



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

96-161

18-96-161

В.И.Кудряшов*, Е.Л.Журавлёва, О.Д.Маслов

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ДЛЯ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА
ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Направлено в журнал «Заводская лаборатория»

*НИИ физики С-ПБГУ

1996

Применение физических методов исследования, таких как рентгенофлуоресцентный или нейтронно-активационный методы [1-8], позволяет одновременно определять в пробе до 30 элементов. Возможности комплексного применения этих методов для анализа экологических объектов были рассмотрены нами на примере анализа образцов горного льда. Знание состава горного льда дает возможность судить о содержании химических элементов в атмосферных осадках за большие периоды времени - от 1 до 100 и более лет и прогнозировать содержание элементов в воде рек, берущих начало от ледников. С методической точки зрения анализ льда сводится к анализу проб воды, поэтому рассматриваемые методики применимы для анализа водных объектов различного происхождения.

Методы анализа

В работе использовалось несколько вариантов рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и, соответственно, следующие приборы:

1. Рентгеновский спектрометр МЕСА 10-44, в котором в качестве источника первичного излучения применяется рентгеновская трубка с серебряным анодом, $V_{\max} = 50$ кВ, $I_{\max} = 1$ мА (РФА с РТ). Характеристическое рентгеновское излучение (ХРИ) регистрировалось полупроводниковым Si(Li) детектором, а общее энергетическое разрешение составляло 150 эВ на линии Mn K $_{\alpha}$.

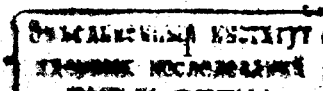
2. Рентгеновский спектрометр, в котором в качестве источника первичного излучения применяются радиоактивные источники ^{109}Cd и ^{241}Am (РФА с РИ), с энергетическим разрешением 180-200 эВ.

3. Установка Протан-М в ИЯИ АН РУ, в которой ХРИ элементов возбуждалось пучком протонов с энергией 2 МэВ, выведенным из электростатического ускорителя ЭГ-5 (РФА с ПВ). Энергетическое разрешение всей системы составляло около 300 эВ.

В работе использовался нейтронно-активационный анализ (НАА). Облучение образцов производилось потоками тепловых нейтронов 10^{12} и 5×10^{13} н·см $^{-2}$ ·с $^{-1}$ на реакторах ИБР-2 и ВВР-20, соответственно. Регистрация гамма-излучения нуклидов осуществлялась полупроводниковыми Ge(Li)-детекторами с энергетическим разрешением 1-3 кэВ на линии 1333 кэВ ^{60}Co .

Отбор и подготовка образцов

Пробы льда отбирались на ледниках центрального Тянь-Шаня и соответствовали годовым слоям за 1973-1984 гг. Образцы для анализа готовились



путем плавления льда и полного испарения воды при 95°C. По методикам РФА и НАА анализировали сухие осадки, полученные из 20-300 мл жидкости.

Рентгенофлуоресцентный анализ проводился в "тонких" и насыщенных слоях. "Тонкими" считались образцы, удовлетворяющие условию: $m\bar{\mu} \leq 0,1-0,15$, где m - поверхностная плотность пробы в $г\cdot см^{-2}$, $\bar{\mu}$ - приведенный массовый коэффициент поглощения пробы. Анализ в "тонких" слоях мало зависит от вещественного состава пробы, а при измерениях в насыщенных слоях необходимо учитывать изменение состава пробы. В таблице приведены характеристики проб, анализируемых различными методами.

Таблица
Характеристики проб, анализируемых различными методами

Метод анализа	S, см ²	Вес, г	Время измерения, мин
РФА с РТ	7	$(5-40) \times 10^{-3}$	5
РФА с РИ	3	$(2-20) \times 10^{-3}$	5-10
РФА с ПВ	0,1	$(1-4) \times 10^{-4}$	60
НАА		$(1-5) \times 10^{-2}$	5-30

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены рентгеновские спектры одной пробы льда, полученные при использовании различных методов анализа. Из рис. 1 видно, что метод РФА с РТ обеспечивает более низкий порог определения элементов с $Z < 25$ за счет высокой интенсивности излучения рентгеновской трубки, и теряет это преимущество перед методом РФА с РИ в области $Z > 25$ из-за высокого фона от некогерентно рассеянного первичного излучения [6, 8].

