

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЧВ

Повышение точности лабораторных методов анализа горных пород, руд и минералов на содержание в них широкого круга химических элементов непосредственно связано с решением проблемы эталонирования. Эффективными многоэлементными эталонами сравнения являются естественные стандартные образцы горных пород, они доступны в сравнительно больших количествах, обладают неограниченной стабильностью при хранении, их использование устраняет значительную часть подготовительной работы при анализе. Весьма важным фактором является возможность использования стандартных образцов для калибровки применяемых и разрабатываемых вновь методов многоэлементного анализа, проведения межлабораторного контроля и получения результатов.

В настоящей работе изложены результаты применения инструментального нейтронно-активационного метода для исследования микроэлементного состава четырех новых стандартных образцов почв: "серозем карбонатный ССК-1", "дерново-подзолистая супесчаная СЛПС-1", "чернозем типичный СЧТ-1" и "краснозем СКР-1". Основная цель статьи - раскрытие метрологических характеристик современного нейтронного активационного метода (чувствительности и точности) при определении в минеральном веществе широкого круга редких элементов. Ставилась задача обеспечить не только высокую чувствительность инструментального нейтронно-активационного анализа (при которой пределы обнаружения элементов существенно ниже кларков элементов в земной коре), но получить также минимальную погрешность воспроизводимости измерений (так, чтобы коэффициент вариации результатов для большинства определяемых элементов не превышал 10% при концентрациях, близких к кларковым).

Проба каждого из четырех указанных стандартных образцов была представлена восемью параллельными образцами. Масса каждого образца составляла 40-50 мг. Исследуемые и эталонные образцы

помещались в ампулы из особо чистого кварца, в котором содержания микроэлементов были ниже пределов обнаружения, характеризующих используемый аналитический метод [6]. Эталонами служили стандартные горные породы (нефелиновый сиенит, альбитизированный гранит и др.). Содержания отдельных элементов контролировались с помощью методики внутреннего стандарта.

Образцы почв и эталонные образцы облучались в течение трех суток потоком нейтронов, плотность которого составляла $6 \cdot 10^{13}$ нейтр./см²·с⁻¹. Для активации использовалась надтепловая компонента нейтронного потока (ампулы с облучаемыми образцами окружались цилиндрическим кадмиевым фильтром), это позволило улучшить условия определения ряда элементов, а также использовать реакцию $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$ для измерений содержания никеля.

Измерения гамма-спектров активированных образцов проводились в два этапа — через пять-семь и через пятнадцать-двадцать дней после облучения. На первом этапе определялось содержание элементов, радионуклиды которых обладают сравнительно небольшим периодом полураспада (золото, уран, мышьяк, самарий, лантан и натрий). Спектры регистрировались с помощью германиево-литиевого полупроводникового детектора типа ДДК-35Б и 4096-канального анализатора. Энергетическое разрешение спектрометра составляло 2,7 кэВ для гамма-линии с энергией 1332,5 кэВ радионуклида ^{60}Co . Анализ, как уже отмечалось, был чисто инструментальным. По измеренным спектрам определялись содержания 24 химических элементов. Результаты нейтронно-активационного исследования почв представлены в табл.1. Обращает на себя внимание большое различие почв по содержанию некоторых микроэлементов. Так, в исследованных почвах содержание цезия изменяется в 15, мышьяка — в 10, кобальта и скандия — в 8, никеля и тория — в 6 раз и т.д. Это обстоятельство позволило проследить, насколько меняется воспроизводимость результатов нейтронно-активационного метода при изменении содержания отдельных элементов.

