

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ЗАСТОСУВАННЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ҐРУНТІ

П. А. Козуб^{1*}, С. О. Вамболь², С. М. Козуб³¹Харківський національний університет радіоелектроніки, Харків, Україна²Харківський національний технічний університет сільського господарства імені Петра Василенка, Харків, Україна³Харківський національний медичний університет, Харків, Україна

*E-mail для листування: pkozub@pkozub.com

Отримано: 25 Травня 2020; Прийнято: 29 Червня 2020

Цитувати як: Козуб, П.А., Вамболь, С.О., Козуб, С.М. (2020). Дослідження особливостей застосування рентгенофлуоресцентного аналізу для визначення важких металів у ґрунті. *Проблеми охорони праці в Україні*, 36(2), 15-20.

В умовах інтенсивного антропогенного впливу на екосистеми через потрапляння важких металів у довкілля захисні властивості екосистем значно зменшилися. Наразі пошук точних, простих й доступних способів визначення вмісту важких металів у ґрунті є актуальним завданням, оскільки скорочення часу для точного визначення вмісту цих токсичних елементів сприятиме швидкому застосуванню дієвих способів покращення стану ґрунтів. Метою цієї роботи є дослідження особливостей визначення важких металів у ґрунті рентгенофлуоресцентним (РФА) методом і розробка рекомендацій для проведення точного аналізу ґрунту на вміст важких металів. Як тестові забруднювачі були використані солі перехідних та постперехідних металів: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ZnSO_4 , SrCl_2 , PbCl_2 , CoCl_2 . Для визначення концентрацій елементів був використаний енергодисперсійний спектрометр «Спрут»-К (АО «Укррентген», Харків) із SDD-детектором X-123 фірми Amptek (США). Встановлено, що нижня концентрація більшості важких металів, яку потрібно визначити досягає 0,01 мг/л. Під час дослідження чутливості методу РФА результати були одержані у вигляді кількості імпульсів для кожного з досліджуваних металів. Встановлено, що навіть при більшій концентрації, кількість імпульсів значно менша при наявності скотчу зверху, що вказує на те, що він не є повністю прозорим, а зразки для аналізу бажано виготовляти відкритими до сенсору. До того ж встановлено, що кількість імпульсів для важких металів при термічній обробці ґрунту зменшується. Дослідження концентраційних залежностей показало, що залежність концентрації металу не є лінійною, але дуже добре може бути описана квадратичним двочленом для всіх досліджуваних металів. Оригінальність дослідження полягає у розробці рекомендацій до підготовки зразків для визначення важких металів у ґрунті. Практична цінність полягає у розробці рекомендацій з визначення важких металів у ґрунті методом РФА, які можуть бути успішно застосовані у реальних умовах.

Ключові слова: важкі метали; ґрунт; рентгенофлуоресцентний аналіз; чутливість методу.

STUDY OF THE USE FEATURES OF THE X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS FOR THE HEAVY METALS DETERMINATION IN SOIL

P. Kozub^{1*}, S. Vambol², S. Kozub³¹Kharkiv National University of Radio Electronics, Kharkiv, Ukraine²Kharkiv Petro Vasylenko National Technical University of Agriculture, Kharkiv, Ukraine

Kharkiv National Medical University, Kharkiv, Ukraine

*Corresponding email: pkozub@pkozub.com

Received: 25 May 2020; Accepted: 29 June 2020

Cite as: Kozub, P., Vambol, S., Kozub, S. (2020). Study of the use features of the X-ray fluorescence analysis for the heavy metals determination in soil. *Labour Protection Problems in Ukraine*, 36(2), 15-20.

Under conditions of intense anthropogenic impact on ecosystems, due to the ingress of heavy metals into the environment, the ecosystems' protective properties have significantly decreased. Now the search for accurate, simple and affordable methods for heavy metals determining in soil is an urgent task, since reducing the time to accurately determine the content of these toxic elements will facilitate the rapid application of effective methods to improve the soils' condition. The work purpose is to study the features of the heavy metals determination in soil by the X-ray fluorescence (XRF) method and to develop recommendations for conducting an accurate soil analysis for the heavy metals content. As test pollutants, salts of transition and post-transition metals were used: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ZnSO_4 , SrCl_2 , PbCl_2 , CoCl_2 . To determine the elements' concentrations, a Sprut-K energy dispersive spectrometer (Ukrrentgen JSC, Kharkov) with an X-123 SDD detector from Amptek (USA) was used. It was found that the lower concentration of most heavy metals, which must be determined, reaches 0.01 mg/L. During the XRD method' sensitivity study, the results as pulses' number for each of the studied metals were obtained. It was found that even at a higher concentration, the pulses number is much smaller in the presence of adhesive tape on top, which indicates that it is not completely transparent, and it is desirable to produce samples for analysis open to the sensor. In addition, it was found that the heavy metals' pulses number during heat treatment of the soil decreases. The concentration dependences' study showed that the dependence of the concentration of the metal is not linear, but can be very well described by the quadratic binomial for all the studied metals. The study originality lies in the development of recommendations for the samples preparation for the heavy metals determination in soil. The practical value lies in the development of recommendations for the determination of heavy metals in soil by the XRD method, which can be successfully applied in real conditions.

