

АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА В МОРСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ

В. Н. Шаляпин¹, С. И. Тютюнников, В. А. Артюх

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Предложен метод анализа атомного состава загрязняющих веществ в морских отложениях с помощью спектрометра на основе нитевидного ВЧ-разряда. Содержание углерода в образцах донных отложений средиземноморского региона Хорватии находится на уровне 1%. Точность измерений $\pm 0,15\%$.

A method for analyzing the atomic composition of pollutants in marine sediments using a spectrometer based on a filament RF discharge is proposed. The carbon content in the sediment samples of the Mediterranean region of Croatia is at the level of 1%. Measurement accuracy is $\pm 0.15\%$.

PACS: 52.80Pi; 552.50Qt

Загрязняющие вещества, такие как питательные составы, углеводороды, пестициды, тяжелые металлы и другие токсичные элементы, накапливаются в отложениях и могут быть использованы для оценки нынешнего воздействия загрязнения, сбора данных о прошлых событиях загрязнения и восстановления исторических данных о сбросах загрязняющих веществ. Длительное воздействие низких концентраций загрязняющих веществ, которые иногда трудно измерить и оценить, может существенно повлиять на здоровье морских экосистем. Напротив, отложения могут быть легко собраны, и из-за накопленной концентрации загрязняющих веществ их легче анализировать, что позволяет оценить изменения в окружающей среде.

Черное и Адриатическое моря являются полузамкнутыми, представляющими собой идеальные, сопоставимые системы для оценки тенденций загрязнения отложений, связанных с урбанизацией и изменениями климата, поскольку консервативная ионная химия двух морей относительно инвариантна из года в год. Прибрежные зоны все больше страдают от притока из крупных дренажных бассейнов, муниципальных и городских сточных вод, диффузных сельскохозяйственных сбросов и прямых сбросов из многочисленных прибрежных гаваней и промышленных зон, содержащих загрязняющие вещества. Отложения обеспечивают исторический учет нагрузки загрязняющих веществ, колебаний температуры моря и первичного биопроизводства, что позволяет оценить тенденции в антропогенной деятельности, связанной со сбросами загрязняющих веществ, и потенциал отложений для поглощения углерода.

¹E-mail: shal@jinr.ru

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В эксперименте использовались два образца донных отложений (Средиземное море, Хорватия) массой по 65 г с глубины 22–23 см (образец X1) и 23–24 см (образец X2). Была разработана методика пробоподготовки. В качестве матрицы использовался клей «Жидкое стекло ГОСТ 13078-81». В форму из пленки лавсана толщиной 100 мкм засыпалась проба образца весом 200 мг и порошок аморфного бора В (внутренний стандарт [3]) весом 30 мг. Затем добавлялся клей, все тщательно перемешивалось и высушивалось при температуре 70 °С в течение 1 ч. Диаметр мишени — 10 мм, толщина — 2 мм.

Анализ проводился с помощью спектрометра на основе нитевидного ВЧ-разряда [2]. На рис. 1 представлены схематическое изображение эксперимента и фото установки. Излучение лазера 1 (Cobolt 0,6 Торр, 1064 нм, 100 мкДж, 41 кВт, 2,2 нс, 100 Гц) фокусировалось кварцевой линзой 2 (фокусное расстояние $f = 50$ мм) на пробу в камере образцов 3. Для сканирования по поверхности образца линза 2 перемещалась с помощью линейных трансляторов *Torlabs* сначала по вертикали со скоростью 1 мм/с в диапазоне 0–7,5 мм. Испаренный материал подхватывался потоком аргона

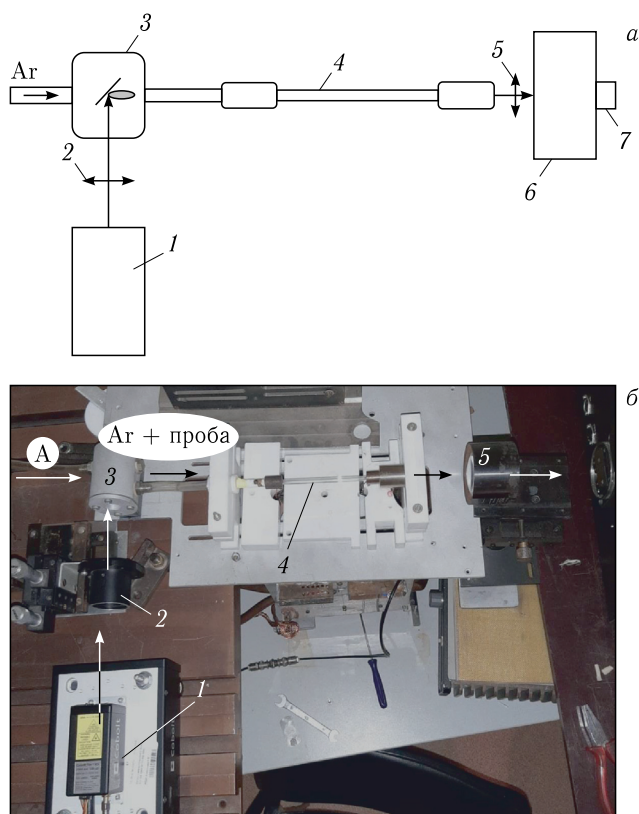


Рис. 1. Схема (а) и фото (б) установки: 1 — лазер; 2 — линза; 3 — камера образцов; 4 — горелка; 5 — конденсор; 6 — спектрометр; 7 — детектор

и подавался в горелку ВЧ-разряда (4). Излучение плазмы разряда фокусировалось конденсором 5 (фокусное расстояние $f = 100$ мм) на входную щель спектрометра 6 (MS 520i Sol Instruments) и измерялось детектором 7 (HS 104-2048-BI-N). Детектор включался одновременно с транслятором. Время экспозиции одного спектра 500 мс, число спектров за одно сканирование по вертикали — 15. Проводилась процедура усреднения спектров программой спектрометра. Затем происходил возврат линзы 2 в исходное положение по вертикали, перемещение ее по горизонтали на 0,1 мм и процедура повторялась.

