

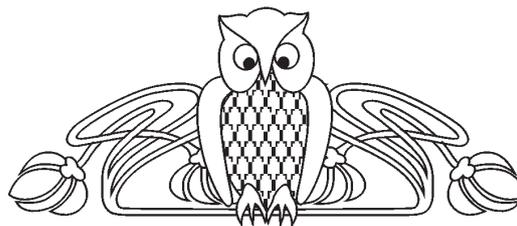


УДК 543

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВИНЦА В ПОЧВАХ г. САРАТОВА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Р. К. Чернова, Е. С. Погорелова, И. И. Паращенко, Н. В. Агеева

Саратовский государственный университет
E-mail: chernov-ia@yandex.ru, jewel89@mail.ru



Определено содержание свинца в поверхностных горизонтах вдоль пяти автомобильных трасс четырех районов г.Саратова (Октябрьский, Заводской, Ленинский, Кировский) методом рентгенофлуоресцентного анализа. Для калибровки рентгенофлуоресцентного анализатора на свинец был использован метод добавок.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, свинец, метод добавок.

The Lead Determination in Saratov Soil By XRF

R. K. Chernova, E. S. Pogorelova,
I. I. Parashenko, N. V. Ageeva

The lead content in the surface layers along five highways of four districts of Saratov (Oktyabr'skiy, Zavodskoy, Leninskiy, Kirovskiy) by X-ray fluorescence analysis was detected. The addition method was used for the calibration of X-ray fluorescence analyzer.

Key words: X-ray fluorescence analysis, lead, addition method.

Введение

Загрязнение окружающей природной среды является негативным побочным результатом хозяйственной деятельности человека. Загрязнение свинцом природной среды происходит преимущественно металлургическими предприятиями и транспортными средствами. Ежегодные техногенные выбросы составляют 400 000 т/год [1]. Свинец имеет не только техногенное, но и природное рассеяние в почвах. Природные запасы свинца составляют 100 млн т. Из этого естественного источника в окружающую среду ежегодно поступает 210 тыс. т металла в виде силикатной пыли, вулканических газов, морских аэрозолей, метеоритной пыли. Свинец адсорбируется, главным образом, поверхностью глинистых частиц, органическими соединениями, оксидами марганца, гидрооксидами железа, алюминия. Среди всех тяжелых металлов свинец менее подвижен, что подтверждается низким его содержанием в почвенном растворе. Для всех почв, включая и природные ландшафты, наблюдается аккумуляция свинца в верхнем гумусовом горизонте [2–5].

При проведении хозяйственной деятельности необходимо учитывать уже имеющееся

загрязнение почвы, природных вод свинцом и его влияние на здоровье человека [6, 7]. Свинец при определенном уровне накопления способен поражать систему кроветворения, нервную систему, печень, почки. Хронические отравления свинцом проявляются в виде слабости, малокровия, кишечных колик, нервных расстройств. Особенно опасны скрытые хронические отравления свинцом у детей, проявляющиеся в виде неврологических расстройств, нарушений психомоторики и децентрации внимания [8]. В связи с этим важное значение приобретает факт наличия информации об уровнях загрязнения почв.

Для решения таких задач одним из эффективных методов является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), который успешно применяется для количественного определения содержания большого числа элементов в различных типах горных пород, почвах, отложениях и растительных материалах [9–11]. Успешному применению метода РФА способствует хорошо разработанная теория, а также наличие автоматизированных аналитических систем на основе многоканальных и сканирующих спектрометров, оснащенных вычислительными комплексами. Существенным преимуществом метода является его экспрессность: анализ образца почвы занимает несколько минут [12].

В настоящей работе приведены результаты определения валового содержания свинца вдоль 5 наиболее загруженных трасс г. Саратова. Применен метод добавок для установления калибровочных зависимостей и расчета пользовательского фактора для свинца на рентгенофлуоресцентном анализаторе Innov-X серии X-5000.