Рентгеновский спектр, полученный при проведении РФА с ПВ, показанный на рис. 1, отличается от выше рассмотренных спектров. РФА с протонным возбуждением характеризуется высокими сечениями взаимодействия в области легких элементов, благодаря чему интенсивности линий хлора, калия, кальция по сравнению с интенсивностями линий железа или цинка при данных условиях в 15-30 раз больше, чем для РФА с РИ или РТ. Для элементов с $Z > 30$ сечения взаимодействия сильно снижаются, что приводит к сокращению интервала регистрируемых энергий в этой области.

На рис. 2 дан гамма-спектр того же образца льда, что и на рис. 1 (РФА с РИ), измеренный через 21 сутки после окончания активации потоком нейтронов $10^{12} н\cdot см^{-2}\cdot с^{-1}$. Элементы, которые были определены РФА, частично наблюдаются и при НАА. НАА позволяет, таким образом, проконтролировать результаты РФА, уточнить содержание элементов, например, хрома и никеля, которые в исследуемом образце находятся на пределе обнаружения при РФА. Кроме того, НАА определяются элементы, которые не выявляются в РФА вследствие недостаточного предела обнаружения, взаимного наложения рентгеновских линий, либо из-за того, что линии ХРИ этих элементов

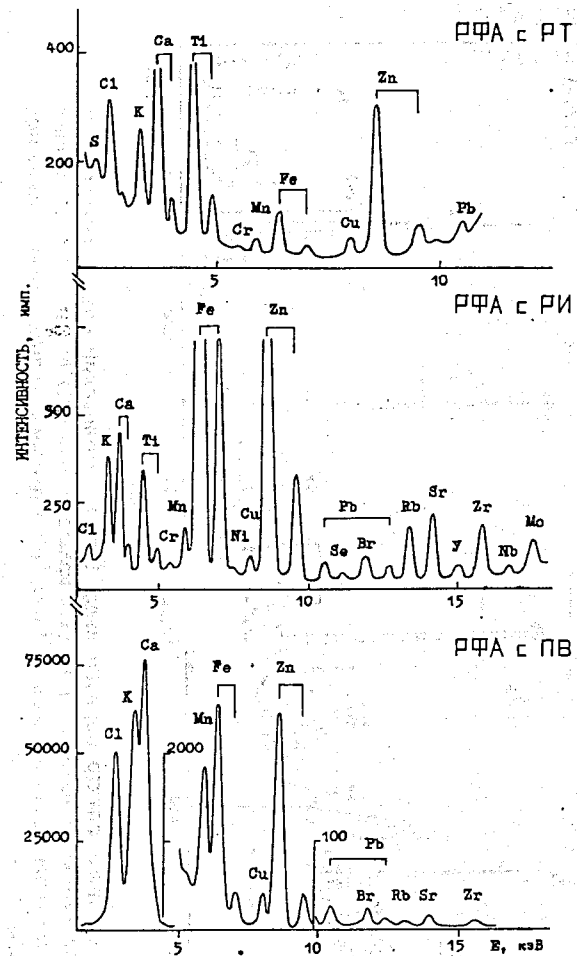


Рис. 1 Рентгеновские спектры пробы льда, полученные различными методами РФА.

РФА с РТ - спектр получен на спектрометре МЕСА 10-44, $V = 40$ кВ, $I = 0,5$ мА, время измерения - 5 мин. Часть спектра в интервале энергий ХРИ от 11 до 20 кэВ на рисунке не показана.

РФА с РИ - спектр той же пробы (но образец с большой поверхностной плотностью), активность $^{109}Cd = 15$ мКи, время измерения - 5 мин.

РФА с ПВ - спектр того же образца, что и в случае РТ.

