

Особенности нейтронно-активационного анализа геологических образцов в исходной форме и сорбированных полимерным гидрогелем

Г. М. Колесов, А. В. Михайлова, В. Н. Ермолаева, С. Б. Савин, Л. Н. Когарко
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Получено 31 марта 2010; опубликовано 5 июня 2010.

Предложен и опробован комбинированный метод определения элементов с предварительным концентрированием на гидрогелях. Показаны преимущества использования в качестве сорбента нерастворимых в воде гидрогелей для растворов с матрицей сложного состава и определения в ней элементов нейтронно-активационным методом независимо от массы и состава образца, а также от форм нахождения в нём элементов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нейтронно-активационный анализ; гидрогель; средства анализа

Ссылка: Колесов Г. М., А. В. Михайлова, В. Н. Ермолаева, С. Б. Савин, Л. Н. Когарко (2010), Особенности нейтронно-активационного анализа геологических образцов в исходной форме и сорбированных полимерным гидрогелем, *Вестник ОНЗ РАН*, 2, NZ6018, doi:10.2205/2010NZ000036, 2010

Введение

Анализ геологических образцов всё ещё остаётся довольно сложной задачей по сравнению с анализом ряда других объектов. Это связано: 1) – с их агрегатным состоянием (твёрдые, жидкие, газообразные); 2) – неравномерным распределением компонентов в твёрдых образцах; 3) – разнообразием состава матрицы (органическая, неорганическая), 4) – сложной солевой составляющей после растворения или вытяжки из твёрдого образца; 5) – трудностью переведения пробы (при необходимости) в раствор; 6) – наличием кварцосодержащих пород или сульфидных групп и т.п. Особенно затратной стадией анализа (по времени, расходу реагентов, затраченной энергии, трудоёмкости операций) является пробоподготовка таких образцов. Поэтому поиск экономичных методов анализа, обеспечивающих необходимую точность, воспроизводимость и селективность на уровне традиционных требований к анализу таких проб применительно к используемым методам, например, ИСП-МС, остаётся актуальной задачей.

Для анализа твёрдых образцов традиционным является нейтронно-активационный метод – НАА [Колесов, 1994] ввиду возможности многоэлементного определения и селективности; к тому же в нём меньше помехи от матрицы, он остаётся надёжным, чувствительным, быстрым и информативным. Поэтому мы использовали этот метод в инструментальном варианте (ИНАА).

Выполнение анализа

Для анализа образцы силикатных горных пород, минералов и других объектов измельчали (примерно до 70 мкм) и отбирали пробы массой в среднем по 20 мг. Преимущества ИНАА были в том, что не требовалось проводить разложение образца, экономилась реактивы, использовалось меньшее количество пробы, был минимален риск ее загрязнения и потерь легколетучих элементов. ИНАА - методом нами проведен анализ двух образцов ванадийсодержащих минералов (ванадиевый кварцит с содержанием оксида кремния 67% и отработанный ванадиевый катализатор – ОВК), и образца Sb/Hg - флотоконцентрата. Часть результатов, характеризующих особенности состава проб, представлена в табл. 1.

Таблица 1. Результаты ИНАА твердых образцов ($10^{-4}\%$)

Образец	La	Ce	Nd	Rb	Cs	Ba	Cr	Zn	As	U	Zr
ОВК	5.4	10.1	4.0	н.о.	1.2	43	75	30	11	1.4	46
Ванадиевый кварцит	73	150	70	25	16	15000	540	90	94	128	140
Sb/Hg-флотоконцентрат	13	17	4.0	н.о.	125	4540	660	2900	250000	46	9900

н.о. – не обнаружено (определяемый минимум 10^{-14} г/г).

Для анализа растворов (вытяжек) сложного солевого состава также был применён метод НАА, но уже с предварительным переводом содержимого водной фазы на твердую матрицу. Для этого использовали в качестве суперабсорбента сильнонабухающие полимерные гидрогели [Савин и др., 2009]. Известно, что они равномерно набухают в растворах различной природы и могут захватывать большой объем жидкости, например на 1 г полимера до 500 мл (поэтому их и называют суперабсорбентами). Нами было замечено то, что при последующем высушивании гидрогелей удаляется только чистая водная фракция, а все компоненты раствора (органические и неорганические) остаются в фазе полимера. Высушенный гидрогель представлял собой твердый порошкообразный полимер (приблизительно такой же массы, как и исходный) с равномерным распределением сорбированных веществ. Такое концентрирование принято называть абсолютным. В предложенном комбинированном методе концентрирования не требуется дополнительных реактивов, отделения определяемых элементов от макрокомпонентов и матрицы раствора и в то же время обеспечивается длительная сохранность и представительность проб. Использовали гранулы гидрогеля (фракции $0.2\div 0.8$ мм) на основе полиакриламида.

В качестве образцов для исследования использовали щелочные породы Ловозерского массива (Кольский полуостров): луяврит и фойяит. Луяврит состоит из субпараллельно ориентированных пластин микроклина, альбита и эгирина и зёрен нефелина, амфибола и содалита с более поздними выделениями анальцима и эвдиалита, развивающимися по границам, а также внутри индивидов полевого шпата и нефелина. Иногда встречаются скопления лопарита. Фойяит (рис.) состоит из нефелина, микроклина, альбита, эгирина (расположенного частично в виде беспорядочных включений в нефелине), иногда амфибола и лопарита; в качестве акцессорных минералов встречается стенструпин, лопарит, лампрофиллит, борнеманитоподобная фаза. Порода содержит поздние цеолиты: натролит, тетранатролит или паранатролит.



