

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ SEIRA (SURFACE ENHANCEMENT OF INFRARED ABSORPTION) ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МАЛИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ЗАБРУДНЮВАЧІВ У ПОВІТРІ

Розробка теоретичних засад методу ІЧ-спектроскопії Фур'є (метод SEIRA) та практичне використання для аналізу проб повітря урбанізованих територій на прикладі важких металів, калібрування спектральних параметрів для модельних розчинів сполук, що є основними шкідливими компонентами аерозолів урбанізованих територій, дозволить опрацювання мобільного методу дослідження складу атмосфери із застосуванням прийомів і технічних засобів, які раніше для цієї мети не використовувались.

Ключові слова: аерозоль, повітря, ІЧ-спектроскопія, урбанізована територія.

Вступ

Забруднення атмосферного повітря за рівнем хімічної небезпеки для людини посідає перше місце. Це зумовлено в першу чергу тим, що забруднювальні речовини з атмосферного повітря найбільше впливають на здоров'я: за обсягом людина споживає за добу і в цілому за життя повітря набагато більше, ніж води та їжі.

Забруднення повітря небезпечними для здоров'я хімічними речовинами відбувається внаслідок різноманітної людської діяльності, зокрема, при використанні різних видів палива (опалення, виробництво електроенергії, двигуни внутрішнього згорання) та під час роботи промислових підприємств. В атмосфері викинуті хімічні речовини розсіюються і розбавляються, їх концентрації у просторі та часі постійно змінюються та відбуваються також певні хімічні й фотохімічні трансформації.

Забруднення повітря – глобальна екологічна проблема сьогодення, спричинена багатьма типами забруднювачів, що мають різний механізм дії [1]. Наявність твердих частинок (діаметром 2,5–10 мкм) в навколишньому повітрі є однією з найсерйозніших небезпек для здоров'я людини. Найбільшу небезпеку для здоров'я становлять частинки діаметром 2 мкм і менше, оскільки вони мають велику питому поверхню і можуть сорбувати на собі велику кількість як неорганічних, так і органічних токсинів, а також потрапляти в дихальні шляхи. За невеликий проміжок часу в кров може потрапити значна доза токсикантів. Одноразове вдихання високої концентрації таких частинок може викликати виражені симптоми астми, респіраторні симптоми, а також зменшення об'єму легень.

У 2010 р. були встановлені граничні значення концентрації частинок PM_{10} (частинки діаме-

тром не більше 10 мкм) – 20 мкг/м³, 24-годинне пікове значення – не більше 50 мкг/м³. Сьогодні більша частина міського населення перебуває під впливом PM_{10} в концентраціях, що значно перевищують граничні допустимі норми і на найближчі роки прогнози невтішні [2]. Оцінювання якості атмосферного повітря в містах України, здійснене за рівнем фактичних середньорічних концентрацій головних забруднювальних речовин (пил, діоксид сірки, діоксид азоту, оксид вуглецю, бенз(а)пірен, формальдегід, свинець та його сполуки), засвідчило, що 15,5 % населення проживають в умовах незначного, 52,8 % — помірного, 24,3 % — високого та 7,6 % — дуже високого забруднення.

Дослідження Всесвітньої організації з охорони здоров'я (ВООЗ) та Агентства з охорони довкілля США (АОД) доводять, що захворювання та смерть від респіраторної та серцево-судинної патології спричинені саме зваженими (твердими) частками в повітрі.

Сучасна аналітична хімія володіє великою кількістю інструментальних методів для якісного і кількісного визначення малих кількостей речовин у природному середовищі. Це такі методи, як рентгенфлуоресцентний метод, атомно-адсорбційний аналіз, полярографічний метод, вольтамперометричний метод. Далеко не всі з них застосовуються у стандартизованих методиках визначення забруднення повітря. Серед найсуттєвіших недоліків – мала чутливість у визначенні деяких елементів, складність пробопідготовки і самого проведення аналізу.

Саме тому було вирішено використати новий точний метод SEIRA, який уможливує високу чутливість до досліджуваних елементів, простоту відбору проб і пробопідготовки.

Матеріали та методи дослідження

Експериментальна реалізація методу

Метод SEIRA було реалізовано на базі серійного фур'є-спектрометра Bruker IFS-66 (Німеччина) (рис. 1) в ділянці 400–4000 см^{-1} у геометрії на відбивання і пропускання.

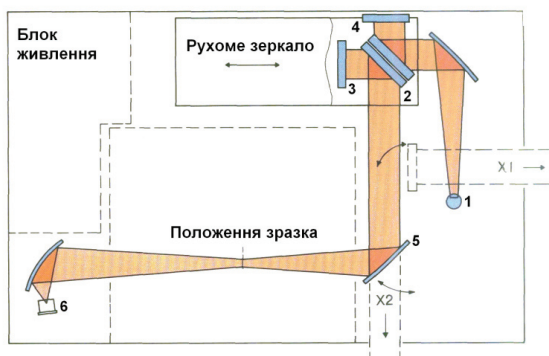


Рис. 1. Принципова оптична схема фур'є-спектрометра Bruker IFS-66 та хід променів у кюветній камері приладу: 1 – джерело ІЧ-світла; 2 – світлорозподільна пластинка; 3 – рухоме дзеркало; 4 – нерухоме дзеркало; 5 – фокусуєче дзеркало; 6 – детектор (кристал дейтерованого тригліцинусульфату (ДТГС))

Для реалізації методу SEIRA в геометрії на відбивання у кюветну камеру приладу встановлювали приставку на відбивання (рис. 2). При

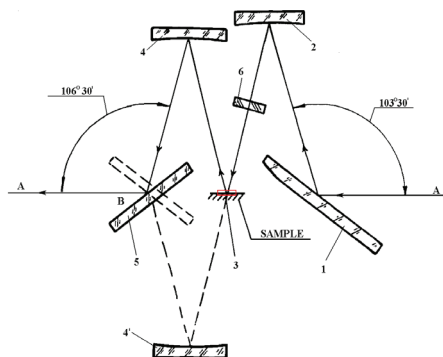


Рис. 2. Оптичний хід променів у приставці на відбивання, використану в експерименті: 1, 2, 4, 4' – дзеркала, 3 – зразок, 5 – рухоме дзеркало, 6 – прозора пластинка

цьому ІЧ-випромінювання падає на зразок під кутом $16,5^\circ$. Для реалізації методу SEIRA в геометрії на пропускання у кюветну камеру спектрометра встановлювали приставку на пропускання.