Методы

Точечные пробы отбирали методом конверта с пробных площадок 1 м², следя за тем, чтобы каждая проба представляла собой часть почвы, типичной для исследуемых почвенных горизонтов. При этом из точек контролируемого элементарного участка (или каждой рабочей пробоотборной площадки) отбирали 5 образцов почв по методу «кон-



верта» с длиной стороны квадрата от 2 до 5–10 м. Из точек контролируемого элементарного участка (вдоль исследуемой автотрассы) брали 30 образцов почвы. Отбирали пробы гумусового горизонта с глубины около 5 см и поверхностного слоя (0–2.5 см). Из каждой точки отбирали около 0.2 кг почвы. Масса объединенной пробы составляла 1 кг. Из почвы удаляли инородные включения (корни растений, камни, стекло и т.п.), распределяли тонким слоем на бумаге, высушивали на рассеянном свете в хорошо вентилируемом помещении до воздушно-сухого состояния. Отобранные образцы почв механически измельчали, затем просеивали через сито диаметром 1 мм. Просушенную почву растирали в фарфоровой ступке и просеивали через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–0.2 мм. Для приготовления лабораторного образца почвы объемом 0.1 кг пробу сокращали методом квартования. Измельченные пробы хранили в бумажных конвертах [13, 14].

Введение навески соли свинца в пробу почвы по методу добавок проводилось следующим образом: навеску высушенной, протертой и просеянной почвы взвешивали на предметном стекле, помещали в фарфоровую ступку, добавляли навеску нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ и тщательно перетирали полученную смесь фарфоровым пестиком

в течение 5 мин. Навеска почвы с добавкой соли свинца должна составлять не менее 6 г, так как слой подготовленного материала в кювете должен быть не менее 15 мм. Следует обратить внимание на тщательность перетирания почвы с навеской соли, так как однородность образца сильно влияет на результаты анализа. Подготовленные образцы количественно переносили в стандартные кюветы с майларовской пленкой.

Исследования образцов почв проводились на рентгенофлуориметре Innov-X серии X-5000 с кремниевым дрейф-детектором: рентгеновский сигнал 200.000 имп./с; энергетическое разрешение 140–150 эВ; отношение сигнал/фон 6500:1. Рентгеновская трубка 10 Вт/ 50 кэВ. В режиме «ПОЧВА» диапазон пределов обнаружения от единиц ppm до 10 000 ppm [15].

Результаты и их обсуждение

Для внесения поправок на матричные эффекты нами была проведена калибровка рентгенофлуоресцентного анализатора Innov-X серии X-5000 на свинец методом добавок и калибровочного графика с целью установления пользовательского фактора. Добавка нитрата свинца в пробу почвы составляла 30–50 ppm от общей массы системы почва+навеска (табл. 1).

Таблица 1

Масса почвы и добавки соли свинца в образец почвы «Кировский район, грунтовый слой»

№ пробы	Масса почвы, г	Масса навески соли $Pb(NO_3)_2$, г	Процентное содержание Pb в добавке к почве, ppm
1	6,0462	0	0
2	6,0466	0,0004	41
3	6,0468	0,0006	62
4	6,0473	0,0011	114
5	6,0477	0,0015	155
6	6,0480	0,0018	186

Массовую долю свинца рассчитывали по следующей формуле:

$$w(Pb) = \frac{m_{\text{соли}} \cdot W_{Pb} \cdot W_{\text{осн. в-ва}}}{m_{\text{почва+навеска}}} 100\%$$

где $w(Pb)$ – массовая доля свинца в анализируемой почве, ppm; $m_{\text{соли}}$ – масса добавки нитрата свинца в почву, г; m_{Pb} – массовая доля свинца в соли $Pb(NO_3)_2$, доли; $m_{\text{осн. в-ва}}$ – содержание основного вещества в соли $Pb(NO_3)_2$, доли; $m_{\text{почва+навеска}}$ – масса системы почва+навеска, г.

Перед определением содержания свинца в пробах почвы прибор стандартизировали по стандартному образцу в виде монеты и проводили предварительный анализ стандартных образцов, входящих в комплект прибора [15]. Условия

анализа образцов почв на содержание свинца: 2 луча (первый и второй), время анализа 80 с (спектр свинца виден как основной на 1-м луче, и как дополнительный на 2-м луче). По разности содержания свинца в почвах с добавкой и без добавки находили добавленное содержание свинца в навеску почвы (табл. 2).

