

На основании полученных математических моделей можно сделать следующие выводы:

- 1) промодулированный ШИМ-сигнал зависит только от параметров измерительной ячейки прибора;
- 2) длительность выходного сигнала не зависит от амплитуды немодулированного ШИМ-сигнала, что свидетельствует о нечувствительности к этому параметру и амплитудным помехам.

### **Лазерно-искровой метод контроля городских почв на содержание тяжёлых металлов**

к.т.н. Разумовская М.Ю., д.т.н. проф. Латышенко К.П.

Университет машиностроения  
kplat@mail.ru

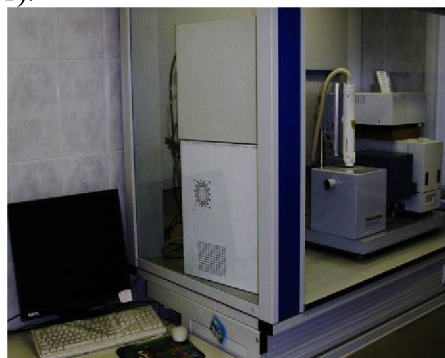
*Аннотация.* Рассмотрен лазерно-искровой эмиссионный метод определения тяжёлых металлов в городских почвах. Найдены оптимальные аппаратные параметры и рецептура проб почв на тяжёлые металлы. Разработан алгоритм и МВИ, которые позволили увеличить количество определяемых ТМ в одной пробе, расширить диапазон измерений и уменьшить предел обнаружения.

*Ключевые слова:* ЛИЭС, городская почва, тяжёлые металлы, пробоподготовка

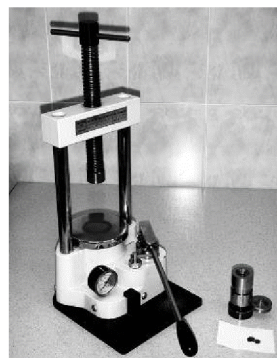
В условиях увеличения антропогенной нагрузки на компоненты окружающей среды особое значение в экосистемах приобретают депонирующие среды, основным свойством которых является способность накапливать загрязняющие вещества. Важнейшей депонирующей средой является почвенный покров. По мере накопления загрязнения, почвы, особенно в мегаполисах, перестают выполнять свои экологические функции и зачастую становятся источником вторичного загрязнения сопредельных сред, что создаёт дополнительную нагрузку на окружающую среду города. Вследствие этого проблема контроля состояния городских почв, совершенствование методов контроля для обеспечения оптимальной рекультивации почв является весьма актуальной.

Целью работы является совершенствование пробоподготовки при контроле содержания тяжёлых металлов (ТМ) в городских почвах методом лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии (ЛИЭС) на примере г. Москвы.

Метод измерения ЛИЭС основан на возбуждении в среде или на её поверхности лазерной искры с последующим спектральным анализом полученной лазерной плазмы на содержание химических элементов и автоматической обработке результатов на компьютере (рисунк 1).