Keywords: heavy metals; soil; X-ray fluorescence analysis; method' sensitivity.

1. Постановка проблеми.

У зв'язку з антропогенним впливом на нашу планету відсотковий склад повітря, ґрунтів та вод змінюється. На цей час важкі метали вважаються одними з головних забруднювачів екосистеми [1–3]. В умовах інтенсивного

антропогенного впливу на екосистеми через потрапляння важких металів у довкілля захисні властивості екосистем значно зменшилися. Малі концентрації важких металів можуть зовсім не впливати на природні компоненти, але якщо концентрації важких металів перевищують допустимі

норми, то спостерігається токсичний ефект як для людства, так і для рослин й тварин [4, 5]. Важкі метали потрапляють у довкілля здебільшого у формі солей або оксидів і можуть зберігатися невизначену кількість років [6, 7]. Потрапляючи в організм, важкі метали накопичуються в основному в нирках і печінці, що призводить до серйозних порушень обміну речовин. З організму перестають виводитися токсини, розвивається низка важких захворювань. Особливо небезпечний свинець для дитячого організму, який має підвищену чутливість. Важкі метали можуть провокувати розвиток анемії, руйнування кісткової тканини, проблеми зі щитовидною залозою [8, 9].

Відомо близько сорока різних визначень терміна важкі метали, і неможливо вказати на одне з них, як найбільш вдале. Відповідно, список важких металів згідно з різними визначеннями включатиме різні елементи. Використовуваним критерієм може бути відносна атомна маса понад 50, і тоді до списку потрапляють всі метали, починаючи з ванадію, незалежно від щільності. Іншим часто використовуваним критерієм є щільність, тоді до списку потрапляють такі елементи як свинець, ртуть, мідь, кадмій, кобальт, а, наприклад, більш легке олово випадає зі списку. Існують класифікації, засновані і на інших значеннях граничної щільності (наприклад – щільність 5 г/см^3) або атомної ваги. Деякі класифікації роблять винятки для благородних і рідкісних металів, не відносячи їх до важких, деякі виключають некольорові метали (залізо, марганець) [6–9].

Для вирішення екологічних проблем ґрунтів локального й глобального масштабу є необхідним точний аналіз їхнього складу. Деякі аналізи ґрунтів потребують специфічного обладнання, значних часових затрат й складних розрахунків. Тому наразі пошук точних, простих й доступних способів визначення вмісту важких металів у ґрунті є актуальним завданням, оскільки скорочення часу для точного визначення вмісту цих токсичних елементів сприятиме швидкому застосуванню дієвих способів покращення стану ґрунтів, особливо сільськогосподарського призначення.

2. Аналіз останніх досліджень і публікацій.

Найбільш точним методом визначення важких металів у ґрунтах є атомно-емісійна спектроскопія [10, 11]. Метод має високу відтворюваність аналітичного сигналу, відсутність ефекту самопоглинання, градувальні графіки практично лінійні, що дає можливість визначити навіть незначний вміст елементів. При цьому можна визначити будь-які елементи. У той же час, існує необхідність перекладу твердих проб у розчин, і до того ж метод не є простим, а обладнання має високу вартість. Для постійного контролю сільськогосподарських ґрунтів з метою їх безпеки для вирощування продукції необхідно отримати точні значення кількості важких металів, однак немає необхідності у застосуванні високовитратних методів підвищеної точності.

Екстракційні методи вивчення металів у ґрунтах [12] домінують тривалий час. У цих методах використовують різні витяжки, а отримані результати, залежать від застосовуваної процедури екстракції. Цей метод відрізняється безперечною дешевизною і простотою, однак також має недоліки, які виражаються в невизначеності результатів, пов'язаних з низькою селективністю витяжок [13, 14].

Рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА) – один із сучасних спектроскопічних методів дослідження речовини з метою отримання її елементного складу,

тобто її елементного аналізу. За допомогою нього можуть бути знайдені різні елементи від берилію (Be) до урану (U), а при деяких удосконаленнях і більш легкі елементи [15, 16] Метод РФА заснований на зборі та подальшому аналізі спектра, що виникає при опроміненні досліджуваного матеріалу рентгеновським випромінюванням. При взаємодії з високоенергетичними фотонами атоми речовини переходять в збуджений стан, що проявляється у вигляді переходу електронів з нижніх орбіталей на більш високі енергетичні рівні аж до іонізації атома. У збудженому стані атом перебуває вкрай малий час, близько однієї мікросекунди, після чого повертається в спокійний (основний стан). При цьому електрони із зовнішніх оболонок заповнюють вакантні місця, що утворилися, а надлишок енергії або випускається у вигляді фотона, або енергія передається іншому електрону із зовнішніх оболонок. Далі відповідно по енергії і кількості квантів, роблять висновок про будову речовини. Після потрапляння на детектор фотон перетворюється на імпульс напруги, який в свою чергу підраховується лічильною електронікою і нарешті передається на комп'ютер [18].

Останніми роками з'явилося програмне забезпечення для рентгенофлуоресцентного аналізу складу, засноване на методі фундаментальних параметрів. Суть методу полягає у вирішенні системи диференціальних рівнянь, що зв'язують між собою інтенсивність рентгеновського випромінювання на певній довжині хвилі з концентрацією елемента в пробі. Цей метод підходить для контролю якості зразків із заздалегідь відомим складом, оскільки потрібен еталон з аналогічним складом для калібрування аналізатора. Однак еталон є не завжди, а моніторинг ґрунту необхідний.

Тому метою цієї роботи є дослідження особливостей визначення важких металів у ґрунті рентгенофлуоресцентним методом і розробка рекомендацій для проведення точного аналізу ґрунту на вміст важких металів.

3. Постановка завдання та його вирішення.

Завданнями цієї роботи є:

- дослідження можливостей використання рентгенофлуоресцентного методу для якісного й кількісного аналізу важких металів у твердих і рідких зразках;
- дослідження особливостей підготовки зразків;
- визначення залежностей та кількісних значень їх коефіцієнтів для застосування рентгенофлуоресцентного методу;
- практична перевірка методу й розробка рекомендацій для його застосування в реальних умовах.

3.1. Матеріали й методи.

Робота була поділена на дві частини – дослідження принципового використання методу РФА на практиці, та вивчення кількісних залежностей для металів-забруднювачів.

Як опірний зразок було обрано ґрунт, взятий на віддаленні від автомобільних шляхів, що дозволило зменшити концентрацію металів-забруднювачів.

Як тестові забруднювачі були використані солі перехідних та постперехідних металів з кваліфікацією хімічно чистий: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ZnSO_4 , SrCl_2 , PbCl_2 , CoCl_2 .

Для визначення концентрацій елементів був використаний енергодисперсійний спектрометр «Спрут»-К (АО «Укрентген», Харків) з SDD-детектором X-123 фірми Amptek (США).

3.2. Результати й обговорення.

Вимоги до методики аналізу. Завдяки своїй простоті та доступності метод РФА є дуже перспективним для прове-

дення напівкількісного аналізу ґрунтів та води на наявність та кількість важких металів. Але у той же час, він ще мало досліджений для використання з цією метою [17–19].

Оскільки цей визначає кількість елементів за рахунок відбиття електромагнітних променів, то виникають питання до його чутливості, впливу домішок, взаємного впливу елементів (наприклад, через екранування), дисперсності матеріалу, його шару тощо.

Виходячи з конструктивних особливостей приладу, було визначено, що зразки повинні мати пласку поверхню з розмірами приблизно 1...2 см². Товщина шару більше ніж 0,3 мм повинна бути достатньою. Елементи з масою до 40, не визначаються приладом, тому можуть використовуватись в якості носія.

Первинною інформацією у цьому методі аналізу є кількість імпульсів від датчика, які приходять від поверхні. Ці імпульси утворюють спектр, який виглядає як піки, висота та ширина яких визначається тим або іншим елементом.

Для монолітних зразків або зразків з відомим складом речовин, програма сама може розрахувати невидимі елементи (з масою до 40), але насправді реальним (теоретично обґрунтованим) показником є кількість імпульсів для кожного з таких піків, яка визначається кількістю атомів відповідного типу на поверхні зразку.

Причому чим більше час визначення імпульсів, тим більше їх кількість і таким чином, тим більша чутливість методу. Але у той же час, немає відомостей про прозорість таких речовин для приладу. Залежно від

цього їх можна використовувати як підложку, як прозорий наповнювач, або як покривний матеріал.

Ще одним питанням є ступінь дисперсності матеріалу та його розподіл на носії, оскільки відомо, що для точного визначення концентрацій елементів методом РФА намагаються використовувати монолітні зразки.