На рис. 1 представлен пример градуировочной зависимости для определения пользовательского фактора, т.е. для калибровки прибора на свинец, где по оси абсцисс откладывали концентрацию добавки соли нитрата свинца в пробу почвы, найденную рентгенофлуоресцентным методом (см. табл. 2), а по оси ординат – рассчитанную концентрацию добавки $Pb(NO_3)_2$ (см. табл. 1).



Таблица 2

**Анализ образцов почвы «Кировский район, грунтовый слой»
на рентгенофлуоресцентном анализаторе Innov X-5000;
условия анализа: 2 луча, время анализа 80 с ($n = 4, P = 0,95$)**

№ пробы	$\overline{C(Pb)}$ в пробе почвы, ppm	Найдено на РФА; ($C_1 - C_1$), ppm	Введено добавки, ppm	Погрешность, %
1	28±6	–	–	–
2	71±14	43	41	4,9
3	91±16	63	62	1,6
4	138±16	110	114	3,5
5	172±32	144	155	7,1
6	197±40	169	186	9,1

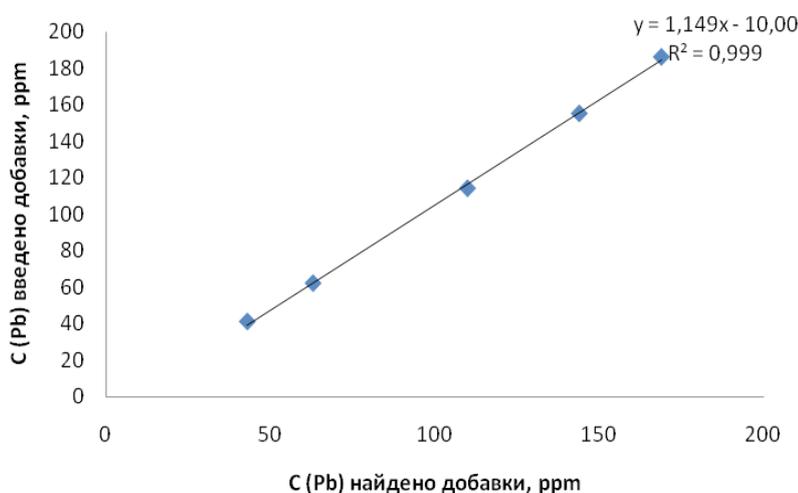


Рис. 1. Зависимость концентрации введенной добавки свинца от концентрации найденной добавки свинца в пробу почвы «Кировский район, грунтовый слой»

По тангенсу угла наклона градуировочного графика находили значения пользовательского фактора. По результатам серии экспериментов было получено среднее значение пользовательского фактора для свинца: $\overline{F} = 1,049 \pm 0,24$; относительная погрешность измерений составила 9,3%.

Правильность определения свинца контролировали методом «введено–найдено» (см. табл. 2). Погрешность определения свинца методом рентгенофлуоресцентного анализа составила не более 9,2%. Заявленная в инструкции по эксплуатации прибора Innov-X серии X-5000 погрешность составляет не более 20%.

Были проанализированы образцы придорожных участков почв с учетом пользовательского фактора для определения валового содержания свинца вдоль 5 наиболее загруженных трасс г. Саратова: проспекта 50 лет Октября (Ленинский район), Новоастраханского шоссе (Заводской район), улицы Танкистов (Кировский район), улицы Чернышевского (Заводской и Октябрьский райо-

ны), улицы Рабочая (Октябрьский и Фрунзенский районы). На всей протяженности исследуемых дорог выбраны по 15 мест, на которых был произведен отбор проб. В качестве примера на рис. 2 приведена карта отбора проб почв в Кировском районе. Всего составлено 5 карт. Результаты анализа образцов почв представлены в табл. 3 и на рис. 3.

