

УДК 55

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА НА ПРИМЕРЕ ПОЧВ Г. СОЛЬ- ИЛЕЦКА

**ЗАЙКА ЮЛИЯ ВЛАДИМИРОВНА,
ТУХТАНАЗАРОВА КРИСТИНА РАДИКОВНА**

магистранты
ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет»

Научный руководитель: Гамм Тамара Алексеевна
д.с.-х.н., доцент, профессор
ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет»

Аннотация: Предложен способ рентгенофлуоресцентного определения элементного состава геохимических объектов. Приводится краткая характеристика методов определения химического состава почвы. Описана методика определения качественного состава образцов почвы, отобранного с территории автозаправочной станции и лесопосадки г. Соль-Илецка.

Ключевые слова: экологический мониторинг, элементный состав, геохимические объекты, рентгенофлуоресцентный метод анализа, тяжелые металлы.

DETERMINATION OF HEAVY METALS BY X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS USING THE EXAMPLE OF THE SOILS OF SOL-ILETSK

**Zaika Yulia Vladimirovna,
Tukhtanazarova Kristina Radikovna**

Scientific adviser: Gamm Tamara Alekseevna

Abstract: A method for X-ray fluorescence determination of the elemental composition of geochemical objects is proposed. A brief description of the methods for determining the chemical composition of the soil is given. A method is described for determining the qualitative composition of soil samples taken from the territory of a gas station and a forest plantation in the city of Sol-Iletsk.

Key words: environmental monitoring, elemental composition, geochemical objects, X-ray fluorescence analysis method, heavy metals.

Одной из приоритетных экологических проблем современности является загрязнение почв тяжелыми металлами. Существует множество способов контроля и подходов к оценке загрязнения почв тяжелыми металлами, которые со временем все более совершенствуются. Высокие концентрации многих химических элементов и соединений, обусловленные техногенными процессами, обнаружены в настоящее время во всех природных средах: атмосфере, воде, почве.

Главные источники загрязнения почвы – отходы промышленных предприятий, различные типы электростанций, заводы из добывающей и перерабатывающей отрасли, а также выхлопы транспортных средств. Однако, наличие многих элементов в почве обусловлено не только техногенным, но и природным происхождением [1].

Исследование состава и структуры горных пород, руд и минералов требует применения сложных физико-химических методов для решения этой задачи. Практикам и исследователям требуются прежде всего: - надежные данные - желательно экспрессно – с разумной конкурентной себестоимостью. Определение химического состава почв дает обширную информацию о происхождении почвенных процессах и влиянии антропогенного фактора на среду обитания.

Цель – подобрать наиболее эффективный, наименее трудоемкий, точный, достоверный и чувствительный метод определения элементного состава почвы и других объектов окружающей среды.

В условиях земной коры подавляющая масса элементов присутствует в форме свободных или связанных в комплексы ионов. Миграция химических элементов, определяется их химическими свойствами, способностью образовывать растворимые соединения, осаждаться из растворов и расплавов. Поэтому для геохимических объектов трудна правильная пробоподготовка, а также анализ и интерпретация результатов.

В настоящее время для изучения элементного состава почв классические методы «мокрой» химии применяются все реже. На смену им пришли более надежные и чувствительные методы инструментального элементного анализа: рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), атомно-абсорбционная спектрофотометрия (ААС), атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) и масс-спектрометрия (МС) [2].

Потенциометрические методы – широко применяются для определения простейших анионов и некоторых катионов (Na, K, Ca).

С помощью методов рентгеновской спектроскопии возможно обнаружение содержания отдельных химических элементов в образцах сложного состава. Рентгеновские спектрометры, содержащие кристаллы позволяют выбирать определенный диапазон длин волн характерный для одного или группы элементов. Этот метод анализа не является общепризнанным методом количественного анализа. Чаще всего он применяется для определения макроэлементов.