Крім того, літературні джерела не дають відомостей щодо впливу рівномірності розподілу речовини на поверхні. Це може бути або пляма з великою концентрацією, або рівномірно розподілений шар. З іншого боку, зразки ґрунту, рослинного або тваринного матеріалу також мають свої особливості.

Так, нижня концентрація більшості важких металів яку потрібно визначити, досягає 0,01 мг/л, а для деяких металів (наприклад, ртуть) і менше. Тому це потребує особливих прийомів щодо підготовки зразків для аналізу і визначення нижньої межі чутливості приладу.

Крім того, при наявності декількох металів одночасно можливо їх взаємне екранування, що може впливати на результати аналізів. Нарешті залежність інтенсивності відбитого випромінювання може бути не лінійною для різних елементів, що також повинно бути досліджено.

Дослідження чутливості методу. Першими дослідженнями запропонованого методу стали дослідження його чутливості. Для цього, було зроблено зразки з визначеною кількістю сполук заліза, нікелю та міді. Як носій був використаний пергаментний папір, проте для одного зі зразків як носій був використаний скотч. Час опромінення був максимальним (15 хв.), результати одержані у вигляді кількості імпульсів для кожного з елементів (таблиця 1).

Таблиця 1 – Розподіл факторів небезпек за рівнями їх впливу

Носій	Маса металу, мг			Кількість імпульсів, N		
	Fe	Ni	Cu	Fe	Ni	Cu
пергамент	0,067	0,191	0,139	455	1678	1347
скотч	0,132	0,376	0,274	187	792	719

Як видно з таблиці, навіть при більшій концентрації, кількість імпульсів значно менша за наявності скотчу зверху, що вказує на те, що він не є повністю прозорим, а зразки для аналізу бажано виготовляти у відкритому до сенсору вигляді.

Крім того, з тієї ж таблиці видно, що для визначення елемента при мінімальній кількості імпульсів – 10, мінімальна кількість металів на поверхні, яка може бути визначена, буде становити від 0,001 до 0,007 мг, що достатньо для визначення їх концентрації у 1 л води навіть без попередньої їх обробки.

Тому для подальших дослідів було обрано найбільш простий метод підготовки зразків – нанесення подрібненого ґрунту на клейку поверхню скотчу. В цьому випадку частинки ґрунту утворюють рівномірний шар, маса та площа якого можуть бути легко виміряні.

Для нашого випадку було обрано зразки з площею 3,2 см² (18 × 18 мм), на якому в середньому утримувалось 30 – 50 мг частинок ґрунту.

Вплив термічної обробки ґрунту на результати аналізу. Згідно з попередньо отриманими результатами, в

такій масі зразка методом РФА можна визначити концентрацію металу у твердій фазі від 0,01 до 0,1 % мас (від 1 до 0,1 мг/кг) в залежності від елемента. Що дає можливість проводити аналіз на важкі метали при їх значній кількості навіть без попередньої обробки.

Для перевірки можливості визначення великих концентрацій важких металів у ґрунті (експрес метод) було проведено заміри концентрації елементів у реальному ґрунті.

Обидві фракції піддали термічній обробці для повного видалення органічних залишків, які теоретично можуть впливати на результати аналізу, подібно до шару скотчу на попередніх зразках.

Для цього зразки висушували, подрібнювали до частинок розміром не більше 2 мм та розподіляли на фракції. Кожну з фракцій обпалювали протягом двох годин при температурі 700 °С для повного видалення органічних сполук і переведення сполук важких металів до неорганічної форми. Методом РФА аналізували склад зразка до термічної обробки й після неї (таблиця 2).

Таблиця 2 – Результати термічної обробки зразків ґрунту, кількість імпульсів

Наявність термічної обробки зразків ґрунту	Fe	Zn	Zr	Mn	Sr
До обробки	730	60	78	14	43
Після обробки	620	46	50	5	34

У результаті цих дослідів було встановлено, що кількість імпульсів для важких металів при термічній обробці зменшується. Цей факт може бути пояснений утворенням летких хлоридів, а також можливо за рахунок утворення неорганічних сполук, які екранують атоми важких металів. Цей факт повинен бути досліджений у подальшій роботі та врахований для подальшого використання цього методу аналізу.

Визначення можливої похибки аналізу. Для визначення похибки визначення кількості металів у зразках було зроблено ще декілька аналізів зразків з однаковим складом (таблиця 3).

Це дозволило встановити, що середня відносна похибка становить приблизно 6...10%. Ця похибка достатня для експрес аналізу, але вона може бути знижена за рахунок більш акуратної підготовки зразків.