Обробку спектрів і розкладання складних смуг на компоненти виконано за допомогою програми Opus-4.2. і Opus-5.5, що входить до складу Bruker IFS-66, а також програми для обробки спектрів OMNIC.

Об'єкти дослідження

Об'єктом дослідження є дрібнодисперсні частинки повітря м. Києва. Місцями відбору проб

були: 1) Контрактова площа (навчальні корпуси НаУКМА); 2) вул. Набережно-Хрещатицька (9 корпус НаУКМА); 3) Харківське шосе (гуртожиток НаУКМА); 4) вул. Милославська, житловий масив Троєщина (гуртожиток НаУКМА); 5) смт Ворзель (гуртожиток НаУКМА); 6) вул. Нижній вал та Глибочицька (автостанція «Поділ»); 7) Броварський проспект (станція метро «Лісова»); 8) просп. Науки. В результаті гравіметричного та мікроскопічного аналізу зразків аерозолу повітря були визначені концентрація пилу в повітрі (C , $\text{мг}/\text{м}^3$) та кількість частинок в одиниці об'єму (N , $\text{шт}/\text{м}^3$). Результати наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Результати гравіметричного та мікроскопічного аналізу зразків аерозолу повітря

№ п/п	Об'єкт	Концентрація пилу в повітрі C , $\text{мг}/\text{м}^3$	Кількість частинок в одиниці об'єму N , тис.шт./ м^3
1.	м. Київ, Контрактова площа, майданчик між корпусами 1, 2 та 3 НаУКМА	71,32	216,72
2.	м. Київ, вул. Набережно-Хрещатицька, 9 корпус НаУКМА	59,13	447,10
3.	м. Київ, Харківське шосе, майданчик біля гуртожитку НаУКМА	3,736	27,06
4.	м. Київ, Троєщина, вул. Милославська, майданчик біля гуртожитку НаУКМА	2,48	35,20
5.	пмт Ворзель, майданчик біля гуртожитку НаУКМА	1,233	7,50
6.	м. Київ, вул. Нижній вал та Глибочицька, майданчик автостанції «Поділ»	4,95	75,17
7.	м. Київ, Броварський проспект, метро «Лісова»	1,72	10,56
8.	м. Київ, проспект Науки	1,66	6,85

Методика спектрального аналізу

Пробовідбір для спектрального аналізу проводили двома способами.

Перший – пробовідбір АВА-1 при прокачуванні повітря крізь фільтр із закріпленою на ньому кварцовою пластинкою із шаром золота товщиною 10–30 А° .

Другий – нанесенням на кварцеві пластинки розчинів, отриманих в результаті пробопідготовки фільтрів після відбору повітря.

Для одержання цих розчинів фільтр з пробою аерозолу повітря обробляють сумішшю з 2 мл розведеної нітратної кислоти (2:3) та 0,2 мл кон-

центрованої сульфатної кислоти, нагрівають при температурі 320–350 °С впродовж 1 год до припинення виділення диму та додатково витримують 1 год при температурі 400 °С. До охолодженого зразка додають 5 мл розведеної нітратної кислоти (2:3) та випаровують до утворення вологих солей. Останню операцію повторюють після додавання до зразка 5–7 мл бідистильованої води. До отриманого зразка додають 10 мл фонового розчину (0,1 н хлоридна кислота) та фільтрують. Фільтрат доводять до об'єму 25 мл за допомогою фонового розчину у мірній колбі.

Для аналізу методом SEIRA у кюветну камеру фур'є-спектрометра Bruker IFS-66 (Німеччина) встановлювали пластинку із відібраною пробою на відбивання. При цьому ІЧ-випромінювання падає на зразок під кутом 16,5°. Обробка спектрів і розклад складних смуг на компоненти виконано за допомогою програми Opus-4.2 і Opus-5.5, що входить до складу Bruker IFS-66, а також програми для обробки спектрів OMNIC. Метод SEIRA можна реалізувати у тривимірному просторі.

Результати та їх обговорення

Методика та схема експерименту

Сьогодні інфрачервона коливальна Фур'є-спектроскопія є одним з найпотужніших інструментів для аналітичної хімії, фармакології, молекулярної біології, екології тощо. Прилади нового покоління поєднали в собі максимальну швидкість реєстрації інформації, високу роздільну здатність і метрологічну точність. Введення комп'ютера до складу приладу дало змогу здійснити процес експрес-аналізу даних, максимально ефективно використати час вимірювання, оптимальним чином узгоджувати робочі параметри спектрометра та особливості експерименту, реалізувати його граничні спектральні можливості. Незважаючи на використання нових приладів, не завжди вдається досягти необхідних результатів. Це пов'язано з обмеженнями в кількості досліджуваної речовини (нг-пг), з якою часто змушені працювати експериментатори. В цьому випадку ми запропонували використати нову методику, що ґрунтується на підсиленні шорсткою металеву поверхню оптичних сигналів молекул – surface enhancement of infrared absorption (SEIRA). До переваг цього методу можна віднести такі, як висока чутливість, детектування моношару молекул і менше, визначення орієнтації молекулярних груп

Теоретичні засади ефекту підсилення

Відомо [4–7], що у молекул, адсорбованих на металевій шорстці або острівцевій плівці, чи на колоїдних частинках металу (Au, Ag, Fe, тощо) збільшується ефективність оптичних процесів від 10 до 10¹² порівняно з випадком, коли металу

немає. Ефект відомий як для оптичних переходів у адсорбованих молекулах (комбінаційне розсіювання світла, люмінесценція, інфрачервоне (ІЧ) поглинання), так і для процесів, що не залежать від наявності молекул на поверхні металу (наприклад, генерація другої гармоніки) [6]. Теоретична інтерпретація ефекту підсилення подана у загальному вигляді В. Кособукіним та у працях [8–10].