*а*

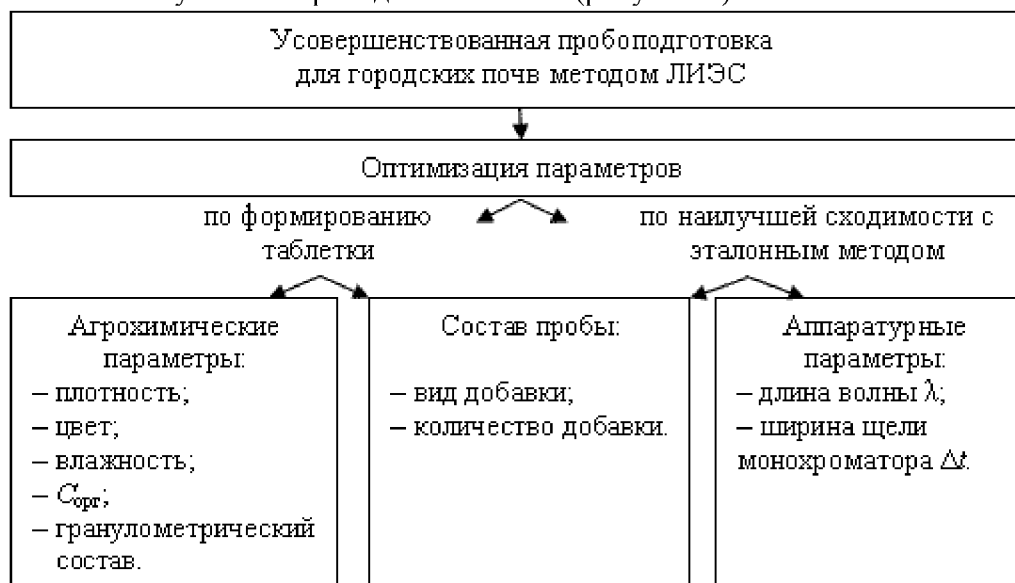


*б*

**Рисунок 1 – ЛИЭС: а – общий вид; б – гидравлический пресс для пробоподготовки и пресс-форма с таблетками почвы**

Актуальной задачей при использовании метода ЛИЭС при контроле тяжёлых металлов является пробоподготовка проб почв.

Одной из важнейших стадий усовершенствования аналитических методик является подбор оптимальных условий проведения анализа (рисунок 2).



**Рисунок 2 – Усовершенствованная пробоподготовка**

Результат измерения  $Y$  методом ЛИЭС можно представить следующей функцией:

$$Y = f(C_{\text{ТМ}}, \bar{I}, \bar{U}, \xi), \quad (1)$$

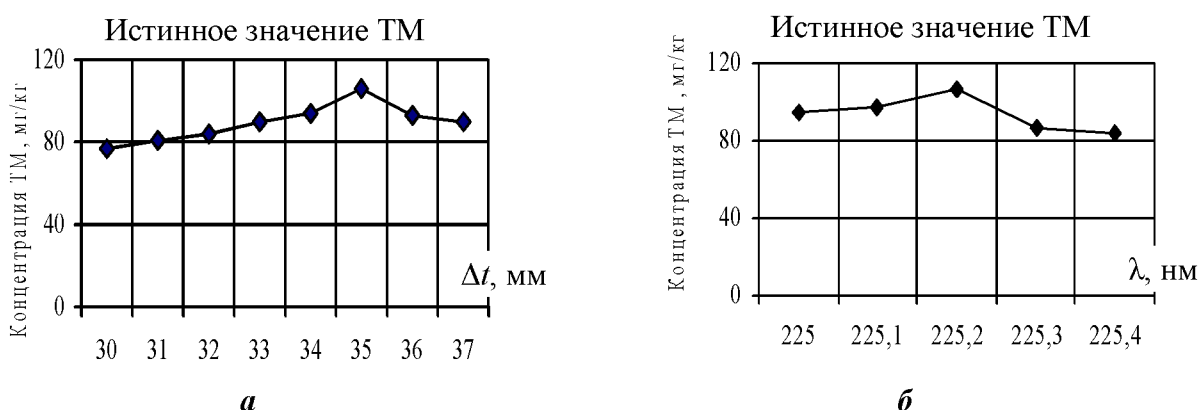
где:  $C_{\text{ТМ}}$  – концентрация ТМ;  $\bar{I}$  – аппаратурные параметры ЛИЭС;  $\bar{U}$  – агрохимические параметры пробы;  $\xi$  – шумы.

Рассмотрим аппаратурные параметры ЛИЭС:

$$\bar{I} = f(\Delta t, \lambda), \quad (2)$$

где:  $\Delta t$  – ширина щели монохроматора дифракционной решётки;  $\lambda$  – длина волны излучения.

Были найдены оптимальные аппаратурные параметры, например, для меди ( $C_{\text{ТМ}} = 110$  мг/кг, ГСО СЧТ-2) (рисунок 3) длина волны  $\lambda = 225,2$  нм и ширина щели монохроматора  $\Delta t = 35$  мм.



**Рисунок 3 – Зависимость содержания меди от  $\Delta t$  (а) и  $\lambda$  (б)**

В таблице 1 показаны оптимальные аппаратурные параметры.