Крім того, для зменшення похибки можливо введення до зразка сполуки одного з металів, який точно не є присутній у пробі, але може використовуватися як еталон для розрахунків концентрації інших елементів.

Визначення концентраційних залежностей. Для визначення залежностей та їх коефіцієнтів, які пов'язують інтенсивність імпульсів у спектрі з їх дійсною концентрацією, було створено розчин із сумішшю солей металів, який було додано до висушеного та подрібненого ґрунту у різних кількостях.

Як сполуки використовувались солі заліза, нікелю, стронцію, свинцю, міді та цинку, які додавались до дистильованої води у рівній кількості – 5 г. Отриманий розчин додавався до висушеного ґрунту, який потім знов висушувався і аналізувався.

Кількість металів у зразку вираховувалась згідно з формулою (1) за масою матеріалу, який залишився на поверхні скотчу та кількості доданого розчину до ґрунту (таблиця 4).

$$m_{Me} = a \cdot N + b \cdot N^2, \quad (1)$$

де m_{Me} – маса металу у зразку, мг; N – кількість імпульсів певного елемента, од.; a, b – коефіцієнти (таблиця 5).

Таблиця 3 – Результати аналізу зразків до та після термічної обробки, кількість імпульсів

Fe		Zn		Zr		Mn		Sr	
До обробки	Після обробки	До обробки	Після обробки	До обробки	Після обробки	До обробки	Після обробки	До обробки	Після обробки
730	620	60	46	78	50	15	5	43	34
618	580	65	50	69	44	12	5	49	28
725	612	50	45	90	39	14	6	54	30
650	495	60	48	82	50	10	5	47	30
Середня відносна варіація значень, ±%									
3,434	7,087	7,447	3,704	7,837	9,29	13,73	7,143	6,736	5,738

Таблиця 4 – Результати замірів кількості імпульсів для важких металів для різної маси їх у зразку

Fe		Ni		Cu		Zn		Sr		Pb		Co	
m, мг	N, од.	m, мг	N, од.	m, мг	N, од.	m, мг	N, од.	m, мг	N, од.	m, мг	N, од.	m, мг	N, од.
0,133	590	0,023	20	0,016	77	0,027	106	0,025	47	0,038	52	0,016	8
0,172	690	0,092	134	0,066	234	0,11	412	0,101	399	0,152	186	0,066	32
0,228	806	0,192	312,5	0,137	438,9	0,23	900,9	0,21	980,2	0,316	420,7	0,138	99,6
0,326	973	0,366	645	0,261	870	0,439	1820	0,4	1920	0,603	810	0,263	208
0,535	1283	0,737	1450	0,525	1930	0,882	3730	0,806	3920	1,214	1615	0,529	470
0,825	1653	1,252	2778	0,892	3670	1,5	6819	1,37	7757	2,064	2770	0,9	998

Таблиця 5 – Значення коефіцієнтів рівняння

Коефіцієнти	Fe	Ni	Cu	Zn	Sr	Pb	Co
$a \cdot 10^{-3}$	0,082	0,590	0,309	0,255	0,229	0,756	1,354
$b \cdot 10^{-6}$	0,255	-0,050	-0,018	-0,005	-0,007	-0,004	-0,454

Як видно з графіків (рисунок 1), залежність концентрації металу не є лінійною, але дуже добре може бути описаною квадратичним двочленом для всіх досліджуваних металів.

Таким чином отримані дані дозволяють створити просту й ефективну методику виявлення важких металів у ґрунті та воді з відносною похибкою до 10%.

Методика використання РФА для аналізу важких металів. Базуючись на одержаних результатах, можна надати рекомендації з визначення важких металів у ґрунті методом РФА. Для проведення аналізу ґрунту при відносно великій кількості металів у ньому необхідно виконати наступні дії:

- висушити ґрунт й подрібнити його до розміру частинок менших ніж 0,1 мм;
- відрізати шматочок скотчу розміром 1,8 × 1,8 мм, зважити його;
- нанести ґрунт на клейку сторону скотчу (притисканням) і зважити масу скотчу із зразком для отримання маси зразка;
- кількість імпульсів спектрометра за 15 хвилин для кожного з елементів;
- за допомогою формули (1) й таблиці 5 розрахувати масу відповідного металу у зразку. За масою зразка та металу розрахувати концентрацію відповідного металу.

