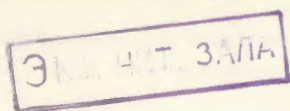


ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



9630



14 - 9630

А.З.Миклишанский, Ю.В.Яковлев, В.Я.Выропаев

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ
И РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
СОДЕРЖАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ
В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ АНТАРКТИДЫ

1976

14 - 9630

А.З.Миклишанский*, Ю.В.Яковлев*, В.Я.Выропаев

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ
И РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
СОДЕРЖАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ
В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ АНТАРКТИДЫ

Направлено в журнал "Радиохимия"

О И И
БИБЛИОТЕКА

* Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И.Вернадского АН СССР.

С точки зрения исследования глобального загрязнения атмосферы представляет интерес определение содержания микроэлементов в атмосферных осадках в областях, наиболее удаленных от деятельности человека. Антарктический полярный материк, благодаря географической изоляции от главных источников антропогенных выпадений как в Западном, так и в Восточном полушариях, представляет лучшую на Земле провинцию для изучения фонового химического состава атмосферных выпадений. Кроме того, при геохимическом исследовании ледникового покрова Антарктиды также нужны знания химического состава снежного покрова изучаемых районов.

Большинство работ по изучению химического состава снежного покрова Антарктиды посвящено определению содержания в нем в основном макрокомпонентов и выполнено объемными, пламенно-фотометрическими или полярографическими методами анализа ^{/1/}. В некоторых работах, выполненных атомно-абсорбционными или нейтронно-активационными методами ^{/2/}, сообщается также об определении содержания нескольких микроэлементов /Fe, Cu, Zn, Ni, Pb/. В этих работах анализировались образцы снега из прибрежных районов /ст. Мирный, Земля Эндерби и т.д./, в которых на химический состав осадков, несомненно, оказывают влияние аэрозоли морского происхождения. Нам известны лишь работы С. Boutron с сотрудниками ^{/3/}, которые проводили определение содержания нескольких микроэлементов /Fe, Mn/ в образцах снега из внутриконтинентальных районов и определение содержания 26 элементов в аэрозолях, отобранных в районе ст. Южный Полюс ^{/4/}.

Так как вопрос о соотношении содержания микроэлементов в приземных аэрозолях и в снежном покрове внутриконтинентальных районов Антарктиды совершенно не изучен, не представляется возможным судить о химическом составе снежного покрова на основании данных о химическом составе аэрозолей.

Настоящая работа посвящена определению содержания микроэлементов в водонерастворимой компоненте образцов внутриконтинентального снега рентгенорадиометрическим и нейтронно-активационным методами анализа.

Отбор образцов поверхностного снежного покрова проводили во время XV Советской антарктической экспедиции в районе ст. Восток. В полевой лаборатории образцы растапливали и полученную воду фильтровали через мембранные фильтры диаметром 11 см с размером пор 0,7 мкм. На анализ брали части отработанных фильтров, несущих 13 ± 1 мг водонерастворимой твердой фракции, что соответствовало 37,5 л отфильтрованной воды. Во избежание ошибок за счет сезонных колебаний для анализа отбирались фильтры, использованные в течение одного и того же месяца.

Рентгенорадиометрический анализ проводили на установке ОИЯИ, включающей в качестве источника возбуждения 10 мКи кадмий-115, полупроводниковый кремний-литиевый детектор площадью 100 мм и 4000-канальный анализатор "Tridac" /5/. Для достижения максимальной чувствительности определения измерение образцов и эталона проводилось в тонких слоях $0,3$ мг см⁻² /, подложкой для которых служили мембранные фильтры. В качестве фона принималось излучение, возбуждаемое в материале аналогичного фильтра в "холостом" /без образца/ опыте. Для сохранения одинаковых геометрических условий измерений и плотности вещества в качестве эталона использовали международный стандарт базальта BCR-1, равномерно нанесенного на мембранный фильтр, по площади аналогичный образцам в количестве 13 мг. Оказалось, что из анализируемых элементов лишь свинец в эталоне содержится в недостаточном количестве /17 ppm / для четкого проявления его $L_{\alpha, \beta}$ линий, отчасти из-за наличия

вклада когерентного излучения свинца, имеющегося в материале аппаратуры. Поэтому в приготовленную указанным выше способом мишень эталона мы вводили дополнительное количество свинца $5,02 \cdot 10^{-5}$ г/.

При выполнении нейтронно-активационного анализа образцы на фильтрах, эталон (BCR-1), и холостые фильтры помещались в кварцевые боксы и облучались в тяжеловодном реакторе потоком нейтронов $1,2 \cdot 10^{13}$ нейтр./см² с в течение 20 ч. Облученные образцы переносили в боксы и проводили измерение γ -излучения с помощью полупроводникового германий-литиевого детектора объемом 20 см³ и 800-канального амплитудного анализатора LP-4840.