Пределы обнаружения (чувствительность) элементов, полученные при инструментальном нейтронно-активационном анализе (ИНАА) стандартных образцов почв, приведены в табл.2. Пределы обнаружения определялись по критерию $3\sqrt{N_{\Phi}}$, где N_{Φ} — число импульсов фона в районе аналитической гамма-линии. Величина N_{Φ} опре-

Таблица 1

Элементы	ССК-1		СДС-1		СЧТ-1		СКР-1	
	С	S	С	S	С	S	С	S
Натрий	8900	1500	2800	500	4100	500	1100	300
Калий	14,7	1,4	2,4	0,7	11,4	0,8	20,2	1,5
Хром	18,8	4,8	20,4	4,2	14,4	2,8	38,1	1,0
Железо	33700	2500	7800	800	24200	1300	58000	1800
Кобальт	12,1	0,9	1,51	0,17	8,6	1,0	12,3	0,8
Никель	48	18	18	8	37	11	76	22
Мышьяк	20,8	3,0	2,0	0,6	10,8	1,8	26,6	3,3
Рубидий	101	6,5	41,4	3,7	92,6	10,0	96,3	8,1
Стронций	262	31	79	21	103	22	-	-
Цирконий	181	33	273	29	288	43	179	53
Сурьма	1,8	0,5	1,1	0,4	0,81	0,14	2,0	0,7
Цезий	6,25	0,68	1,27	0,24	4,38	0,36	18,8	1,2
Барий	498	25	317	26	440	57	253	19
Лантан	28,8	2,0	6,9	0,8	30,5	2,8	25,3	1,6
Серий	72,9	9,0	23,4	3,7	78,5	8,9	74,8	10,0
Самарий	5,41	0,55	1,12	0,21	6,11	0,40	4,20	0,37
Европий	1,54	0,11	0,36	0,17	1,10	0,35	1,24	0,14
Тербий	0,99	0,13	2,11	0,04	1,15	0,13	0,84	0,13
Иттербий	4,77	0,54	2,07	0,32	5,07	0,68	5,30	0,85
Гафний	5,76	0,55	9,68	0,72	18,9	0,8	9,09	0,46
Тантал	0,93	0,10	0,39	0,05	1,16	0,07	1,88	0,12
Золото	0,0096	0,0038	0,0085	0,0042	0,0119	0,0034	0,0098	0,0038
Торий	10,6	0,5	2,18	0,32	10,2	0,8	13,2	0,3
Уран	2,35	0,17	0,64	0,12	2,00	0,16	3,36	0,26

Примечание. С — среднее содержание, г/т; S — среднеквадратичное отклонение, г/т.

делилась произведением значений Δ (энергетическое разрешение спектрометра, выраженное числом каналов анализатора) и i_{ϕ} (средний уровень фона в районе аналитического пика, выраженный числом импульсов, зарегистрированных в одном канале за время набора спектра).

Т а б л и ц а 2

Элементы	$C_{\text{мин}}^{\text{ИНАА}}$, г/т	$C_{\text{мин}}^{\text{ИНАА}}/K_k$	$C_{\text{мин}}^{\text{ААА}}$, г/т
Натрий	100	250	0,04
Скандий	0,07	143	0,5
Хром	1,3	64	0,15
Железо	200	232	0,15
Кобальт	0,2	90	0,1
Никель	4,7	12	0,1
Мышьяк	0,5	3,4	1
Рубидий	2	75	0,2
Стронций	20	17	0,2
Цирконий	28	6,1	20
Сурьма	0,04	12	1
Цезий	0,08	46	0,5
Барий	13	50	0,4
Лантан	0,2	145	30
Перий	5	14	-
Самарий	0,01	800	8,5
Европий	0,2	65	0,75
Тербий	0,04	108	7,5
Иттербий	0,3	11	0,17
Гафний	0,3	3,3	15
Тантал	0,02	125	30
Золото	0,003	1,4	0,5
Торий	0,06	217	-
Уран	0,06	42	200

Примечание. $C_{\text{мин}}$ - минимальное содержание, регистрируемое разными методами; K_k - кларк в земной коре.