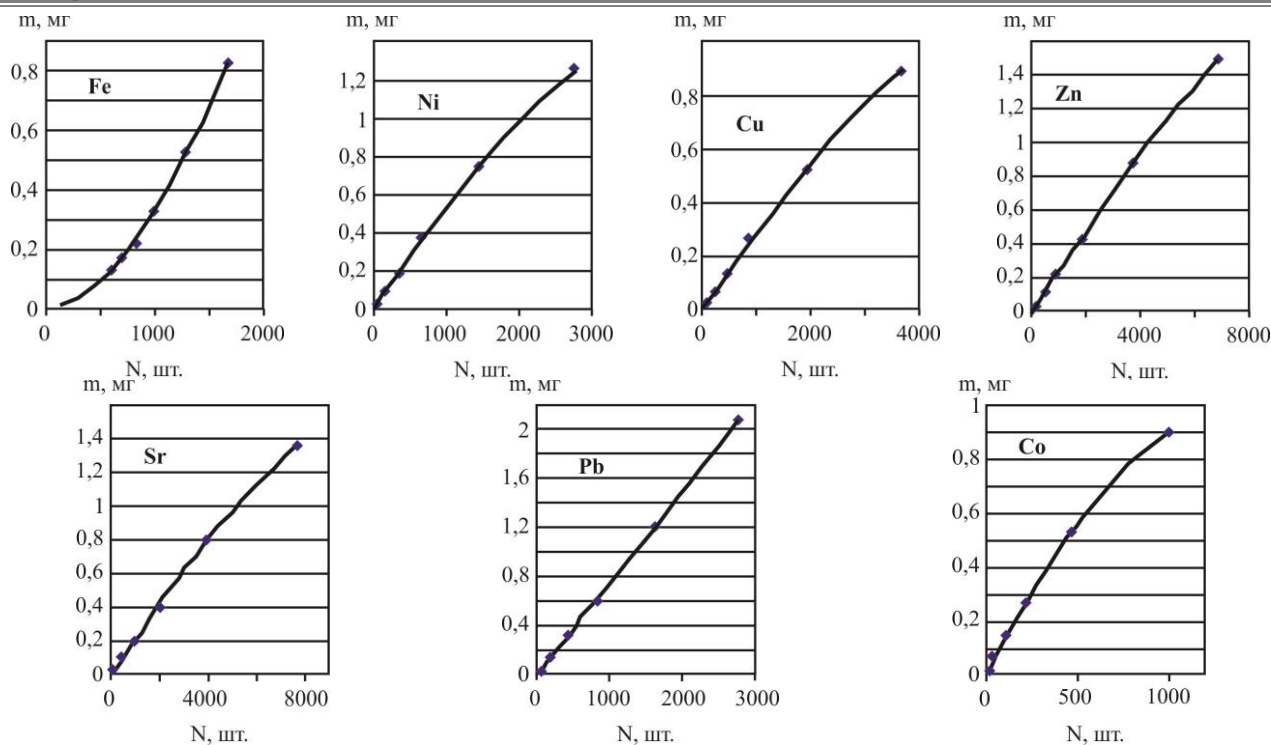


Рисунок 1 – Залежності концентрації металів від кількості імпульсів

Висновки і перспективи подальших досліджень.

У роботі проведено аналіз властивостей важких металів та методів їх визначення у доквіллі. За результатами дослідження можна зробити такі висновки:

1. Проаналізовано різні аналітичні методи аналізу важких металів та запропоновано використання рентгенофлуоресцентного методу аналізу (РФА).
2. Проаналізовано технологічні вимоги для використання методу РФА і підготовки зразків для визначення важких металів.
3. Проведено експериментальні дослідження підтвердження можливості використання запропонованої методики на практиці.

4. Розраховано градувальні коефіцієнти для найбільш важливих важких металів.

5. Запропоновано методику виконання аналізів ґрунтів, яка може бути використана у реальних умовах.

Висловлення вдячності.

Автори вдячні адміністрації університетів, які вони представляють, за надання можливості проведення дослідження.

Конфлікт інтересів.

У жодного з авторів немає потенційних конфліктів інтересів, пов'язаних з цим дослідженням.