Методы атомной спектрометрии для геологии, геохимии и экологии являются общепризнанными для определения большинства металлов (Na, K, Fe, Pb, Zn, Cd, Au, As, Se, ...), но редко применяются из-за невозможности одновременного определения элементов в образце и трудоемкости процессов пробоподготовки и анализа. В настоящее время использование ААС целесообразно для узкоспециальных лабораторий.

Приборная база постоянно совершенствуется, однако из-за сложного состава геохимической матрицы, многие методы имеют ограничения. В таблице 1 приведены лучшие современные методы элементного анализа, рассмотрены их достоинства и недостатки [2].

Одним из методов, который позволяет определять именно валовое содержание тяжелых металлов в почве, является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Существуют и другие методики определения валового содержания тяжелых металлов в почвах с использованием этого метода.

Метод РФА является удобным и экономичным в области контроля содержания ТМ в почвах и позволяет решить следующие задачи:

- 1) осуществлять оперативный контроль загрязнения почв тяжелыми металлами (скрининг, прямое определение);
- 2) осуществлять официальный контроль загрязнения почв тяжелыми металлами, результаты которого хорошо согласуются со другими стандартизованными методами определения «псевдоваловых» кислоторастворимых форм тяжелых металлов [3].

В ходе проведения исследований были проанализированы образцы почв г. Соль-Илецка, отобранные в двух точках: лесопосадка; и территория, прилегающая к АЗС.

Точечные пробы отбирали на пробной площадке методом конверта с таким расчетом, чтобы каждая проба представляла собой часть почвы, типичной для генетических горизонтов или слоев данного типа почвы. Точечные пробы отбирали шпателем из прикопок. Объединенная проба была состав-

лена смешиванием точечных проб, отобранных на одной пробной площадке.

Таблица 1

Сравнительные характеристики современных методов анализа геохимических объектов

Метод	Преимущества	Недостатки
Атомно-абсорбционная спектрометрия	- применяется для ряда конкретных задач изучения элементного анализа; - хорошо освоен и сертифицирован	- недостаточная производительность для мультиэлементного анализа; - для решения большинства рутинных задач требуется комплекс из 2 или 3 приборов.
Пламенная спектрометрия	- подходит только для определения макроэлементов (Na, K, Rb, Cs, Fe, Ca, Mg)	- для микроэлементов применение ограничено, либо требует сложной пробоподготовки
Атомная спектрометрия с графитовым атомизатором	- подходит для многих рутинных задач (Pb, Zn, Cd, Cu, As, Se, Mn, Ni, Fe, благородные металлы)	- ограничен по количеству определяемых элементов или числу образцов; - для определения рассеянных элементов требуется концентрирование.
Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой	- позволяет проводить многоэлементный анализ (Mg, Ca, Sr, Ba, Na, K, Al, Si, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Ti, Zr, Li, B, P, S, Pb); - методики универсальны для всех геологических и экологических объектов; - возможно определение до 35 элементов в породах без выделения и концентрирования.	- пределы обнаружения для большинства элементов до 10^{-2} %; реже 10^{-4} %, 10^{-5} %; - высокая себестоимость анализа
Рентгенофлуоресцентный метод	- применяется для определения макросостава Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg и P, - при наличии комплекта стандартов подходит для рутинных задач; - пределы обнаружения 10^{-3} - 10^{-4} %	- необходима пробоподготовка сплавлением, что делает недоступным определение ряда элементов (Li, Na, K, Rb, Cs, S, Cl, Br, As, Se, Sb, Au); - невысокая точность метода; - требуются специальные (однотипные образцу) стандарты
Методы молекулярной спектrophотометрии и люминесценции	- позволяют определять широкий спектр элементов	- высокая трудоемкость, материалоемкость и себестоимость анализа

Подготовленные пробы взвешивались на аналитических весах, после чего из них изготавливались таблеточные формы на подложке из борной кислоты с помощью лабораторного гидравлического пресса ПЛГ – 12 в пресс-форме круглого сечения. Готовую таблетку помещали в кювету для порошковых проб и устанавливали в гнездо спектроскана.