В соответствии с Гигиеническими нормативами (ГН 2.1.7.2041-06) принятой в России предельно допустимой концентрацией (ПДК) свинца в почве населенных пунктов является 32 мг/кг [16]. По степени опасности в санитарно-эпидемиологическом отношении почвы населенных мест могут быть разделены на следующие категории по уровню загрязнения: чистая (от фона до ПДК), допустимая (от 1 до 2 ПДК), опасная (от 2 до 5 ПДК) и чрезвычайно опасная (>5 ПДК). Учитывая эти требования, на сделанных в ходе исследования картах районов г. Саратова, отмечались следующие уровни загрязнения почв: допустимый (80%) и опасный (20%).

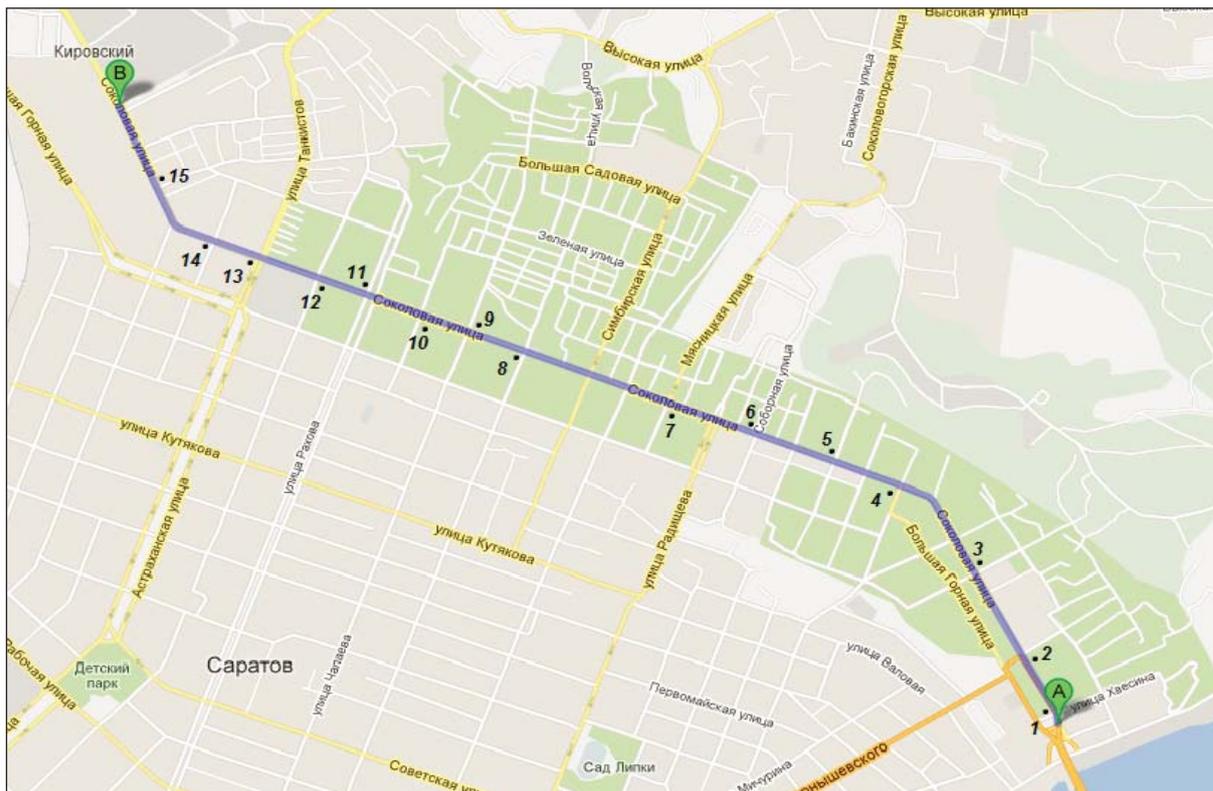


Рис. 2. Места отбора проб почв в Кировском районе г. Саратова

Таблица 3

Результаты определения свинца в придорожных участках почв г. Саратова методом рентгенофлуоресцентного анализа ($n = 4, P = 0.95$)