Ефективний переріз процесу взаємодії світла з молекулою, адсорбованою на металевій поверхні, можна записати у вигляді:

$$\sigma_{\alpha}(r, \omega) = \frac{16\pi^2 \varpi_{fi}}{cE_0^2} |\langle f | H(r, \omega) | i \rangle|^2 \delta h(\omega - \omega_{fi}) \sim \sim \sigma_{\alpha}^{(0)} |g(r, \omega)|^2 |h^{\otimes}|^2, \quad (1)$$

де $\sigma_{\alpha}^{(0)}$ – переріз для вільної молекули за відсутності металу ($E = E_0$); $i \rightarrow f$ – оптичний перехід зі стану i (з енергією ϵ_i) в стан f ; $cE_0^2/8\pi$ – густина падаючого потоку енергії, c – швидкість світла; $\langle f | H(r, \omega) | i \rangle$ – матричні елементи гамільтоніана взаємодії молекули з полем; h^{\otimes} – коефіцієнт підсилення дипольного моменту адсорбованої молекули.

Енергія падаючих фотонів збуджує оптичні переходи в адсорбованих молекулах та локальні плазмонні коливання в металевих острівцях (рис. 3). Відомо, що в острівцях компонента вектора напруженості електричного поля, спрямована перпендикулярно кривизні металеві поверхні, має відмінні від нуля значення на відстанях десятків нанометрів за межею металеві поверхні, а саме – в ділянках локалізації адсорбованих молекул. Енергія від плазмонних коливань передається адсорбованим молекулам, що зумовлює збільшення поглинання цими молекулами. Частоти плазмових коливань визначаються концентрацією електронів, діелектричними константами середовищ та величиною шорсткості металеві поверхні (або розмірами острівців) і для більшості металів знаходяться в ультрафіолетовій та видимій ділянках [11]. В інфрачервоній ділянці, що відповідає крилу плазмонного резонансу для нерегулярних металевих поверхонь, густина станів плазмонів незначна, хоча їх кількість може бути суттєвою для підсилення ІЧ-поглинання адсорбованих молекул. Тому для такого типу металевих поверхонь підсилення в ефекті SEIRA не перевищує сотні разів на протигагу ефекту SERS, де підсилення $\sim 10^{12}$ разів, що відповідає квадратичній залежності підсилення від локального електричного поля.

Механізми підсилення оптичних переходів біоорганічних молекул металеву поверхню

Електромагнітний механізм підсилення. Під електромагнітним механізмом потрібно розуміти такі взаємодії між молекулою і підкладкою, які виникають внаслідок збільшення електро-

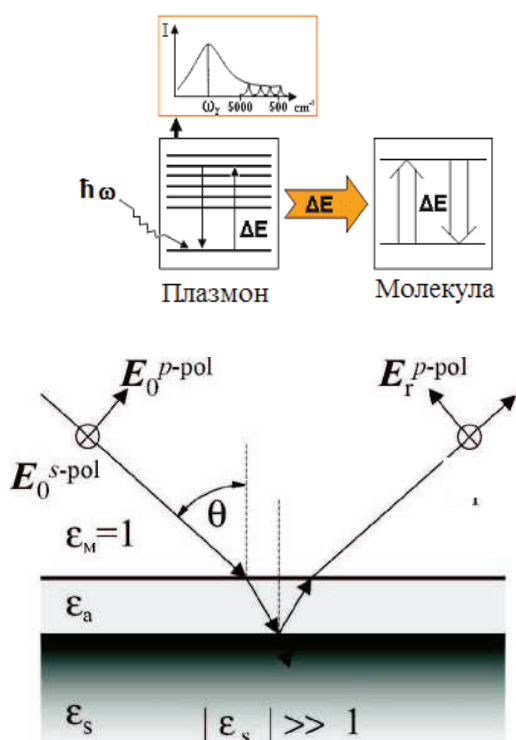


Рис. 3. Енергетична схема ефекту підсилення

магнітного поля поблизу шорсткої поверхні металу. На металевій поверхні можуть виникати електромагнітні резонанси, які збільшують напруженість локального електричного поля, якщо паралельна до поверхні компонента імпульсу падаючого фотона дорівнює імпульсу поверхневого плазмону. У випадку коли світло падає із вакууму на пласку металеву поверхню рівняння дисперсії поверхневих плазмонів має вигляд [12]:

$$k^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right) \frac{\varepsilon}{\varepsilon + 1}, \quad (2)$$

де ω – частота плазмону, ε – діелектрична проникність металу, c – швидкість світла. У ділянці існування поверхневого плазмону $\text{Re } \varepsilon = \varepsilon' < 0$:

$$|k| > |k_t|, \quad (3)$$

де k – хвильовий вектор поверхневого плазмону, k_t – хвильовий вектор світла.

Звідси випливає, що збудження поверхневих плазмонів світловою хвилею, яка падає із вакууму на пласку металеву поверхню, неможливе через невиконання умови збереження квазіімпульсу. За наявності періодичної або випадкової шорсткості поверхні, умова збереження квазіімпульсу буде виконана, і поверхневі плазмони можуть бути збуджені світловою хвилею, що еквівалентно підсиленню локального поля хвилі. Підсилення локального поля відбувається внаслідок фокусувального ефекту: плоскі хвилі під час падіння, наприклад на ґратку, збуджують по-

верхневі хвилі, які поширюються в одному напрямку. Збудження ПЕМ можна також здійснювати за допомогою призми ППВВ [13], дифракційної ґратки [14], острівцевої або шорсткої поверхні золота в колоїдних частинках [6, 8]. Наприклад, для дифракційної ґратки розрахунок локального поля проводиться так само, як виводиться рівняння Френеля, але з додаванням заломленої хвилі до падаючої, відбитої і хвилі, що пройшла. Для розрахунку амплітуд заломлених хвиль використовують теорію збурення, в якій величина $\xi\omega/c$ є малим параметром (ξ – середня висота ґратки).