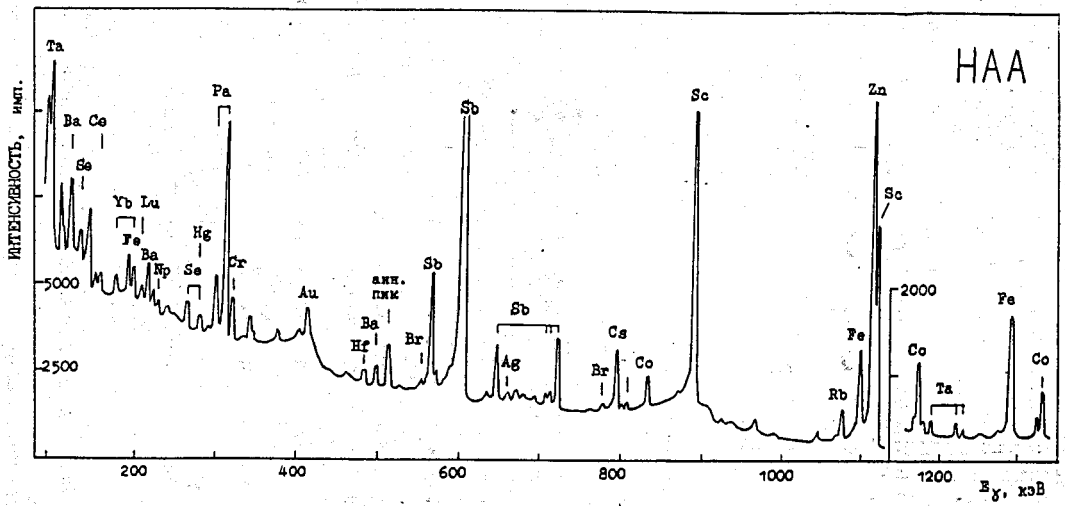
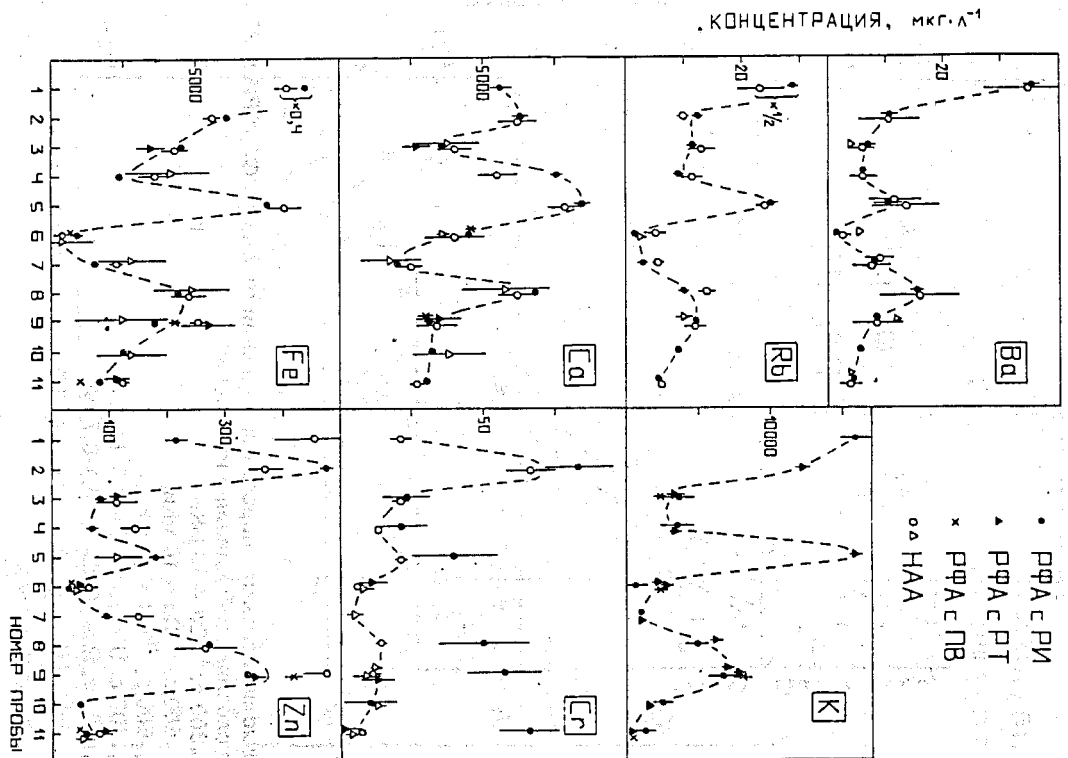


Рис. 2. Гамма-спектр образца льда. (его рентгеновский спектр показан для случая РФА с РИ на рис. 1). Спектр измерен через 21 сутки после активации потоком тепловых нейтронов 10^{12} н·см⁻²·с⁻¹ в течение 1 суток. Время измерения - 20 мин.