В обоих методах анализа количество элемента в образцах рассчитывали из отношения активностей соответствующих фотопиков в образцах и эталоне. Чувствительность анализа определяли экспериментально, принимая за предел количество элемента, соответствующее скорости счета $3\sqrt{N}_{\phi}$. Чувствительность анализа при определении некоторых элементов в образцах несколько меньше по сравнению с чувствительностью анализа в случае холостых фильтров из-за большего фона в области фотопика определяемого элемента, обусловленного наличием большего количества элементов с более высокими энергиями. В некоторых случаях при определении содержания элемента мы использовали более жесткие γ -линии, хотя и с меньшим выходом. Например, линия 122 кэВ европия-152 намного сильнее, чем линия 1408 кэВ, тем не менее мы использовали последнюю из-за наложения в первом случае помех от излучения селена-75 /121 кэВ/ и бария-131 /124 кэВ/. Несмотря на высокую разрешающую способность применяемых детекторов при определении некоторых элементов требовалось учитывать возможные наложения фотопиков. Обычные помехи в рентгенорадиометрическом анализе /наложение L-линий некоторых элементов на K-линии/ в нашем случае возможны лишь для L_{α} бария и K_{α} титана. Содержание других тяжелых элементов как в эталоне, так и в образцах намного ниже предела метода. Содержание бария, определенное нейтронно-актива-

ционным методом, оказалось на порядок меньше, чем титана. С учетом того, что выход рентгеновского излучения для L-линии примерно в два раза меньше, чем для K-линии, оказалось возможным пренебречь влиянием излучения от бария. В нейтронно-активационном анализе, например, на моноэнергетический спектр ртути-203 /279 кэВ/ может накладываться один из фотопиков селена-75. В этом случае вводили поправку, величина которой находилась на основании соотношения фотопиков в γ -спектре чистого селена-75. Определению содержания меди-64 по линии 511 кэВ мешает вклад аннигиляционного излучения от более жестких излучений, хотя при определении меди в наших образцах помехи от натрия-24 после их охлаждения в течение 20 ч и введения соответствующей поправки составили меньше чем 10%. В γ -спектре облученных образцов некоторые сильные фотопики не могут быть использованы для определения из-за наложения нескольких фотопиков других радионуклидов, например, мышьяка-76 /559 кэВ/, брома-82 /555 кэВ/ и сурьмы-124 /564 кэВ/.

Высокий фон от радионуклидов меди-64 и натрия-24 не позволяет определять содержание цинка по изотопу цинк-69 и некоторых редкоземельных элементов. С другой стороны, знание содержания указанных выше элементов желательно при геохимическом изучении снежного покрова. Поэтому анализ нескольких образцов мы проводили с применением радиохимического выделения отдельных элементов или группы элементов. Для этого образец после облучения растворяли в смеси концентрированных серной и плавиковой кислот в присутствии носителей лантана, цинка и марганца. После отгонки четырехфтористого кремния отделяли осадок фторидов р.з.э., переводили в оксалаты, отфильтровывали, высушивали и проводили измерение содержания р.з.э. по соответствующим гамма-энергиям. Оставшийся раствор после выделения р.з.э. переводили в хлориды и пропускали через хроматографическую колонку с анионитом Дауэкс 1x8 в хлороформе. Из прошедшего через колонку раствора выделяли марганец экстракцией диэтилдитиокарбаминатом натрия в хлороформе и в органической

Таблица I
Результаты рентгенорадиометрического и нейтронно-активационного анализов образцов антарктического снега

Элементы	Содержание микроэлементов в жолостом фильтре, г	Содержание микроэлементов в одном из образцов, г	Среднее содержание в образцах, г/л	Число определений	Чувствительность, г	
					P/P	H/A
I	2	3	4	5	6	7
Fe	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$/2,1 \pm 0,6/ \cdot 10^{-5}$	9	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Ca	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$< 6,5 \cdot 10^{-6}$	2	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Ti	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$/4,2 \pm 1,9/ \cdot 10^{-6}$	4	$2 \cdot 10^{-5}$	-
Na	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$< 7,0 \cdot 10^{-7}$	2	-	$1 \cdot 10^{-7}$
Cz	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$/2,6 \pm 1,4/ \cdot 10^{-7}$	9	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Zn	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$/3,1 \pm 2,0/ \cdot 10^{-7}$	6	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Ba	$8,6 \cdot 10^{-6}$	-	$/2,5 \pm 0,3/ \cdot 10^{-7}$	2	-	$3 \cdot 10^{-6}$
Pb	$7,8 \cdot 10^{-6}$	-	$/2,0 \pm 0,9/ \cdot 10^{-7}$	4	$5 \cdot 10^{-7}$	-
Se	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$< 1,7 \cdot 10^{-6}$	2	-	$3 \cdot 10^{-6}$
Bz	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$< 2,0 \cdot 10^{-6}$	2	-	$4 \cdot 10^{-7}$
Cu	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$/3,0 \pm 1,2/ \cdot 10^{-8}$	7	$1 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$
Mn	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$/6,5 \pm 3,8/ \cdot 10^{-8}$	3	-	$5 \cdot 10^{-8}$
Hg	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$/3,3 \pm 1,6/ \cdot 10^{-8}$	4	-	$1 \cdot 10^{-7}$
Sb	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$/1,8 \pm 0,4/ \cdot 10^{-8}$	3	-	$1 \cdot 10^{-8}$
Se	$7,1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$/2,4 \pm 0,4/ \cdot 10^{-8}$	3	$1 \cdot 10^{-7}$	-
Zr	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$/7,7 \pm 1,1/ \cdot 10^{-9}$	3	$1 \cdot 10^{-7}$	-
Co	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$/8,1 \pm 2,2/ \cdot 10^{-9}$	4	-	$5 \cdot 10^{-8}$
Sc	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$/2,5 \pm 0,2/ \cdot 10^{-9}$	3	-	$1 \cdot 10^{-9}$
Au	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$/2,7 \pm 3,2/ \cdot 10^{-9}$	6	-	$3 \cdot 10^{-11}$