У результаті рівняння дисперсії набуває вигляду:

$$\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \sin^2 \theta + 2 \frac{\omega}{c} \sin \theta \sin^2 \varphi \frac{2\pi n}{L} + \left(\frac{2\pi n}{L}\right)^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{\text{Re } \varepsilon(\omega)}{1 + \text{Re } \varepsilon(\omega)}, \quad (4)$$

де справа – квадрат хвильового вектора поверхневих плазмонів, а зліва – квадрат паралельної до поверхні компоненти хвильового вектора фотона. Якщо задано частоту лазера (ω), оптичні константи для речовини і довжини хвилі рельєфу (L), то ця рівність може бути виконана шляхом підбору кутів падіння θ і φ . Максимальне значення локального поля пропорційне відношенню $|\varepsilon'(\omega_p)/\varepsilon''(\omega_p)|$. Отже, за малого значення уявної частини діелектричної проникності на резонансній частоті ω_p метал стає добрим підсилювачем.

Поверхневі плазмони можуть існувати не тільки на регулярних структурах типу ґраток, але й на поверхні металу з випадковою шорсткістю. Теорію підсилення електромагнітного поля завдяки збудженню поверхневих плазмонів на поверхнях з випадковою шорсткістю було розвинуто в цілій низці оглядів [15–18]. У цьому випадку підсилення буде меншим, ніж на регулярних ґратках, оскільки будь-яка додаткова випадкова шорсткість, яка додається до синусоїдальної ґратки, буде причиною загасання поверхневих плазмонів, розширення резонансу та зменшення напруженості локального поля на поверхні.

Якщо на поверхні існують ізольовані частинки металу (або шорсткості) з характерними розмірами, меншими від довжини хвилі, то оптичні властивості такої поверхні не можна описувати моделлю пласкої поверхні з малим збуренням. Оптичні властивості дуже шорстких, острівцевих плівок та колоїдних суспензій визначаються резонансами оптичної провідності або колективними збудженнями електронів в окремих виступах металу – локальними плазмонними коливаннями [6, 8, 9, 11]. Коли частота падаючого світла збігається з частотою локального резонансу, то

виникає значна поляризованість неоднорідності (шорсткості), і вона діє як джерело електричного поля.

У [18, 19] розглянуто підсилення внаслідок ефекту «вістря» – окремого сильно витягнутого виступу, біля вершини якого перебуває молекула (класичний диполь). Відповідний колективний електронний резонанс з частотою у видимій ділянці спектра є дипольним резонансом Мі. Коли частота падаючого світла перебуває в резонансі з дипольними плазмонними коливаннями, то $\epsilon(\omega) = -\epsilon_p$, де ϵ_p – величина, що визначає дипольний резонанс витягнутого виступу. При цьому локальне електричне поле на верхній точці виступу підсилюється в $(\epsilon - 1)/(\epsilon + \epsilon_p)$ разів. Локальне поле на боковій поверхні виступу подалі від вершини зменшується за амплітудою майже в $|\epsilon|$ разів.

Отже, електромагнітний механізм підсилення визначається трьома основними чинниками:

- класичне підсилення, яке виникає внаслідок збудження поверхневих плазмонів на металевій поверхні;
- ЛПК (локальні плазмонні коливання) в окремих структурних елементах поверхні;
- ефект «вістря», підсилення виникає внаслідок збудження локальних (поверхневих) плазмонів. Цей ефект найбільш ефективно спостерігається на регулярних ґратках.

Молекулярний механізм підсилення. Під молекулярним механізмом підсилення слід розуміти ефекти, які збільшують дипольний момент і змінюють поляризованість адсорбованої молекули внаслідок перекривання хвильових функцій молекули і металу. Ці механізми є короткодійними, оскільки для їх ефективного здійснення потрібний безпосередній контакт молекули з металом. Підсилення також може відбуватись внаслідок перенесення заряду з металу на молекулу [18, 20] або завдяки орієнтаційним ефектам. При кулонівській взаємодії молекули з металом відбувається розширення і зсув основного, а особливо збудженого рівня молекули. Внаслідок уширення рівнів в адсорбованому стані утворюється зона станів, між якими можливе резонансне поглинання кванта світла і, відповідно, резонансне підсилення. Така гіпотеза була вперше висунута ще до виявлення ефекту SEIRA і ГКР [20], а потім розвинута в праці [21].

У більшості моделей мікроскопічної взаємодії молекули з металом (пряме перенесення заряду [21], тунелювання електронів [18], взаємодія з електрон-дірковими парами) розглядається ідеалізована поверхня і не враховується наявність поверхневих дефектів. Разом із тим такі дефекти понижують потенціальний бар'єр на поверхні металу і тим самим сприяють адсорбції [16, 17, 22]. Як активні центри адсорбції виступають вакансії

і дефекти поверхні, адатоми і кластери адатомів. Ці дефекти є центрами фотон-електронної взаємодії, а також є відповідальними за утворення хімічних комплексів молекула-метал [23].

Існує ще одна група моделей [23–25], в основі яких лежить збудження падаючим світлом електронно-діркових пар у металі. У [19] розглядалась модель, в якій адатоми є центрами сильної фотон-електронної взаємодії, і їх збудження породжує електронно-діркову пару. При цьому збудження переноситься з металу на молекулу і назад.