Рис. 3. Распределение элементов в годовых отложениях льда с 1972 по 1984 гг. Образцы льда отобраны в горах центрального Тянь-Шаня.



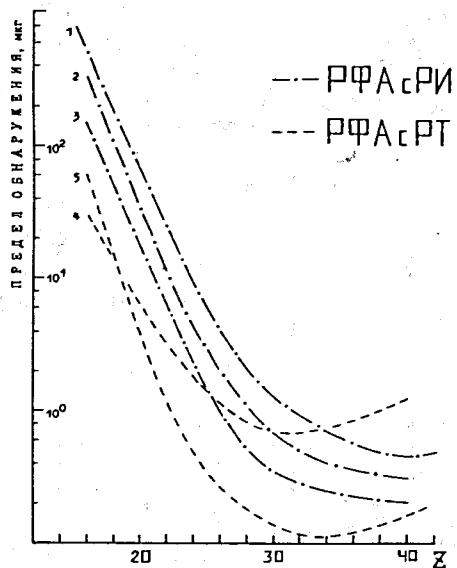


Рис. 4. Кривые зависимости порога обнаружения от Z для РФА с РИ и РТ при различных условиях возбуждения и измерения:

1. $T_{изм.} = 300$ с, $^{109}\text{Cd} = 10$ мКи,
2. $T_{изм.} = 600$ с, $^{109}\text{Cd} = 10$ мКи,
3. $T_{изм.} = 600$ с, $^{109}\text{Cd} = 15$ мКи,
4. $T_{изм.} = 100$ с, $U = 25$ кВ, $I = 0,3-1$ мА
5. $T_{изм.} = 100$ с, $U = 40$ кВ, $I = 0,1-0,7$ мА