Исследования проводились на базе вакуумного волнодисперсного рентгенофлуоресцентного спектрометра СПЕКТРОСКАН МАКС – GVM, предназначенного для определения элементов в диапазоне от натрия до урана. Исследуемый образец облучается первичным излучением рентгеновской трубки, после чего измеряется интенсивность вторичного флуоресцентного излучения. С помощью кристалла-анализатора вторичное флуоресцентное излучение разлагается в спектр. Каждому элементу

соответствует определенному диапазону длин волн. Данный подход позволяет точно идентифицировать элементный состав многокомпонентных систем, поскольку высокая разрешающая способность кристаллов-анализаторов исключает наложение близких спектральных линий разных элементов [4].

Метод не требует трудоемкой многостадийной пробоподготовки, что позволяет экономить время, реактивы и предотвратить потери вещества.

Результаты эксперимента получены с помощью рентгеновской трубки БХВ17 (II) с вынесенным анодом и мишенями из палладия мощностью 0,24 кВт и толщиной Ве-окна 150 мкм. В качестве кристаллов-анализаторов были выбраны LiF200, предназначенный для съемки спектров в коротковолновой области, и C002, продолжающий диапазон, снятый на кристалле LiF200.

Регистрировали рентгеновский спектр во всем диапазоне длин волн (рис. 1-4).