№	Район г. Саратова	Место отбора пробы	$\bar{C}_{Pb} \pm \Delta C$, мг/кг	S_r , %
1	Октябрьский	Ул. Рабочая / ул.Радищева	43±5 43±10*	12.4 23.1
2	Октябрьский	Ул. Рабочая / ул. М.Горького	32±6 42±10*	15.8 15.2
3	Заводской	Новоастраханское шоссе / ул. Маркина	42±7 45±14*	10.5 12.7
4	Заводской	Новоастраханское шоссе / ул. Крымская	46±7 45±10*	11.5 21.6
5	Ленинский	Трофимовский мост	106±16 155±29*	14.7 17.6
6	Ленинский	Проспект 50 лет Октября / ул. Международная	44±16 52±9*	23.1 13.4
7	Заводской	Ул. Чернышевская / ул. Верхняя	53±6 54±15*	9.4 18.3
8	Октябрьский	Ул. Чернышевская / ул. Новоузенская	48±12 42±2*	14.6 6.7
9	Кировский	Ул. Танкистов / ул. Магнитная	75±3 67±6*	8.9 19.3
10	Кировский	Ул. Танкистов / ул. Соколова	79±3 33±2*	7.1 11.3

Примечание. * – отбор пробы произведен с глубины почвенного покрова 5 см.

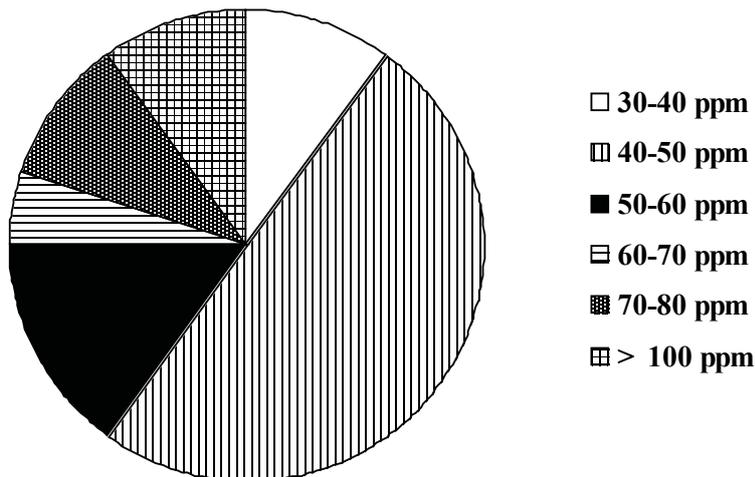


Рис. 3. Диаграмма содержания свинца в образцах почв придорожных участков г. Саратова

Известно, что наиболее опасные технологические выбросы от крупных промышленных источников загрязнения представлены преимущественно неорганическими металлсодержащими соединениями, которые накапливаются в верхних горизонтах почвы и включаются в природные и техногенные циклы миграции. Поэтому почвенный покров, а именно его верхние органогенные горизонты, служит индикатором техногенного загрязнения и представляет потенциальную экологическую опасность. При этом часто в почвах реализуются условия локальных полиметалльных загрязнений. Для их описания используется суммарный показатель загрязнения Z_c .

Суммарный показатель загрязнения – комплексный показатель, характеризующий степень загрязнения ассоциации элементов относительно фона, рассчитывается по формуле:

$$Z_c = \sum_{i=1}^n K_{C_i} - (n-1) = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_{\phi i}} - (n-1),$$

где K_{C_i} – коэффициенты техногенной концентрации больше 1 (или 1,5); C_i – концентрация элемента в пробе; $C_{\phi i}$ – фоновая концентрация элемента (для свинца 14,9 мг/кг); n – число элементов с $K_c > 1$ (или 1,5) [17].

Оценка опасности загрязнения почв комплексом элементов по показателю Z_c проводится по оценочной шкале, градации которой разработаны на основе изучения состояния здоровья населения, проживающего на территориях с различным уровнем загрязнения почв:

- $Z_c < 16$ – допустимая, наиболее низкий уровень заболеваемости детей и минимум функциональных отклонений;

- $16 < Z_c < 32$ – умеренно опасная, увеличение общего уровня заболеваемости;

- $32 < Z_c < 128$ – опасная, увеличение общего уровня заболеваемости, числа часто болеющих детей, детей с хроническими заболеваниями, нарушениями функционирования сердечно-сосудистой системы;

- $Z_c > 128$ – чрезвычайно опасная, увеличение заболеваемости детского населения, нарушение репродуктивной функции женщин (увеличение случаев токсикоза при беременности, преждевременных родов, мертворождаемости, гипотрофий новорожденных) [17].

