presented. The basic quantitative characteristics determined for the methods testify to their high sensitivity to the heavy metal concentration. The method of Doppler tomography with laser excitation adapted to the problems of environmental monitoring enables the standard-free element analysis of impurities to be performed.