Рассмотрим агрохимические параметры пробы:

$$\bar{U} = f(v, \omega, \rho, \phi, C_{\text{орг}}), \quad (3)$$

где:  $v$  – цвет;  $\omega$  – гранулометрический состав;  $\rho$  – плотность;  $\phi$  – влажность;  $C_{\text{орг}}$  – содержание органического вещества.

Цвет почвы  $v$  – наиболее доступный для наблюдения морфологический признак. В ка-

честве экспериментального исследования брали 10 проб разного цвета от чёрного до рыжего на содержание меди. Анализ результатов показал, что однозначной зависимости между цветом и концентрацией ТМ в пробе не обнаружено.

Таблица 1

Элемент	Параметры	До оптимизации	После
Cu	$\Delta t$ , мм	30	35
	$\lambda$ , нм	225	225,2
Zn	$\Delta t$ , мм	30	27
	$\lambda$ , нм	205	205,1
Ni	$\Delta t$ , мм	20	30
	$\lambda$ , нм	347	346,8
Pb	$\Delta t$ , мм	20	25
	$\lambda$ , нм	405	405,1

Далее был рассмотрен гранулометрический состав почвы  $\omega$ , от которого зависит её плотность  $\rho$ . Плотность почвы влияет на толщину сформированной таблетки, следовательно, и на облако плазмы, которое образуется после обстрела таблетки лазером. Результаты экспериментальных исследований показали, что только средне- и тяжёлосуглинистые пробы соответствуют нормированной массе таблетки (150 мг), а у таблеток из торфа (газоны) – ниже нормы, следовательно, необходимо использовать добавки для достижения нормированной массы.

Одной из важных характеристик почвы является её влажность  $\phi$ . При повышенной влажности проба может прилипнуть к ступке и пресс-форме, что влияет на толщину и массу таблетки, следовательно, на результат анализа. Исследование зависимости концентрации ТМ от влажности на 15 пробах почв газонов показало, что при увеличении влажности данные по меди попадают в область значений менее 9 мг/кг, т.е. за пределы диапазона измерений ЛИЭС. Поэтому необходимо подсушивать пробы почвы до оптимального состояния (влажность менее 20 %).

Представление об органическом веществе  $C_{\text{орг}}$  в почве могут составить данные о валовом содержании углерода. Почвы разных типов и разных уровней окультуренности существенно отличаются по количеству и качеству органического вещества.

Городские почвы – почвы, имеющие созданный человеком поверхностный слой мощностью более 50 см, полученный перемешиванием, насыпанием, погребением или загрязнением материалами урбаногенного происхождения (строительно-бытовой мусор).

Для городского озеленения обычно применяют урбанотехнозёмы или почвогрунты (газоны) – смесь низинного торфа, котлованного грунта (лёгкого или среднего суглинка), растительного грунта, мытого речного песка, биокомпоста и минеральных удобрений. В зависимости от доли торфа в смеси газона, содержание  $C_{\text{орг}}$  может достигать 60 % (в чернозёмах до 15 %). Чем больше органического вещества в почве, тем значительнее ТМ сорбируются и участвуют в комплексообразовании.

При выборе оптимального состава пробы в качестве основополагающего фактора было выбрано содержание органического вещества, так как от  $C_{\text{орг}}$  зависят все вышеперечисленные агрохимические параметры.

При исследовании почв газонов с высоким содержанием органического вещества ( $C_{\text{орг}} > 20\%$ ) проба плохо (неровные края, голографический блеск, прилипание к пресс-форме) или вообще не формировалась в таблетку, а сходимость с эталонным (атомно-абсорбционным методом) резко снижалась. Поэтому с целью нахождения оптимальной для формирования таблетки рецептуры пробы провели исследование с использованием добавок. Было установлено, что при добавлении одной борной кислоты многие пробы получались слишком светлыми, что является препятствием для полноценного пробоа таблетки лазером. Для устранения этого явления был использован порошковый графит (ГОСТ 13078–81). Ис-

следование, проведённое на содержание ТМ в таблетке из смеси 0,5 г порошкового графита и 0,5 г борной кислоты показало, что значения ТМ в этой смеси ниже диапазона измерений ЛИЭС, следовательно, эту смесь можно уверенно применять для разбавления проб.