Рис. 1. Фотография фойяита в проходящем свете (пластинка толщиной 2 мм).

КОЛЕСОВ И ДР.: ОСОБЕННОСТИ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Для выщелачивания применяли разные группы химических соединений: кислота -HCl, щелочь - NaOH, соль -Na₂CO₃ [Поляков, 1970], оксалат аммония - (NH₄)₂C₂O₄; трилон Б или динатриевая соль ЭДТА - C₁₀H₁₄O₈N₂Na₂·2H₂O с целью выбора реагента, дающего максимальную степень извлечения редких и других элементов.

Дробленую породу делили методом квартования, отбирали навеску массой 100 мг, затем заливали 20 мл выщелачивающего раствора, содержащего 1N хлороводородную кислоту или карбонат натрия; либо 2% растворы оксалата аммония или ЭДТА. Смеси перемешивали и оставляли на 30 дней при комнатных условиях в закрытых склянках. Полученные вытяжки отфильтровывали, отбирали аликвотную часть и помещали в неё 0,2 г гидрогеля. После набухания (1÷3 мин) гидрогель высушивали. Отбирали навески высушенного гидрогеля (в количестве от 7 до 15 мг), упаковывали их (также как и стандартные образцы) в пакетики из Al-фольги, помещали в пенал и облучали в ядерном реакторе ИРТ – МИФИ. Активность облученных образцов и стандартов измеряли на полупроводниковом Ge-детекторе и 4096-канальном анализаторе импульсов; регистрируемые сигналы (фотопики гамма-линий радионуклидов) расшифровывали с использованием специально разработанных в ГЕОХИ РАН компьютерных программ и рассчитывали содержание элементов [Колесов, 1994]. Некоторые полученные НАА данные о концентрации элементов в выщелачиваемых растворах приведены в табл. 2.

Таблица 2. Концентрации (мкг/мл) элементов в выщелачивающих растворах (по данным НАА)

№ п/п	Образец	pH-бумага	Реагент	Th	U	La	Ce	Zr
1	Эвдиалитовый луаяврит	0	HCl	0.16	0.15	1.76	3.5	14.5
2		11÷12	NaOH	0.001	0.04	2.13	0.04	1.08
3		11÷12	Na ₂ CO ₃	0.0004	0.09	0.01	0.03	н.о.
4		6	C ₂ H ₈ N ₂ O ₄	0.005	0.009	0.01	0.02	0.26
5		5	ЭДТА*	0.01	0.05	0.02	0.04	0.25
6	Фойяит	0	HCl	0.3	0.03	0.56	0.86	0.61
7		11÷12	NaOH	0.0002	0.24	0.018	0.02	0.22
8		11÷12	Na ₂ CO ₃	0.006	0.17	0.02	0.04	0.35
9		6	C ₂ H ₈ N ₂ O ₄	0.14	0.03	0.17	0.22	0.09
10		5	ЭДТА	0.18	0.06	0.15	0.25	н.о.

*Этилендиаминтетрауксусной кислоты динатриевая соль (C₁₀H₁₄O₈N₂Na₂·2H₂O).

Полученные данные свидетельствуют о более эффективном применении растворов HCl, (NH₄)₂C₂O₄ и ЭДТА для извлечения радиоактивных и редкоземельных элементов, поскольку именно они в основном обеспечивают более высокий процент их выделения (17–81% для HCl, 1.5–21% для (NH₄)₂C₂O₄, 1.5–61% для ЭДТА при 0.4–2.7% для NaOH и 0.6–14.5 для Na₂CO₃).

Выводы

Предложен и опробован комбинированный метод определения элементов с предварительным концентрированием на гидрогелях. Показаны преимущества использования в качестве сорбента нерастворимых в воде гидрогелей для растворов с матрицей сложного состава и определения в ней элементов нейтронно-активационным методом независимо от массы и состава образца, а также от форм нахождения в нём элементов.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ГЕОХИ РАН (рег. номер 01.2.007 05012 и 01.2.007 04996).

Литература

- Колесов Г. М. (1994), Определение микроэлементов. Нейтронно-активационный анализ в геохимии и космохимии *Журн. аналит. химии*, 49, № 1, 56-63.
- Саввин С. Б., Г. М. Колесов, А. В. Михайлова (2009), Водные системы: концентрирование и определение металлов с использованием полимерных гидрогелей и нейтронно-активационного анализа, *Вода: химия и экология*, № 9, 37 - 40.
- Поляков А. И. (1970), *Геохимия тория в щелочных породах Кольского полуострова*, Наука, Москва.

Г. М. КОЛЕСОВ, А. В. МИХАЙЛОВА, В. Н. ЕРМОЛАЕВА, С. Б. САВИН, Л. Н. КОГАРКО
Учреждение Российской академии наук Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции
Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, ул. Косыгина 19,
119991, Москва, Россия, e-mail: savvin@geokhi.ru