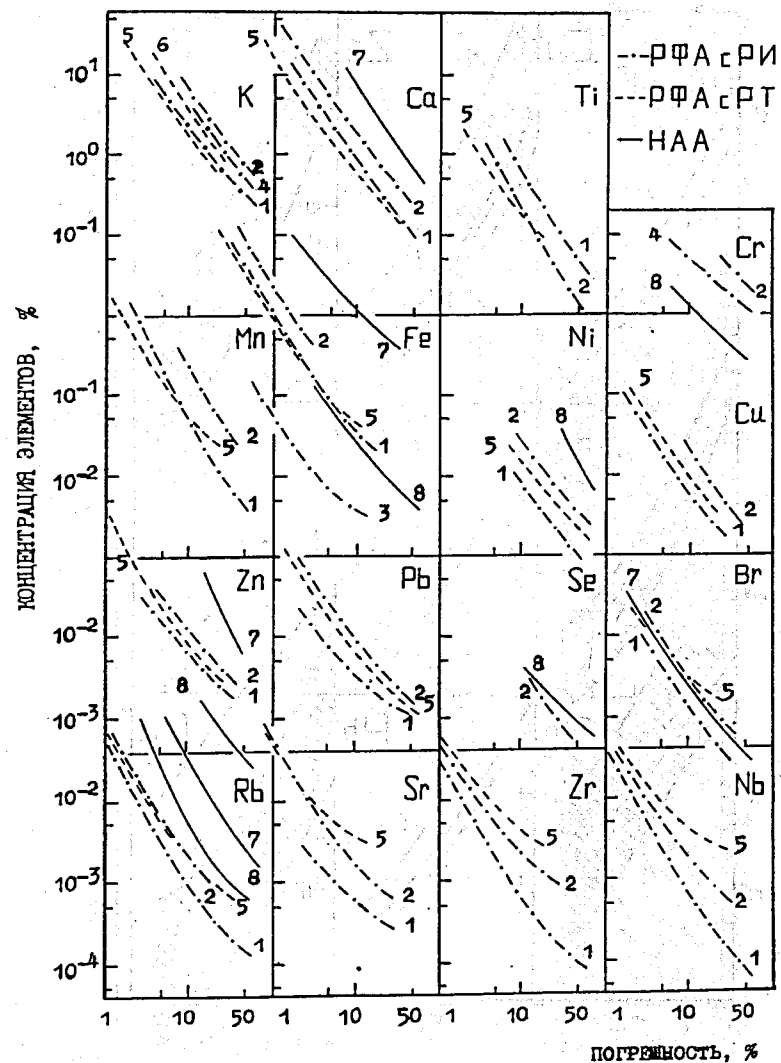


Рис. 5. Экспериментальные соотношения между количествами определяемых элементов и относительными статистическими погрешностями их определения в РФА с РТ, в РФА с РИ и в НАА. Данные, полученные с помощью РФА, относятся к измерениям в условиях "тонкого" слоя. Двойные штриховые кривые для калия и кальция показывают смещение графика при изменении условий измерения (напряжения и тока на трубке) в РФА с РТ, а две штрихпунктирные кривые в случае свинца соответствуют измерениям длительностью в 5 и 10 мин при проведении РФА с РИ.

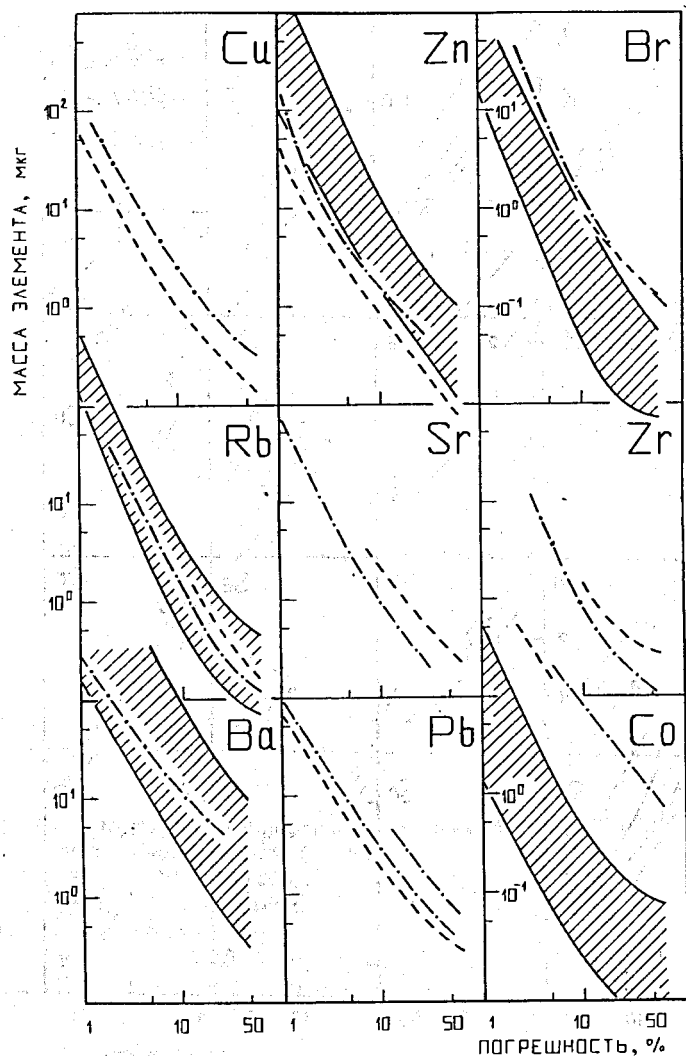


Рис. 6. То же, что и на рис. 5, но данные, полученные с помощью РФА, относятся к измерениям в условиях насыщенного слоя. Результаты получены при анализе стандартных образцов проб воды и грунта.