Результаты экспериментального исследования по определению процентного соотношения угля и борной кислоты в добавке показали, что оптимальная по минимуму погрешности добавка – 10 % угля и 10 % борной кислоты. Было также найдено, что оптимальной является 30 %-ая добавка СЧТ-1, так как измеренное значение концентрации пробы максимально приближено к истинному.

Исследование влияния песка, прокалённого в муфельной печи, при температуре 700 – 750 °С в течение трёх часов, показало, что содержание ТМ в смеси не превышает регламентированных значений по СЧТ-1. Следовательно, песок не загрязнён ТМ и его можно применять для разбавления проб.

Далее было определено процентное соотношение песка и исследуемой пробы. В пробах газонов обычно всегда низкое (менее 33 %) содержание кремния, поэтому было изучено влияние добавок песка в пробу. Исследование показало, что значения концентрации ТМ при разных добавках кремния близки между собой, следовательно, добавки кремния от 0,5 до 1,5 г песка можно применять для разбавления проб.

В результате проведённых исследований для формирования таблетки можно использовать смесь 10 % порошкового графита и 10 % борной кислоты, кремния (прокалённый в муфельной печи песок при температуре 700 – 750 °С в течение трёх часов) в навесках 0,5 – 1,5 г и ГСО (30 % СЧТ-1).

Далее было проведено исследование почвы газонов с целью нахождения оптимальной рецептуры для наилучшей сходимости с эталонным атомно-абсорбционным методом при  $C_{орг}$  до 60 %. Для этого были взяты вышеописанные добавки.

Было проведено сравнение результатов анализа таких типичных элементов загрязнения почв урбанизированных территорий, как свинец, цинк, медь, никель, кадмий и мышьяк в десяти пробах почвы при разных условиях исследования (таблица 2).

Таблица 2

**Содержание органического вещества в исследуемых пробах**

Пробы №	$C_{орг}$ , %	Пробы №	$C_{орг}$ , %	Пробы №	$C_{орг}$ , %
1/2	< 0,1/ 21,5	5	38,9	8	45,7
3	27,5	6	39,5	9	51,7
4	30,6	7	43,3	10	54,6

Анализ полученных результатов с точки зрения содержания органического вещества позволяет сделать следующие выводы:

- во всех пробах ( $C_{орг}$  от 20 до 60 %) можно применять добавки кремния, но в разных навесках (от 0,5 до 1,5 г);
- добавку смеси (10 % порошкового графита и 10 % борной кислоты) можно использовать только при  $C_{орг}$  от 50 до 60 %;
- добавку СЧТ-1 можно применять при  $C_{орг}$  от 20 до 40 %, без вычета значения СЧТ-1;
- при  $C_{орг} < 20$  % можно применять любые из вышеперечисленных добавок.

Статистический анализ полученных результатов исследования газонов с разным содержанием  $C_{орг}$  по элементам выявил следующие результаты.

Для таких элементов, как Zn, Cu, Cd, Pb и Ni с вероятностью 0,95 условия проведения исследования существенно влияют на результат измерения содержания элементов в пробе, а для As – условия проведения исследования не влияют.

По второму источнику вариации (содержание органического вещества) по всем элементам с вероятностью 0,95 содержание органического вещества существенно влияет на результат измерения содержания элементов.

Для подтверждения метрологических характеристик метода ЛИЭС с усовершенствованной пробоподготовкой было проведено 3.606 экспериментов для сравнения с эталонными (ГОСТ Р ИСО 11095–2007).

На основании проведённых исследований был предложен алгоритм усовершенствованной пробоподготовки для анализа ТМ в городских почвах методом ЛИЭС (рис. 4). На основе предложенного алгоритма были исследованы реальные пробы почвы с разным содержанием  $C_{орг}$ , создана МВИ. Показаны перспективы развития (исследование аварийных проб почвы, а также проб после использования противогололёдных реагентов зимой и др.) и применения метода ЛИЭС с усовершенствованной пробоподготовкой.