Отже, для реалізації молекулярного механізму підсилення потрібні достатньо специфічні умови: наявність певної електронної структури молекули або наявність в достатній кількості активних центрів для утворення комплексу «адсорбована молекула – метал». Оскільки у реальних експериментах спостерігається підсилення молекул із різними електронними властивостями і хімічною природою, тому на основі тільки молекулярних механізмів неможливо створити повну теорію для опису ефектів підсилення оптичних переходів біоорганічних молекул металевою поверхнею, потрібно ще враховувати електромагнітний механізм.

Застосування методу SEIRA для аналізу забруднення повітря

Оскільки на сучасному етапі метод інфрачервоної Фур'є-спектроскопії є достатньо розвиненим, а розроблена методика SEIRA дає змогу визначати надмалі кількості речовин, було досліджено зразки повітря для з'ясування можливостей цього методу для реєстрації забруднення повітря.

Дослідження, виконані на прикладі важких металів (міді, свинцю та кадмію), показали, що метод SEIRA дозволяє визначати мікрокількості токсичних складових на рівні граничнодопустимих концентрацій (для Pb – $0,3 \cdot 10^{-2}$ мг/м³; для Cu – $0,2 \cdot 10^{-2}$ мг/м³; Cd – $0,3 \cdot 10^{-2}$ мг/м³) (рис. 4).

У ході цього етапу роботи також були спроби здійснити калібрування різними способами і для різних речовин. Було вирішено записати модельні спектри нанопорошків оксидів важких металів у таблетках із KBr. Наважки досліджуваної речовини масою від 1 до 0,05 мг розчинили в KBr і зняли FTIR-спектри в моді на пропускання. Тож, із отриманих модельних спектрів розчинів нанопорошків оксидів плюмбуму (II), купруму (II), феруму (II) і феруму (III) було розраховано калібрувальні прямі – залежності інтенсивності характеристичних смуг поглинання досліджуваних сполук від маси цих сполук в таблетці. Ці інтенсивності були записані на таких частотах:

- 1) для оксиду купруму – 515 см⁻¹;

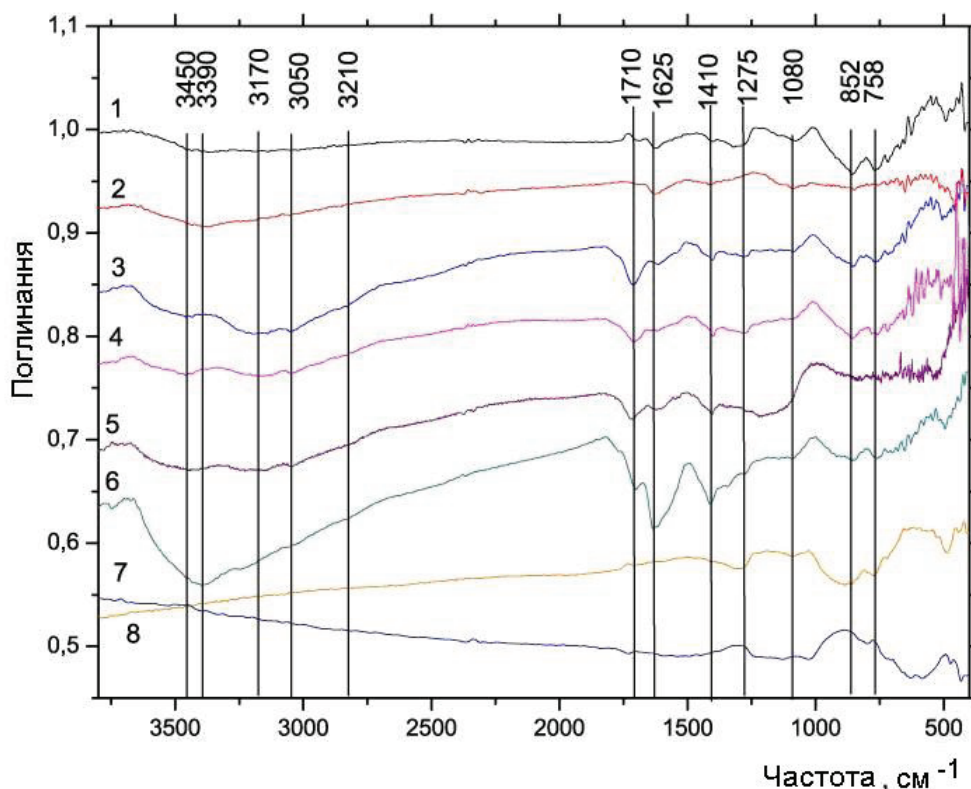


Рис. 4. ІЧ-спектри зразків повітря із зазначених точок відбору:

- | | |
|--------------------------------|---------------------------|
| 1. Харківське шосе. | 5. Контрактова пл. |
| 2. Поділ. | 6. Ворзель. |
| 3. Вул. Набережно-Хрещатицька. | 7. Зразок сажі. |
| 4. Троєщина. | 8. Зразок вихлопного газу |

2) для оксиду феруму (II) – 470 cm^{-1} , для оксиду феруму (III) – 570 cm^{-1} ;

3) для оксиду свинцю (II) – 800 cm^{-1} ;

4) для оксиду силіцію (IV) – 1100 cm^{-1} .

Для оксидів металів була записана серія спектрів для таких зразків у вигляді таблеток із КВг:

1) нанопорошки оксиду п्लумбуму (II) (0,05 мг, 0,10 мг, 0,15 мг, 0,20 мг, 0,25 мг, 0,5 мг та 1 мг) – 7 зразків;

2) нанопорошки суміші оксидів феруму (II) і феруму (III) (0,05 мг, 0,15 мг, 0,3 мг, 0,5 мг та 1 мг) – 5 зразків;

3) нанопорошки оксиду купрум (II) (0,05 мг, 0,10 мг, 0,20 мг, 0,5 мг та 1 мг) – 5 зразків;

4) нанопорошки оксиду силіцію (IV) (0,10 мг, 0,15 мг, 0,20 мг, 0,25 мг, 0,3 мг та 1 мг) – 6 зразків.