Продолжение таблицы I

Э	2	3	4	5	6	7
<i>Zn</i>	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{-9}$	$/3,1 \pm 1,5/ \cdot 10^{-9}$	4	-	$3 \cdot 10^{-9}$
<i>Ce</i>	$1,3 \cdot 10^{-7}$	-	$/7,3 \pm 1,0/ \cdot 10^{-9}$	3	-	$5 \cdot 10^{-8}$
<i>Sm</i>	$3,6 \cdot 10^{-9}$	-	$/3,0 \pm 0,7/ \cdot 10^{-10}$	3	-	$7 \cdot 10^{-10}$
<i>Eu</i>	$1,4 \cdot 10^{-9}$	-	$/1,1 \pm 0,1/ \cdot 10^{-10}$	3	-	$1 \cdot 10^{-10}$
<i>Gd</i>	$1,2 \cdot 10^{-8}$	-	$3,2 \cdot 10^{-10}$	1	-	$1 \cdot 10^{-9}$
<i>Tb</i>	$5,0 \cdot 10^{-9}$	-	$1,3 \cdot 10^{-10}$	1	-	$1 \cdot 10^{-9}$
<i>Er</i>	$1,3 \cdot 10^{-8}$	-	$3,5 \cdot 10^{-10}$	1	-	$5 \cdot 10^{-9}$
<i>Tm</i>	$2,7 \cdot 10^{-9}$	-	$7,2 \cdot 10^{-11}$	1	-	$1 \cdot 10^{-9}$
<i>Yb</i>	$8,0 \cdot 10^{-9}$	-	$2,1 \cdot 10^{-10}$	1	-	$1 \cdot 10^{-9}$

фазе проводили измерение активности марганца. Колонку с анионитом промывали 0,1 н раствором соляной кислоты и затем вымывали водой цинк в бюкс для измерения. С эталонами анализируемых элементов проводили аналогичные операции.

Как показали результаты анализа образцов и холостого фильтра /табл. 1/, содержание большинства элементов по крайней мере в 10 раз больше, чем чувствительность метода. Для некоторых элементов чувствительность ограничена чистотой материала фильтра /медь, цинк, сурьма, ртуть, лантан/, а содержание натрия, брома и селена в образцах меньше их содержания в материале фильтра. Тем не менее результаты анализа показали, что можно определять 8 микроэлементов рентгенорадиометрическим и 19 элементов инструментальным нейтронно-активационным методом, даже если некоторые из них присутствуют в образцах в очень малых количествах. Несмотря на принятые меры предосторожности, результаты анализа показали наличие значительных отклонений в содержании элементов от среднего значения, явно превышающих точность использованных инструментальных методов анализа. Для выяснения точности и воспроизводимости определения образец целого фильтра растворяли в свежеперегнанном

ацетоне и центрифугированием отделяли нерастворимую фракцию. Затем были отобраны разные по весу части /13,1 мг; 7,4 мг; и 5,2 мг/, в которых было проведено определение содержания большинства анализируемых элементов нейтронно-активационным методом. Коэффициенты вариации находились в пределах 5-17%. Например, расхождение в результатах анализа одного и того же образца рентгенорадиометрическим и нейтронно-активационным методами равно: для железа - 4,0%, меди - 9,3%, цинка - 5,6% и хрома - 5,1%.

В заключение необходимо отметить, что рентгенорадиометрический метод является эффективным при многоэлементном инструментальном анализе природных объектов, т.к. позволяет с достаточной чувствительностью определять содержание ряда элементов, что затруднительно, а в ряде случаев и невозможно при использовании активационного анализа.

Литература

1. Н.И. Барков, В.А. Поляков и др. Информ. бюлл. СЭЗ, №89, 19 /1974/.
2. M. Murozumi et al. J. Geophys. Res., 75, 3696 /1970/.
3. C. Boutron et al. Geochim. Cosmochim. Acta., 36, 1029 /1972/.
4. W. H. Zoller et al. Science, 183, 198 /1974/.
5. В.Г. Субботин, Ю.П. Харитонов и др. Препринт ОИЯИ, Р13-7963, Дубна, 1974.

Рукопись поступила в издательский отдел
23 марта 1976 года.