На рис. 2 приведен усредненный спектр излучения плазмы ВЧ-разряда в районе длин волн 250 нм: С — линия углерода $\lambda = 247,8$ нм; В — дуплет бора $\lambda = 249,8$ нм; Si — группа линий кремния 250–252 нм.

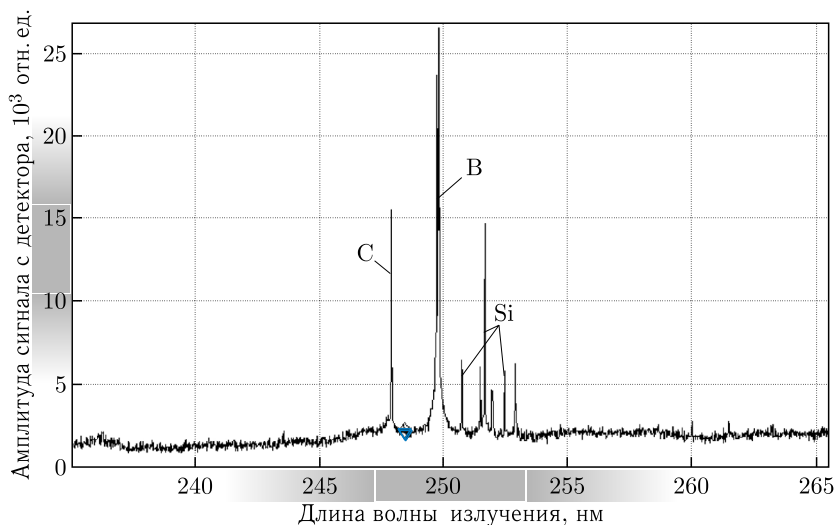


Рис. 2. Спектр излучения

После определения амплитуды пика исследуемого элемента в образце изготавливалась мишень с добавкой углерода в виде сажи (концентрация углерода $C = 99,5\%$), и процедура повторялась.

Обозначим первоначальную концентрацию исследуемого элемента в пробе C_X , амплитуду сигнала с детектора I_X , концентрацию добавки этого элемента в образце C_K , сигнал с детектора I_K [4].

В области линейности выполняются уравнения

$$I_X = kC_X, \quad (1)$$

$$I_K = k(C_K + C_X), \quad (2)$$

где k — аппаратная функция спектрометра. Поделив уравнение (1) на уравнение (2), получаем

$$\frac{I_X}{I_K} = \frac{C_X}{C_K + C_X}. \quad (3)$$

Откуда определяем

$$C_X = I_X C_k / (I_k / I_X). \quad (4)$$

Фоновый сигнал детектора I_f измерялся при выключенном лазере и включенном генераторе плазмы. Чистый сигнал $I_{\text{net } X}, I_{\text{net } k}$ определялся вычитанием I_f из I_X, I_k . Для исследования влияния матрицы пробы измерялся спектр пробы, состоящей из клея + бор (внутренний стандарт). Соответствующая корректировка была введена в фоновый сигнал I_f .

Линейность по углероду проверялась в области концентраций 0,2–2%. При этом в качестве пробы использовался чистый кварцевый песок с добавкой сажи.

Данным методом была измерена концентрация углерода C_x : в первом образце $C_{x1} = 1,6(\pm 0,15\%)$, во втором $C_{x2} = 0,94(\pm 0,15\%)$. Приведена общая суммарная ошибка, которая определяется, в основном, разбросом $\pm 3\sigma$ сигналов детектора I_X, I_k, I_f (σ — среднеквадратичное отклонение по всей статистике).

В морских отложениях также обнаружены такие элементы, как Mg, Fe и Ni с концентрацией на уровне десятых долей процента.

Авторы выражают благодарность М. Г. Сапожникову за постановку задачи и предоставление образцов для измерений.

Настоящая работа выполнена в рамках проекта «Совершенствование управления прибрежными районами Адриатического и Черного морей с использованием методов ядерного анализа». Номер проекта: RER7009. Тип проекта: региональная Европа [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. https://ecologia.ucoz.net/index/sredizemnoe_more_samoe_grjaznoe_v_mire
2. Шаляпин В. Н., Тютюнников С. И. Разработка анализатора атомного состава веществ на основе нитевидного ВЧ-разряда // Письма в ЭЧАЯ. 2015. Т. 12, № 5(196). С. 1112–1118.
3. Томпсон М., Уолш Д. Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. М.: Недра, 1988. С. 187–197.
4. Патент на изобретение № 2745384. Способ анализа атомного состава дисперсных порошковых материалов // Изобретения. Полезные модели / Шаляпин В. Н., Тютюнников С. И., Артюх В. А. 2021.

Получено 18 марта 2023 г.