Зведені спектри наведено на рис. 5–7.

Аналіз та порівняння отриманих спектрів показали добру кореляцію інтенсивності основних смуг поглинання досліджуваних речовин з їх концентрацією в досліджуваному зразку. Тож спектри серій таблеток досліджуваних речовин у КВг, які були записані в моді на пропускання, дозволяють проводити кількісний та якісний аналізи спектрів відібраних на позолочені пластинки забруднювачів повітря.

Грунтуючись на результатах цих спектрів (рис. 5–7), були побудовані калібрувальні прямі (рис. 8–11).

Для порівняльного контролю використовували метод інверсійної вольтамперометрії на приладі АВА-1.

Дослідження стану повітря у м. Києві (місцями відбору зразків були зелені зони, житлові масиви, транспортні магістралі) виявили значні коливання стану забруднення, коли найбільший «асортимент» забрудників спостерігали поблизу транспортних магістралей.

Тож, проаналізувавши наведені спектри проб забрудників повітря, можна виділити такі частотні діапазони:

– широка смуга поглинання в діапазоні 3600–2600 cm^{-1} , що включає валентні коливання зв'язку О-Н (3450–3200 cm^{-1}), проте в цій же ділянці трапляються смуги валентних коливань N-H–зв'язків (3200–3700 cm^{-1}), валентних коливань С-Н-зв'язків (3170–3050 cm^{-1}) і валентних коливань CH_2 -, CH_3 -зв'язків (2850–2920 cm^{-1});

– від 1800 до 1550 cm^{-1} – діапазон валентних коливань С=О, С=C груп (коливання близько 1710 cm^{-1} – валентні коливання С=О в COOH -групі, 1590 cm^{-1} – антисиметричні COO^- і 1410 cm^{-1} – симетричні COO^-);