ЛІТЕРАТУРА

1. Khan, N.A., Ahmed, S., Vambol, S., Vambol, V., Farooqi, I.H. (2019). Field hospital wastewater treatment scenario. *Ecological Questions*, 30(3), 57–69.
2. Vambol, V.V., Shmandij, V.M., Vambol, S.O., Kondratenko, O.M. (2015). The systematic approach to solving the problem of management of ecological safety during process of biowaste products utilization. *Екологічна безпека*, (1), 7–11.
3. Ziarati, P., Mostafidi, M., Arabian, S., Vambol, S., Vambol, V., Kozub, S., Kozub, P. (2019). Experimental and theoretical background for the wastewater treatment technology development by tea waste.
4. Vambol, S., Vambol, V., Sundararajan, M., Ansari, I. (2019). The nature and detection of unauthorized waste dump sites using remote sensing. *Ecological Questions*, 30(3), 43–55.
5. Bhattacharya, S. (2017). Medicinal plants and natural products in amelioration of arsenic toxicity: a short review. *Pharmaceutical Biology*, 55(1), 349–354. DOI: 10.1080/13880209.2016.1235207.
6. Алексеев, Ю.В. (1987). Тяжелые металлы в почвах и растениях. *Агропромиздат. Ленингр. отделение*, 142 с.
7. Виноградов, А.П. (1957). Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. *АН СССР*, 237 с.
8. Параняк, Р.П., Васильцева, Л., Макух, Х.І. (2007). Шляхи надходження важких металів в доквілля та їх вплив на живі організми. *Біологія тварин*, 9(1–2), 83–89.
9. Линник, П.Н. (1999). Тяжелые металлы в поверхностных водах Украины: содержание и формы миграции. *Гидробиологический журнал*, 35(1), 22–42.
10. Bettinelli, M., Beone, G. M., Spezia, S., & Baffi, C. (2000). Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. *Analytica Chimica Acta*, 424(2), 289–296. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)01123-5.
11. Ziarati, P., Vambol, V., Vambol, S. (2020). Use of inductively coupled plasma optical emission spectrometry detection in determination of arsenic bioaccumulation in *Trifolium pratense* L. from contaminated soil. *Ecological Questions*, 31(1), 15–22. doi.org/10.12775/EQ.2020.003.
12. Rauret, G. (1998). Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46(3), 449–455. DOI: 10.1016/S0039-9140(97)00406-2.
13. Ладонин, Д.В. (2002). Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения. *Почвоведение*, 6, 682–692.
14. Водяницкий, Ю.Н. (2006). Методы последовательной экстракции тяжелых металлов из почв-новые подходы и минералогический контроль (аналитический обзор). *Почвоведение*, 10, 1190–1199.

15. Mikhailov, I.F., Baturin, A.A., Mikhailov, A.I., Borisova, S.S. (2012). Increasing the sensitivity of X-ray fluorescent scheme with secondary radiator using the initial spectrum filtration. *Functional Materials*, 19(1), 126–129.
16. Mikhailov, I.F., Baturin, A.A., Mikhailov, A.I., Fomina, L.P. (2016). Perspectives of development of X-ray analysis for material composition. *Functional materials*, 23(1), 5–14. DOI: 10.15407/FM23.01.005.
17. Блохин, М.А. (1959). Методы рентгено-спектральных исследований. *Гос. изд-во физико-математической лит-ры*, 386 с.
18. Зырина, Н.Г., Малахова, С.Г. (1981). Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами. М.: *Гидрометеиздат*, 187 с.
19. Пуховский, А.В. (2003). Многоэлементные экстрагенты и методы в агрохимическом обследовании: концепции, принципы и перспективы, 104 с. ISBN 5-9238-0032-2.