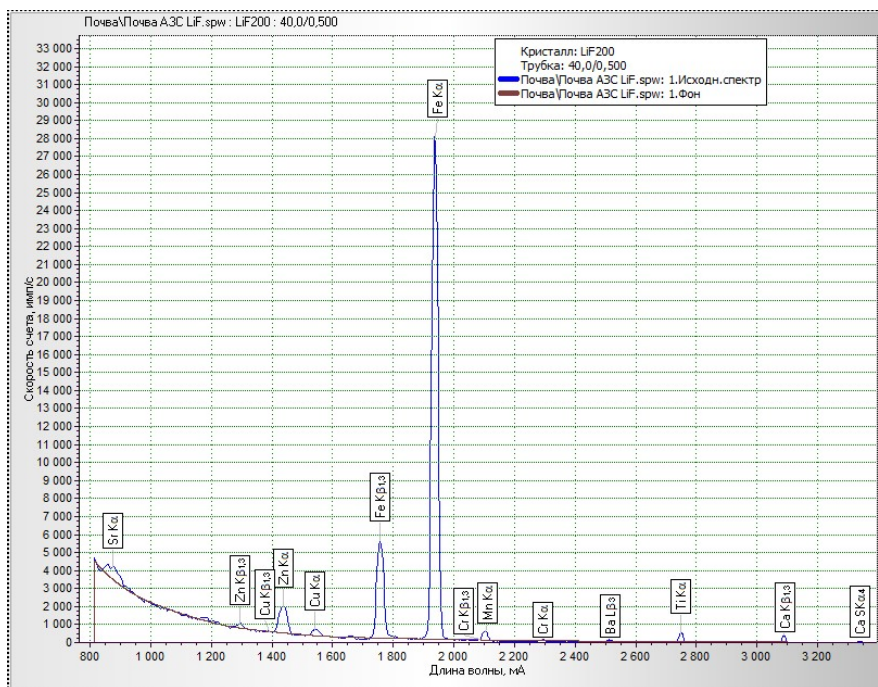


Рис. 1. Почва «АЗС» LiF200

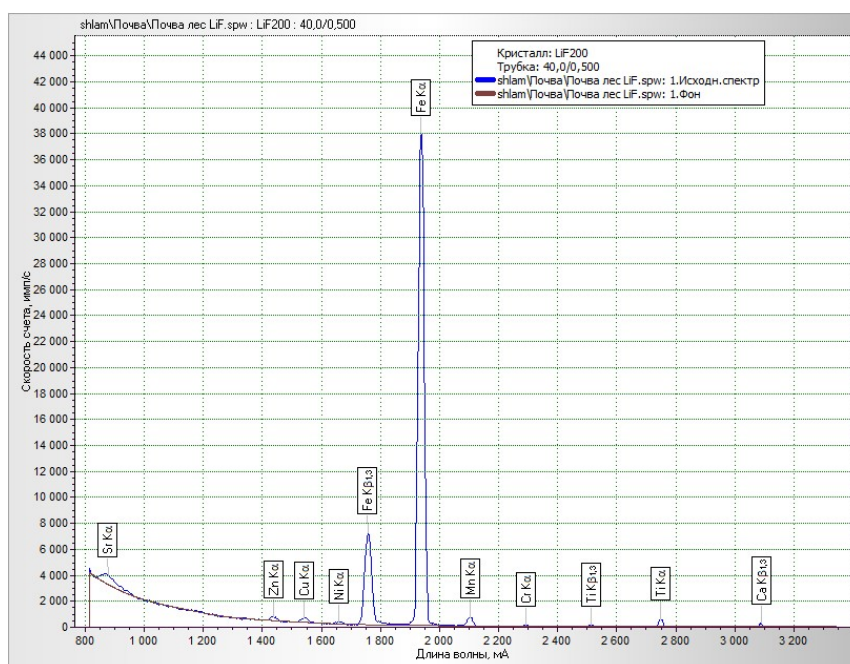


Рис. 2. Почва «Лес» LiF200

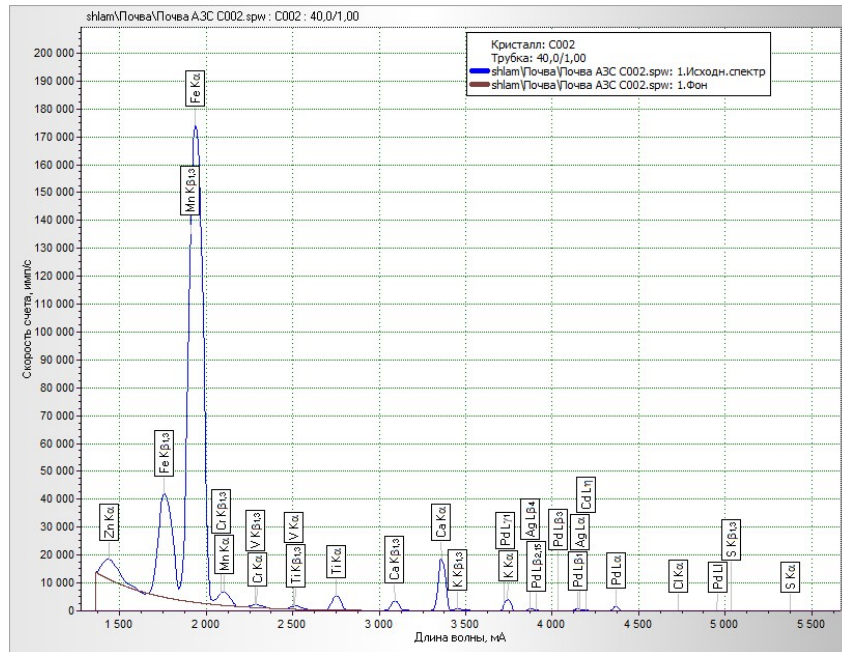


Рис. 3. Почва «АЗС» C002

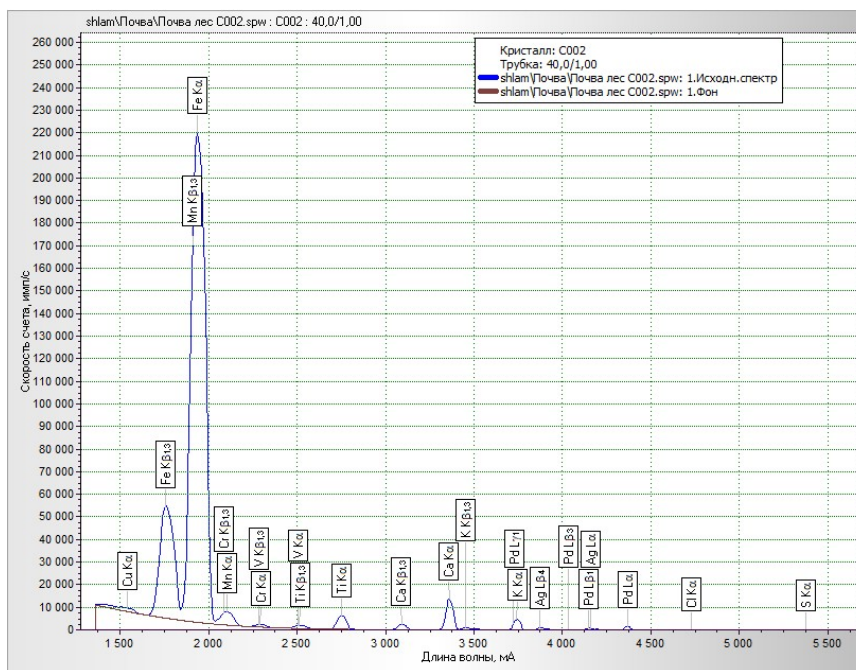


Рис. 4. Почва «Лес» C002

При определении содержания тяжелых металлов в образцах почв использовались наиболее яркие линии характеристического спектра (таблица 2).

В работе рассмотрены возможности применения методов РФА, ИСП и АЭС для определения элементного состава почв. Проведен анализ результатов исследования, полученных при использовании метода РФА.

В результате выполненного в настоящей работе геохимического исследования почв города Соль-Илецка района сделаны следующие выводы:

1. Выявлены достоинства выбранного метода анализа, которые позволяют использовать его как приоритетный метод анализа геохимических объектов.

2. В результате проведенных исследований в почве лесополосы установлено содержание таких тяжелых металлов, как Zn, Cu, Mn, Cr, Fe, Ni и V, что характерно для почв Оренбургской области, однако их содержание в несколько раз меньше, чем в образце почвы, взятом на АЗС. В тоже время, такие элементы как Sb и Te обнаружены только в одном образце, отобранном на АЗС, что характерно для объекта, подвергающемуся постоянному техногенному загрязнению.

Таблица 2