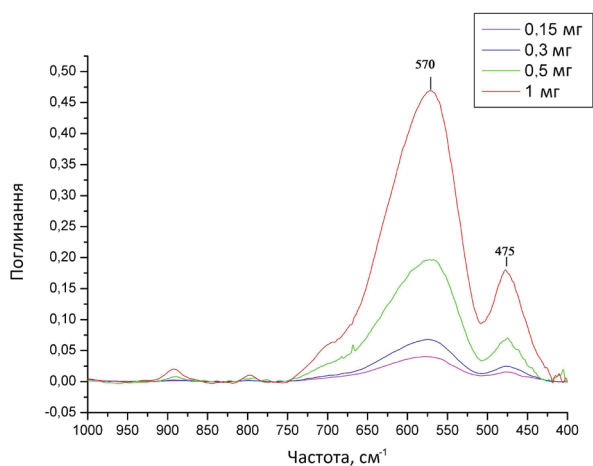


Рис. 5. FTIR-спектри поглинання для різних концентрацій Fe_3O_4

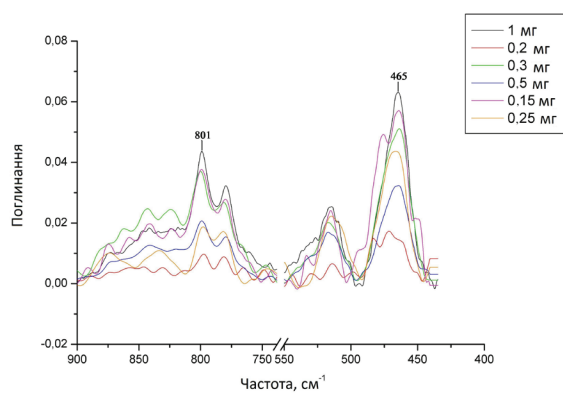


Рис. 6. FTIR-спектри поглинання для різних концентрацій PbO

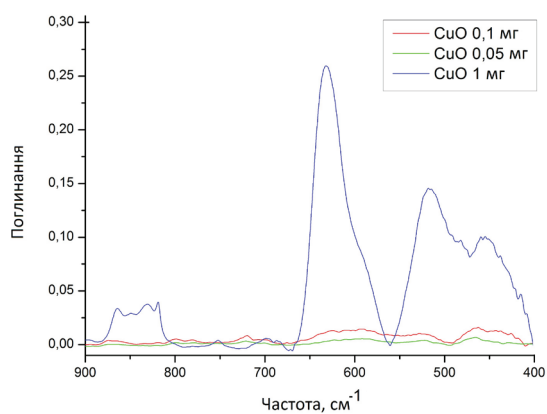


Рис. 7. FTIR-спектри поглинання для різних концентрацій CuO

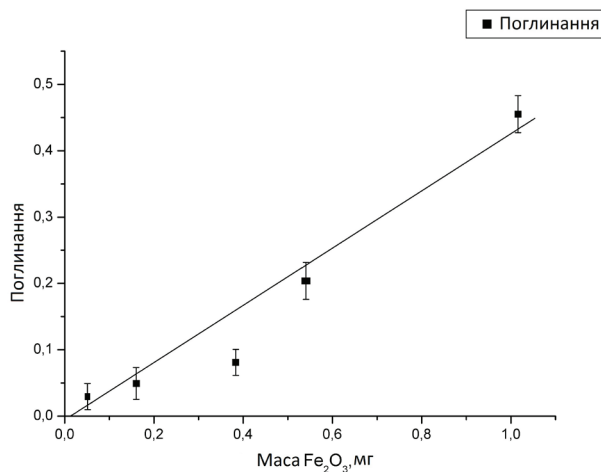


Рис. 8. Залежність ІЧ-поглинання від концентрації Fe_2O_3

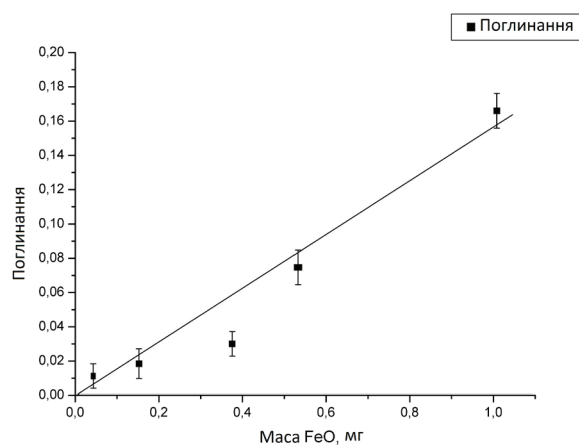


Рис. 9. Залежність ІЧ-поглинання від концентрації FeO

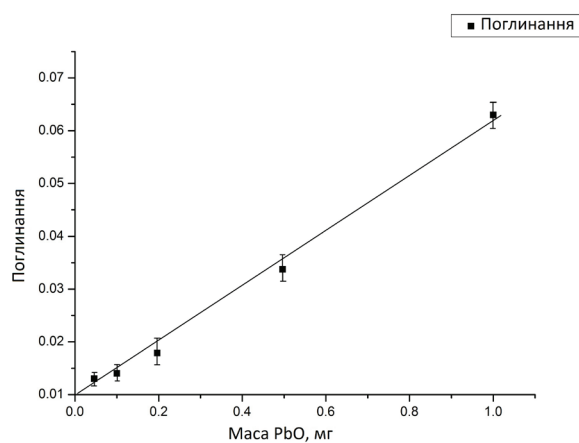


Рис. 10. Залежність ІЧ-поглинання від концентрації PbO

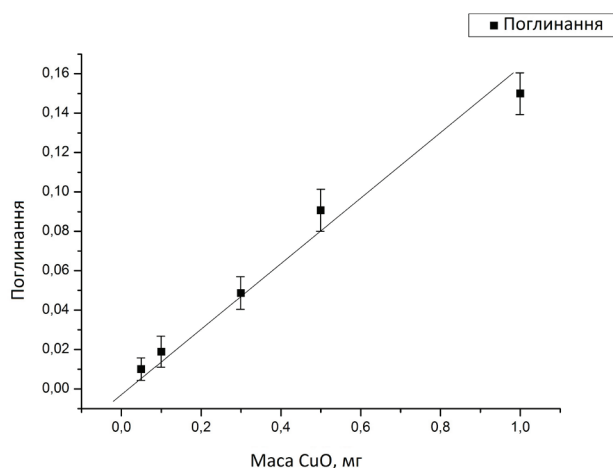


Рис. 11. Залежність ІЧ-поглинання від концентрації CuO

- деформаційні коливання зв'язку O-H води – 1625 см^{-1} ;
- зв'язку Si-O – 1100 см^{-1} ;
- зв'язку C-O – від 1000 до 800 см^{-1} ;
- діапазон від 800 до 400 см^{-1} , який відповідає зв'язку O-H Me-O оксидів металів.

В ряду зразків (№ 2, № 3, № 5) спостерігається широка смуга в діапазоні $3600\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ (OH, NH), що може бути спричинено високою вологістю під час відбору проб. В результаті цього забрудники перейшли в гідратовану форму.

Смуга коливань зв'язку Pb-O була зареєстрована на частоті 758 см^{-1} у пробах повітря, відібраних на позолочену пластинку, в таких місцях відбору проб:

- Харківське шосе (підтверджується даними вольтамперометричних досліджень);
- вул. Набережно-Хрещатицька (підтверджується даними вольтамперометричних досліджень);
- вул. Марини Цветаєвої (підтверджується даними вольтамперометричних досліджень);
- смт Ворзель (не підтверджується даними вольтамперометричних досліджень).

Смуга коливань зв'язку Cu-O була зареєстрована на частоті 520 см^{-1} у пробах повітря, відібраних на позолочену пластинку, в таких місцях відбору проб:

- Харківське шосе (підтверджується даними вольтамперометричних досліджень);

– вул. Набережно-Хрещатицька (підтверджується даними вольтамперометричних досліджень);

– смт Ворзель (не підтверджується даними вольтамперометричних досліджень).

За результатами вольтамперометричного аналізу визначено, що забруднення на територіях найбільшого скупчення студентів НаУКМА – студентських містечок і гуртожитків йонами таких металів, як плумбум і купрум перевищує гранично допустиме значення в $1,7\text{--}13,6$ разів. Проведено пробовідбори для створення критеріїв чистоти цих зразків як у незабруднених місцях (смт Ворзель – забруднення важкими металами не зареєстровано), так і в сильно забруднених місцях, наприклад, проспект Науки (перевищення ГДК плумбуму в $2,6$ раза), що є місцем великого скупчення транспорту.

Грунтуючись на методі ІЧ-Фур'є (FTIR) спектроскопії та поверхнево-підсиленої ІЧ-спектроскопії (SEIRA), розроблено новий експрес-метод реєстрації забруднення повітря сполуками важких металів шляхом відбору проб на позолочені скляні пластинки. Встановлено можливість використання FTIR-спектроскопії для проведення визначення вмісту оксидів плумбуму, купруму, феруму і кадмію в повітрі як швидкого та зручного методу, який не потребує тривалої, точної і складної пробопідготовки, на відміну від інших методів (наприклад, інверсійної вольтамперометрії).

Висновки

Досліджено застосування нового інструментального методу ІЧ-спектроскопії Фур'є (метод SEIRA) для аналізу надмалих токсикантів, які забруднюють повітря. Детальна розробка теоретичних засад цього методу та практичне використання для аналізу проб повітря урбанізованих територій на прикладі важких металів, а також кореляція результатів інструментального та вольтамперометричного методів є першим етапом для подальшого опрацювання нового мобільного методу дослідження складу атмосфери із застосуванням прийомів і технічних засобів, які раніше для цієї мети не використовувались.