Полученные пределы обнаружения сравнивались с K_k -кларками элементов в земной коре. Использовались значения кларков земной коры, установленные А.П.Виноградовым [7]. Как следует из табл.2, с наибольшей относительной чувствительностью методом ИНАА определяются следующие элементы: натрий, скандий, железо, лантан, самарий, тербий, тантал и торий - для них предел обна-

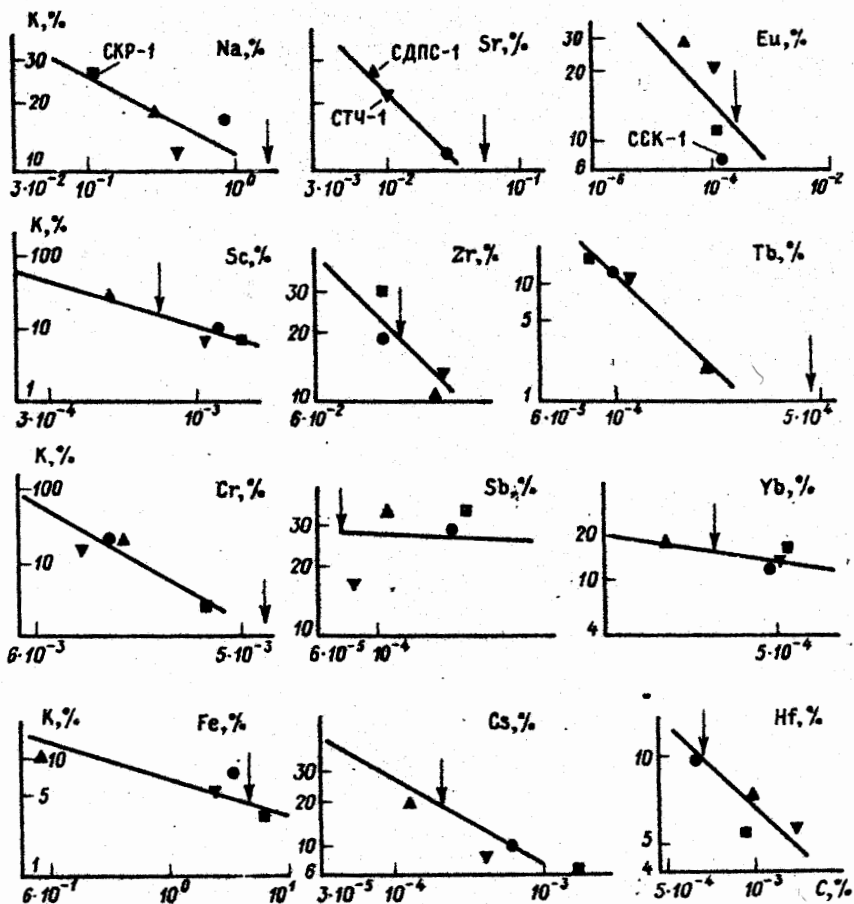
ружения более чем в 100 раз превышает значения кларка. Для редких щелочей (Rb и Cs), щелочно-земельных элементов (Ba и Sr), никеля, кобальта, хрома, церия, европия, иттербия, сурьмы и урана минимально определяемые концентрации в 10 - 100 раз ниже соответствующих кларков. Для золота, мышьяка, циркония и гафния пределы обнаружения меньше кларков в 1,4-6 раз. По абсолютной чувствительности первое место занимает золото, предел обнаружения которого равен 0,003 г/т, т.е. $3 \cdot 10^{-7}\%$.

Для сравнения в табл.2 приведены пределы обнаружения для самого чувствительного из современных методов спектроскопии - атомно-абсорбционного анализа (ААА). Этот метод находит все большее применение при исследовании элементного состава минеральных веществ и заменяет традиционные "мокрые" методы химического анализа. Данные о чувствительности ААА взяты из монографии У.Славина [8]; они получены при использовании спектрофотометра модели 303 фирмы "Перкин-Элмер". Табл.2 показывает, что ААА более чувствителен по сравнению с ИНАА при определении натрия, хрома, железа, кобальта, никеля, рубидия, стронция и бария. Все остальные элементы определяются нейтронно-активационным методом со значительно меньшими пределами обнаружения. Особенно велика разница в их чувствительности при определении урана, золота, тантала, гафния, сурьмы, некоторых редкоземельных элементов. Торий и церий вообще не определяются методом атомной абсорбции, поскольку соединения этих элементов не диссоциируют при температуре пламени или образуют в среде пламени термостойкие окиси или гидроокиси [8].