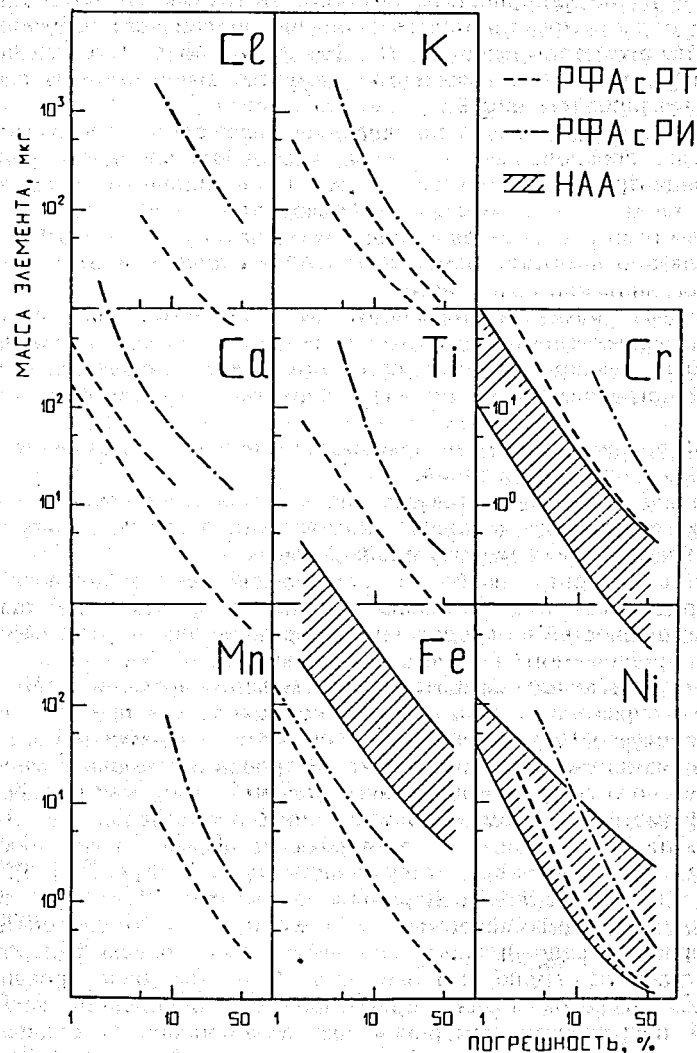


Рис. 6

Штрихпунктирные кривые - результаты, полученные в РФА с РИ с использованием радиоактивных источников ^{109}Cd активностью 15 и 8 мКи в течение 5 мин (кривые 1 и 2) и 10 мин (кривые 3 и 4).

Штриховыми кривыми 5 показаны результаты РФА с РТ. При $V=40-45$ кВ и $I = 0,03-0,05$ мА, а в случае калия кривая 6 соответствует измерениям при $V = 30$ кВ.

Данные НАА представлены сплошными линиями 7 и 8 - измерения через 8 и 20 суток после активации образцов потоком тепловых нейтронов $5 \times 10^{13} \text{ н} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

расположены в диапазоне энергий, не регистрируемых детекторами или попадающих в область комптоновского рассеяния первичного излучения на образце. К таким элементам относятся Na, Sc, Co, As, Mo, Cd, Ag, Cs, Sb, Sm, Hf, Ta, Au, Hg и др. Часть из указанных элементов выделяется на спектре долгоживущих нуклидов (см. рис. 2).

На рис. 3 представлено распределение ряда элементов в годовых отложениях льда, определенных не менее, чем двумя методами. Годовые изменения концентраций элементов отражают их вариации в выпавших осадках, а также в атмосфере. Наблюдается корреляция между распределением разных элементов в пределах одного места пробоотбора, что может быть связано с общим источником их поступления в атмосферу, в частности, литогенным или техногенным.

Относительные изменения концентраций элементов во времени, определенных различными методами, достаточно хорошо совпадают друг с другом. Однако точность данных при этом может отличаться из-за статистических погрешностей измерения и различных порогов обнаружения [9].

На рис. 4 приведены кривые зависимости порога обнаружения от Z элемента для различных методов РФА.

Из представленных результатов следует, что совместное использование рассмотренных физических методов анализа позволяет определять до 40 химических элементов в исследуемых образцах льда.