1. State of the environment report / The European Environment Agency. – 2003. – No 3.
2. Van Aalst. R., Analysis of the PM10 data in AIRBASE / European Environment Agency, Copenhagen, 2002.
3. Air quality in larger cities in the European Union. A contribution to the Auto-Oil 11 program / EEA (European Environment Agency), Copenhagen, 2001. – No 3.
4. Chang R.K. Surface Enhanced Raman Scattering / R.K. Chang and T.E. Furtak // Plenum Press. – New York – London., 1982.
5. Harstain A. Infrared Absorption of the Molecular Monolayers with Thin Metal Overlayers / A. Harstain, J.R. Kirtley, J.C. Tsang // Phys.Rev.Lett. – 1980. Vol. 45 / – P. 201–209 /
6. Кособукин В. А. Эффект усиления внешнего электрического поля вблизи поверхности металлов и его проявление в спектроскопии / В.А. Кособукин // Поверхность, физика, химия, механика. – 1983. – Т. 12. – С. 5–20.
7. Osawa M. Surface-Enhanced Infrared Absorption of p-Nitrobenzoic Acid Deposited on Silver Island Films: Contributions of Electromagnetic and Chemical Mechanisms / M. Osawa, M. Ikeda // J. Phys. Chem. – 1991. – Vol. 95. – P. 9914–9919.
8. Кособукин В. А. Коллективные эффекты в усилении внешнего электрического поля на поверхности металлов / В. А. Кособукин // Серия физическая. – 1985. – Т. 49, № 6. – С. 1111–1120.

9. Osawa M. Electromagnetic mechanism of enhanced infrared absorption of molecules adsorbed on metal island films / M. Osawa, K. Ataka // Surf. Sci. – 1992. – Vol. 262. – P. L118–L122.
10. Osawa M. Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy / M. Osawa; J. M. Chalmers, P. R. Griffiths // Handbook of vibrational spectroscopy. – 2002. – Vol. 1. – P. 785–800.
11. Jensen T.R. Surface enhanced infrared spectroscopy: a comparison of metal island films with discrete and nondiscrete surface plasmons / T. R. Jensen, R. P. Duyn, S. A. Johnson // Appl. Spectrosc. – 2000. – Vol. 54. – P. 371–377.
12. Агранович В. М. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов / В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург – М.: Наука, 1979. – 117 с.
13. Chen Y. J. Surface-electromagnetic-wave-enhanced Raman scattering by overlayers on metals / Y. J. Chen, W. P. Chen, E. Burstein // Phys. Rev. Lett. – 1976. – Vol. 36. – P. 1207–1210.
14. Girlando A. Raman spectra of thin organic films enhanced by plasmon surface polaritons on holographic metal gratings / A. Girlando, M. R. Philpot, D. Heitman [etc.] // J. Chem. Phys. – 1980. – Vol. 72. – P. 5187–5191.
15. Гигантское комбинационное рассеяние [Хориа М., Шатц Дж., Ли Т. и др.]; под ред. Ченг Р., Фуртака Т.; пер. с англ. Ковнер М. А., Мальшуков А. Г.; под ред. Аграновича В. М. – М.: Мир, 1984. – 408 с. Перезд.: Surface enhanced raman scattering (New York, London, 1982).
16. Емельянов В.И. Эффект гигантского комбинационного рассеяния света молекулами, адсорбированными на поверхности металла / В. И. Емельянов, Н. И. Коротеев // Успехи физических наук – 1981. – Т. 135, № 2. – С. 345–361.
17. Moskovits M. Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective / M. Moskovits // J. of Raman Spectroscopy. – 2005. – Vol. 36, № 6–7. – P. 485–496.
18. Gadenne M. Plasmon-enhanced absorption by optical phonons in metal-dielectric composites / M. Gadenne, V. Podolskiy, P. Gadenne [etc.] // Europhys. Lett. – 2001. – Vol. 53. – P. 364–370.
19. Liao P. F. Lightning rod effect in surface enhanced Raman scattering / P. F. Liao, A. Wokaun // Journal of Chemical Physics. – 1982. – Vol. 76, № 1. – P. 751–752.
20. Набиев И. П. Гигантское комбинационное рассеяние и его применение к изучению биологических молекул / И. П. Набиев, Р. Г. Ефремов, Г. Д. Чуманов // Успехи физических наук. – 1989. – Т. 154, № 3. – С. 459–496.
21. Pettenkofer C. Strong sub threshold photoemission from Ag (111) islands / C. Pettenkofer, A. Otto // Europhys. Lett. – 2004. – Vol. 65, № 5. – P. 692–698.
22. Otto A. Surface enhanced Raman scattering / A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn [etc.] // J. Phys. : Condens. Matter. – 1992. – Vol. 4. – P. 1143–1212.
23. Philpott M. R. Effect of surface plasmons on transitions in molecules / M. R. Philpott // J. of Chemical Physics. – 1975. – Vol. 62, № 5. – P. 1812–1817.
24. McCall S.L. Raman scattering from chemisorbed molecules at surfaces / S. L. McCall, P. M. Platzman // Phys. Rev. B. – 1980. – Vol. 22. – P. 1660–1662.
25. Бротиковский О. И. ИК-спектры гидратированных форм оксида свинца / О. И. Бротиковский // Журнал прикладной спектроскопии. – 1984. – Т. 51, № 5. – С. 790–795.

S. Isaev, G. Dovbeshko, A. Fesenko, G. Zhalnina, O. Hnatiuk., P. Ivanchenko

APPLICATION OF SEIRA (SURFACE ENHANCEMENT OF INFRARED ABSORPTION) TO DETERMINE SMALL CONCENTRATIONS OF POLLUTANTS IN THE AIR

The development of theoretical foundations of IR Fourier spectroscopy method (method SEIRA) and practical use for the analysis of air samples in urban areas of the heavy metals, spectral calibration parameters for the model solutions of compounds that are major components of harmful aerosols in urban areas, will allow mobile processing method of research atmosphere using the techniques and hardware that used for this purpose is not used.

Keywords: aerosol, air, infrared spectroscopy.