Суммарный показатель загрязнения почв свинцом для г. Саратова составил $Z_c = 58$, что входит в опасный уровень.

Выводы

Проведена калибровка рентгенофлуоресцентного анализатора Innov-X серии X-5000 на свинец. Фактор пользователя составил $1,049 \pm 0,24$ (в инструкции на прибор заявлен $F = 1$), т.е. матрица придорожных участков почв не повлияла на результаты анализа.

Установлено, что содержание свинца в 80% почв придорожных участков г. Саратова относится к допустимому уровню, однако 20% составляют опасный уровень загрязнения, превышающий от 2 до 5 ПДК (Ленинский район – Трофимовский мост, Кировский район – пересечения ул. Танкистов с ул. Соколовой и ул. Магнитной). Опасный уровень загрязнения почв свинцом был подтвержден значением суммарного показателя загрязнения почв.

Список литературы

1. Минеев В. Г. Экологические проблемы агрохимии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. 264 с.



2. Овчаренко М. М. Тяжелые металлы в системе почва–растение–удобрение. М. : ЦИНАО, 1997. С. 15–19.
3. Зырин Н. Г. Нормирование содержания тяжелых металлов в системе – почва–растение–удобрение // Химия в сельском хозяйстве. 1985. № 5. С. 45–48.
4. Сердюкова А. В., Зырин Н. Г. Свинец в почвах и растениях техногенного ландшафта // Научные труды. Химия – микроэлементы в почвах и современные методы их изучения / Почвенный ин-т им. В. В. Докучаева. М., 1985. С. 16–20.
5. Воронаев В. Н., Старкина М. Б., Дубровина О. А. Содержание свинца в почвах локального агроэкологического мониторинга и его влияние на качество растениеводческой продукции // Вестн. Брянск. гос. сельскохозяйств. академии. 2009. Вып. 2. С. 1–5.
6. Колчанов Р. А., Колчанова Л. В., Габрук Н. Г. Сравнительный анализ выноса свинца из почвы растениями Белгородской области // Науч. ведомости Белгород. гос. ун-та. Сер. Естественные науки. 2008. Т. 7, № 7. С. 1–4.
7. Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л. : Агропромиздат, 1987. 158 с.
8. Ильиных И. А. Экология человека : курс лекций. Горно-Алтайск : РИО ГАГУ, 2005. 77 с.
9. Афонин В. П., Гуничева Т. Н., Пискунова Л. Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1984.
10. Ревенко А. Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1994.
11. Ревенко А. Г. Proc. 1-st Intern. School on Contemporary Physics. Applied Nuclear Physics (Ulaanbaatar, Mongolia. 2000). Ulaanbaatar : University Press, 2002. P. 5–54.
12. Ревенко А. Г., Худоногова Е. В. Рентгенофлуоресцентное определение содержания неосновных и следовых элементов в различных типах горных пород, почв и отложений с использованием спектрометра S4 Pioneer // Укр. хим. журн. 2005. Т. 71, № 9–10. С. 39–45.
13. Чернова Р. К., Козлова Л. М., Белолитцева Г. М. Экологический мониторинг почв. Пробоотбор. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2008. 69 с.
14. ОСТ 10-259-2000 Почвы. Рентгенофлуоресцентное определение валового содержания тяжелых металлов. М., 2010.
15. Инструкция по эксплуатации рентгенофлуоресцентного анализатора Innov-X серия X-5000. PN 101746 – Rev. 2. М., 2011. 96 с.
16. ГН 2.1.7.2041-06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве». М., 2010.
17. Ширкин Л. А. Рентгенофлуоресцентный анализ объектов окружающей среды. Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2009. 60 с.