Воспроизводимость результатов инструментального нейтронно-активационного анализа иллюстрируется кривыми, приведенными на рисунке. Для каждого из определявшихся элементов показана зависимость коэффициента вариации от содержания. Коэффициент (K) подсчитан по результатам анализа восьми образцов каждой из исследованных почв. Эти зависимости удалось получить вследствие того, что диапазон концентраций большинства элементов в анализируемых почвах довольно широк (минимальные концентрации характерны, как правило, для дерново-подзолистой почвы, максимальные - для краснозема). Стрелками на рисунке отмечены значения кларков элементов в земной коре (по А.П.Виноградову [7]).

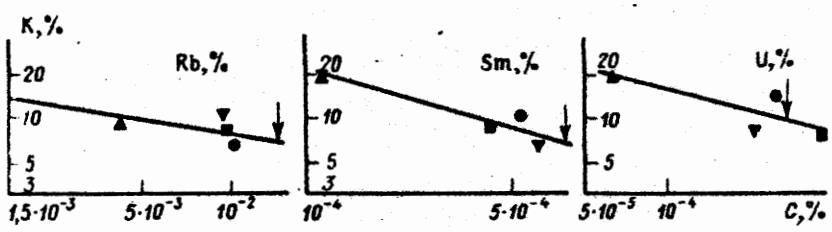
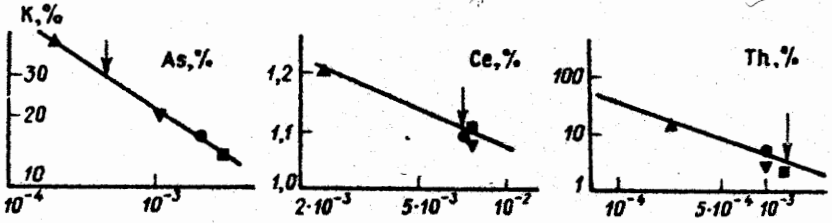
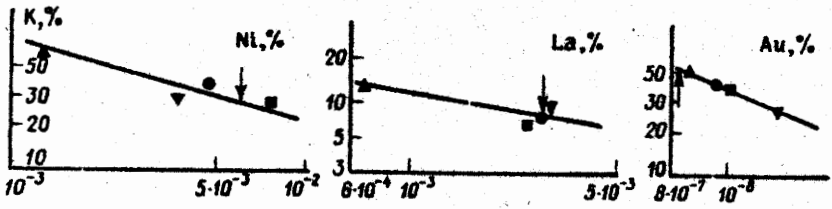
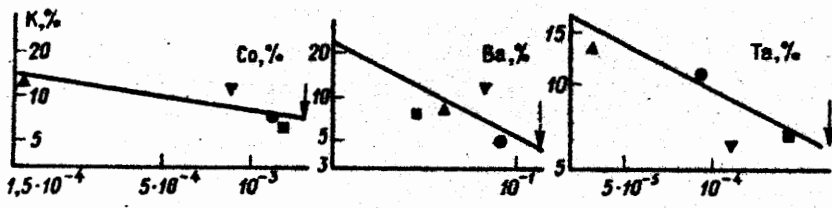
Кривые рисунка показывают, что для 15 из 24 исследованных элементов погрешность воспроизводимости, определяемая коэффициентом вариации, при содержаниях, равных кларку в земной коре, не превосходит 10%. Для четырех элементов (никеля, мышьяка, сурьмы и золота) значения коэффициента вариации при кларковых концентрациях превышают 20%. Следует, однако, отметить, что эмпирически найденные значения коэффициента вариации обусловлены не только погрешностью измерений, но и природной дисперсией. По-видимому, для большинства элементов исследуемые почвы являются гомогенными средами, и роль природного рассеяния может быть меньше дисперсии, обусловленной ошибками измерений. Но большое значение коэффициента вариации, устанавливаемое при определении золота, отражает, по всей вероятности, неравномерность распределения этого элемента по объему пробы, т.е. природную дисперсию. Подобная неравномерность распределения золота в горных породах и минералах проявляется, как известно, весьма часто. Таким образом, с учетом влияния природной дисперсии микроэлементов можно полагать, что полученные значения коэффициента вариации характеризуют верхний предел погрешности воспроизводимости анализа, а истинная величина этой погрешности несколько меньше, чем показано на рисунке.