Интерпретация данных РФА

Элемент (линия)	Кристалл	Длина волны, нм	Скорость счета, имп/с	
			Почва «АЗС»	Почва «Лес»
Zn	LiF200	1439,5	2090	785
Cu	LiF200	1534,5	740	175
Mn	LiF200	2106,0	598	792
Cr	LiF200	2292,5	209	175
Fe	LiF200	1938,5	27733	37974
Ni	LiF200	1662,0	-	414
Sb	C002	943,5	2862	-
Te	C002	884,0	3370	-
V	C002	2518,4	1741	2038

Применение метода РФА в изучении элементного состава почв и их загрязнения позволит изучать химический состав исследуемых объектов с достаточной степенью достоверности, может быть применены для оценки степени и выявления источников загрязнения почв большим набором химических элементов.

Список литературы

1. Гусев Н.Ф., Филиппова А.В., Немерешина О.Н. Геохимия биосферы: монография. – Оренбург.: Издательский центр Оренбургского государственного университета. - 2005. - 190 с.
2. А.С. Землянкина, Д.А. Коркина, И.Л. Гринштейн. Комплексный подход к элементному анализу пробы с неизвестным составом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. - № 11. – С 44-47.
3. Ладонин Д. В. Соединения тяжелых металлов в почвах — проблемы и методы изучения // Почвоведение. — 2002. — № 6. — С. 682–692.
4. Определение элементов: Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr и Pb, а также оксидов элементов: MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, K₂O, CaO, TiO₂, MnO, Fe₂O₃ в почвах (ФР.1.31.2016.25423).