REFERENCES

1. Khan, N.A., Ahmed, S., Vambol, S., Vambol, V., Farooqi, I.H. (2019). Field hospital wastewater treatment scenario. *Ecological Questions*, 30(3), 57–69.
2. Vambol, V.V., Shmandij, V.M., Vambol, S.O., Kondratenko, O.M. (2015). The systematic approach to solving the problem of management of ecological safety during process of biowaste products utilization. *Екологічна безпека*, (1), 7–11.
3. Ziarati, P., Mostafidi, M., Arabian, S., Vambol, S., Vambol, V., Kozub, S., Kozub, P. (2019). Experimental and theoretical background for the wastewater treatment technology development by tea waste.
4. Vambol, S., Vambol, V., Sundararajan, M., Ansari, I. (2019). The nature and detection of unauthorized waste dump sites using remote sensing. *Ecological Questions*, 30(3), 43–55.
5. Bhattacharya, S. (2017). Medicinal plants and natural products in amelioration of arsenic toxicity: a short review. *Pharmaceutical Biology*, 55(1), 349–354. DOI: 10.1080/13880209.2016.1235207.
6. Alekseyev, YU.V. (1987). Tyazhelye metally v pochvakh i rasteniyakh. *Agropromizdat. Leningr. otdeleniyeniye*, 142 s.
7. Vinogradov, A.P. (1957). Geokhimiya redkikh i rasseyannykh elementov v pochvakh. *AN SSSR*, 237 s.
8. Paranyak, R.P., Vasil'tseva, L., Makukh, KH.I. (2007). Shlyakhi nadkhodzhennya vazhkikh metal'v v dovkillya ta ikh vpliv na zhiviy organizmi. *Biologiya tvarin*, 9(1–2), 83–89.
9. Linnik, P.N. (1999). Tyazhelye metally v poverkhnostnykh vodakh Ukrainy: sodержaniye i formy migratsii. *Gidrobiologicheskij zhurnal*, 35(1), 22–42.
10. Bettinelli, M., Beone, G. M., Spezia, S., & Baffi, C. (2000). Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. *Analytica Chimica Acta*, 424(2), 289–296. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)01123-5.
11. Ziarati, P., Vambol, V., Vambol, S. (2020). Use of inductively coupled plasma optical emission spectrometry detection in determination of arsenic bioaccumulation in *Trifolium pratense* L. from contaminated soil. *Ecological Questions*, 31(1), 15–22. doi.org/10.12775/EQ.2020.003.
12. Rauret, G. (1998). Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46(3), 449–455. DOI: 10.1016/S0039-9140(97)00406-2.
13. Ladonin, D.V. (2002). Soyedineniya tyazhelykh metallov v pochvakh – problemy i metody izucheniya. *Pochvovedeniye*, 6, 682–692.
14. Vodyanitskiy, YU.N. (2006). Metody posledovatel'noy ekstraktsii tyazhelykh metallov iz pochv-novyye podkhody i mineralogicheskij kontrol' (analiticheskij obzor). *Pochvovedeniye*, 10, 1190–1199.
15. Mikhailov, I.F., Baturin, A.A., Mikhailov, A.I., Borisova, S.S. (2012). Increasing the sensitivity of X-ray fluorescent scheme with secondary radiator using the initial spectrum filtration. *Functional Materials*, 19(1), 126–129.
16. Mikhailov, I.F., Baturin, A.A., Mikhailov, A.I., Fomina, L.P. (2016). Perspectives of development of X-ray analysis for material composition. *Functional materials*, 23(1), 5–14. DOI: 10.15407/FM23.01.005.
17. Blokhin, M.A. (1959). Metody rentgeno-spektral'nykh issledovaniy. *Гос. изд-во физико-математической лит-ры*, 386 с.
18. Zyryna, N.G., Malakhova, S.G. (1981). Metodicheskiye rekomendatsii po provedeniyu polevykh i laboratornykh issledovaniy pochv i rasteniy pri kontrole zagryazneniya okruzhayushchey sredy metallami. М.: *Gidrometeizdat*, 187 s.
19. Pukhovskiy, A.V. (2003). Mnogoelementnyye ekstragenty i metody v agrokhimicheskom obsledovanii: kontseptsii, printsipy i perspektivy, 104 s. ISBN 5-9238-0032-2.

П. А. Козуб, С. А. Вамболь, С. М. Козуб

ІССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕ

В условиях интенсивного антропогенного воздействия на экосистемы из-за попадания тяжелых металлов в окружающую среду защитные свойства экосистем значительно уменьшились. Сейчас поиск точных, простых и доступных способов определения содержания тяжелых металлов в почве является актуальной задачей, поскольку сокращение времени для точного определения содержания этих токсичных элементов будет способствовать быстрому применению действенных способов улучшения состояния почв. Целью настоящей работы является исследование особенностей определения тяжелых металлов в почве рентгенофлуоресцентным (РФА) методом и разработка рекомендаций для проведения точного анализа почвы на содержание тяжелых металлов. Как тестовые загрязнители были использованы соли переходных и постпереходных металлов: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ZnSO_4 , SrCl_2 , PbCl_2 , CoCl_2 . Для определения концентраций элементов был использован энергодисперсионный спектрометр «Спрут»-К (АО «Укррентген», Харьков) с SDD-детектором X-123 фирмы Amptek (США). Установлено, что нижняя концентрация большинства тяжелых металлов, которую нужно определить, достигает 0,01 мг/л. Во время исследования чувствительности метода РФА результаты были получены в виде количества импульсов для каждого из исследуемых металлов. Установлено, что даже при большей концентрации, количество импульсов значительно меньше при наличии скотча сверху, что указывает на то, что он не является полностью прозрачным, а образцы для анализа желательно изготавливать открытыми к сенсору. К тому же установлено, что количество импульсов для тяжелых металлов при термической обработке почвы уменьшается. Исследования зависимостей концентраций показало, что зависимость концентрации металла не является линейной, но очень хорошо может быть описана квадратичным двучленом для всех исследуемых металлов. Оригинальность исследования заключается в разработке рекомендаций к подготовке образцов для определения тяжелых металлов в почве. Практическая ценность заключается в разработке рекомендаций по определению тяжелых металлов в почве методом РФА, которые могут быть успешно применены в реальных условиях.

Ключевые слова: тяжелые металлы; почва; рентгенофлуоресцентный анализ; чувствительность метода.