Рассмотренные данные характеризуют одну из сторон точности аналитического метода — его воспроизводимость. Вторую сторону точности — правильность метода — необходимо характеризовать путем сравнения результатов анализа, получаемых разными методами и использованием внешнелабораторного контроля. Опыт мецлабораторных экспериментов по исследованию геохимических стандартов показывает, что для большинства элементов в интервале концентраций от 10^{-4} до $10^{-2}\%$ нейтронно-активационный анализ дает более правильные результаты, чем атомно-абсорбционный, эмиссионно-спектральный, фотометрический и полярографический методы [5]. Правда, проверка правильности нейтронно-активационного анализа с привлечением контрольного метода затруднена, поскольку для этого необходим метод, обладающий сравнимой чувствительностью, что не всегда осуществимо. Поэтому часто проводится исследование объектов, редкоземельный состав которых известен с достаточно высокой точностью [9]. Для оценки правильности методов,



применявшихся авторами, проводился анализ ряда стандартных образцов горных пород [10]. При исследовании стандартных образцов почв, кроме того, привлекался рентгено-спектральный флуоресцентный анализ для определения содержания некоторых элементов (рубидия, стронция, циркония, тория)*. Результаты этого

* Измерения проводились на приборе ФРС-2 Л.И.Коробейниковой.



анализа отличались от данных нейтронно-активационного метода на 2-5% для рубидия и тория и на 10-15% для стронция и циркония.

Таким образом, исследование стандартных образцов почв методом инструментального нейтронно-активационного анализа позволяет не только получить надежные сведения о редкоземельном составе различных почвенных образований, но также обеспечить детализированную оценку таких важных характеристик метода, как чувствительность и точность.

Указатель литературы

1. Шеввич А.Б. Измерение и нормирование химического состава веществ. М., 1971. 280 с.
2. Толстой М.И., Табачный Л.Я. Спектральные стандарты магматических пород СССР. - В кн.: Вопросы прикладной геохимии и петрофизики. Киев, 1976, с.114-124.
3. Шайринский Д.С. К созданию стандартных образцов растительных материалов. - Журнал аналит. химии, 1977, т.32, № 7, с.1468-1469.
4. Ваганов П.А., Жуковский А.Н., Штенгеева И.В. Нейтронно-активационный анализ стандартных образцов почв. - В кн.: Тезисы докл. Первого Всес. совещ. "Ядерно-физ. методы анализа в контроле окружающей среды". Ташкент, 1979, с.18.
5. Донских С.В., Берковиц Л.А., Паршин А.К., Сидоровский А.Н. Сравнительная оценка правильности ядерно-физических методов анализа при измерении содержаний ряда элементов в почвах, донных осадках и горных породах. - В кн.: Тезисы докл. Первого Всес. совещ. "Ядерно-физ. методы анализа в контроле окружающей среды". Ташкент, 1979, с.19.
6. Дукницкий В.А., Морозов Б.А. Активационный анализ особо чистого кварца, используемого в качестве упаковочного материала. - Радиохимия, 1979, т.21, № 3, с.443-446.
7. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. - Геохимия, 1962, № 7, с.555-571.
8. Славин У. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Пер. с англ., Л., 1971. 296 с.
9. Laul J.C. Neutron activation analysis of geological materials. - Atomic Energy Rev., 1979, vol.17, № 3, p.603-695.
10. Буллаев А.И., Ваганов П.А., Жуковский А.Н. Исследование стандартных образцов горных пород методом инструментально-го нейтронно-активационного анализа. - В кн.: Прикладная ядерная спектроскопия. Вып.8. М., 1978, с.232-242.