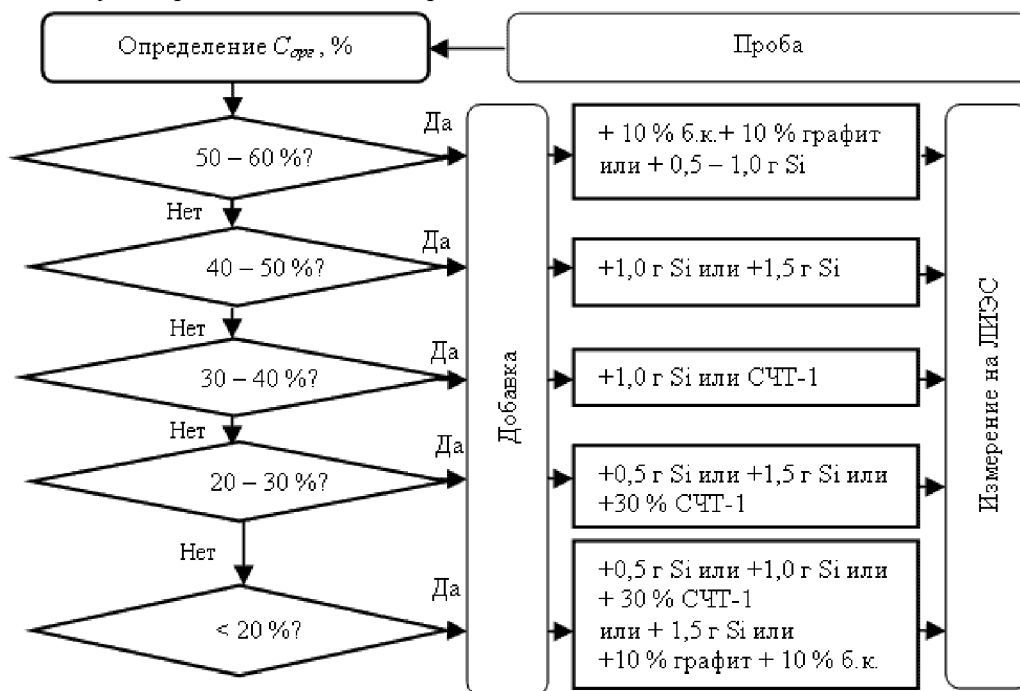


Рисунок 4 – Алгоритм усовершенствованной пробоподготовки

#### Выводы

1. Усовершенствована пробоподготовка при контроле содержания ТМ в городских почвах методом ЛИЭС на примере г. Москвы. На основе сравнения различных методов показано, что метод ЛИЭС позволяет проводить анализ ТМ в таблетированной почве с необходимым пределом допустимой погрешности и экономичностью.
2. Найден оптимальные аппаратные параметры для улучшения идентификации ТМ в городских почвах; определены и изучены функции влияния неинформативных параметров почвы на пробоподготовку при анализе ТМ методом ЛИЭС. Показано, что наибольшее воздействие на пробоподготовку оказывает содержание в почве органического вещества, и получена его взаимосвязь с результатами анализа для всей номенклатуры ТМ.
3. Разработана оптимальная рецептура проб почв (с учётом добавок угля, борной кислоты, кремния, ГСО (СЧТ-1)).
4. Разработан алгоритм и МВИ, что позволило увеличить количество определяемых ТМ в одной пробе, расширить диапазон измерений и уменьшить предел обнаружения.
5. Подтверждены метрологические характеристики результатов анализа ТМ в почвах методом ЛИЭС с усовершенствованной пробоподготовкой в сравнении с эталонными методами, показано соответствие характеристик результатов анализа ЛИЭС необходимым требованиям.
6. Усовершенствованная пробоподготовка метода ЛИЭС внедрена в ГУП «Государственный природоохранный центр» Департамента природопользования и охраны окружающей среды г. Москвы и в учебный процесс на кафедре МАСК.