Возможность выбрать наиболее подходящий метод анализа для определения ряда элементов показана на рис. 5, 6, где представлены зависимости погрешностей в определении содержания элементов в образцах от количества определяемого элемента для различных методов анализа. Эти зависимости могут несколько смещаться при изменении времени экспозиции, или, например, напряжения и тока на рентгеновской трубке при проведении РФА с РТ, а в случае НАА с изменением времени выдержки и облучения образцов при неизменных величинах потока нейтронов и времени измерения. Величина возможного смещения для разных условий измерения показана на рис. 5 и 6. Несмотря на возможные изменения, представленные графики отражают соотношение между экспериментальными возможностями рассматриваемых методов анализа, что уже частично рассмотрено в [10].

Отметим, что диапазоны содержания элементов (см. рис. 5, 6) определялись их реальным содержанием в стандартных и экологических образцах. Интервал приведенных погрешностей ограничен сверху 60%. Исходя из характера графиков, видно, что они могут быть экстраполированы. С помощью таких графиков можно ориентировочно определять величину статистической погрешности измерения для фиксированного содержания элемента в образце для какого-либо метода, выбирать наиболее подходящий и определять массу пробы для анализа, исходя из требуемой погрешности определения.

Практическое применение графиков видно из следующего примера. Так, при условии определения 1 мкг цинка с погрешностью не более 10% (см. рис. 6) следует выбрать для анализа РФА с РТ, так как РФА с РИ дает погрешность

около 15%, а НАА в пределах 15-20%. С другой стороны, например, определение хрома, кобальта и брома лучше осуществлять с помощью НАА.

Из этих графиков определяется предполагаемый предел обнаружения элемента тем или иным методом анализа. Он равен количеству элемента, соответствующему 30% уровню статистической погрешности измерения. При этом учитывается, что для получения достоверной вероятности 0,95 величина погрешности должна быть утроена.

Заключение

Приведены результаты РФА и НАА льда из ледников Памиро-Алайской горной системы.

Полученный материал позволяет сделать вывод, что комплексное использование рассмотренных физических методов элементного анализа образцов льда, снега, воды и других объектов, представляющих интерес для экологии, позволяет определять до 40 элементов в пробах с высокой точностью в достаточно широком диапазоне концентраций.

Графики зависимости погрешностей в определении содержания элементов в образцах от количества определяемого элемента для различных методов анализа отражают соотношение между их экспериментальными возможностями.

Авторы выражают благодарность Р.А. Кулматову, Э. Исаматову, М. В. Фронтасьевой, В.М. Назарову, А.С. Серебрякову за поддержку и участие в работе.

Литература

1. Вольдсет Р. - Прикладная спектроскопия рентгеновского излучения. М.: Атомиздат, 1997.
2. Кузнецов Р.А. - Активационный анализ. М.: Атомиздат, 1974.
3. Штань А.С. и др. - Ядерно-физические методы анализа состава вещества. В сб. Изотопы в СССР, 1980, No 59, с. 204-216.
4. Дмитренко Р.В., и др. - В кн.: Использование ускорителей в элементном анализе. Ташкент, ФАН, 1980, с. 143-148.
5. Кудряшов В.И. и др. - В сб. Рациональное использование природных ресурсов и охрана окружающей среды. Л.: ЛПИ, 1984, в. 7, с. 45-51.
6. Кудряшов И.И. и др. - Сообщение ОИЯИ, Р14-88-350, Дубна, 1988.
7. Журавлева Е.Л.: - Сообщение ОИЯИ, 14-80-358, Дубна, 1980.
8. Саидмурадов Ж., Кудряшов В.И. - Атомная энергия, 1989, т. 67, в. 5, с. 347-351.
9. Ивлев Л.С. и др. - В сб.: Вопросы точности в ядерной спектроскопии. ч. 2, Вильнюс, ИФ АН ЛитССР, 1986, с. 227-230.
10. Ивлев Л.С. и др. - В сб.: Вопросы точности в ядерной спектроскопии. Вильнюс, ИФ АН ЛитССР, 1988, с. 162-166.

Рукопись поступила в издательский отдел
13 мая 1995 года.