

**Новые подходы к анализу геоматериалов и продуктов экспериментальных исследований: методология, методы и средства**

Г. М. Колесов

*Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва*

Получено 31 марта 2010; опубликовано 5 июня 2010.

Представлен вариант системного подхода к выполнению анализа, позволяющий получать надежную информацию о вещественном составе различных объектов и материалов (до 40 элементов в диапазоне концентраций от 100 до  $10^{-9}$  %, с погрешностью от 5 до 15 %) и более оперативно решать поставленные исследователем научные и практические задачи. Приведены примеры анализа.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** системный анализ; методы анализа (рентгеноспектральный, микронзондовый; атомно-эмиссионный – дуговой, плазменный, лазерный; масс-спектрометрический -искровой, лазерный; нейтронно-активационный); отбор пробы, пробоподготовка

**Ссылка:** Колесов Г.М. (2010), Новые подходы к анализу геоматериалов и продуктов экспериментальных исследований: методология, методы и средства, *Вестник ОНЗ РАН*, 2, NZ6017, doi:10.2205/2010NZ000035, 2010

**Введение**

Химический состав является основополагающей характеристикой объекта, поэтому оперативное получение информации о его составе – главная задача аналитика-исследователя. Успешное решение такой задачи зависит от выбранной стратегии анализа, включающей методологию, методы и средства анализа.

В числе методологических аспектов - развиваемый нами системный анализ [Колесов и Люль, 2006] охватывает практически все стадии исследования и в т.ч.: *Визуальная оценка изучаемого материала - Отнесение материала к определенной группе/категории (объектов или материалов) - Выбор метода анализа - Отбор пробы и пробоподготовка - Проведение анализа - Получение результатов - Обсуждение результатов - Решение проблемы (прогноз, выводы).*

Пример иллюстрации одной из стадий анализа: выбор метода - «абсолютный/относительный» (для НАА).

В НАА главным носителем информации о химическом составе является активность радионуклидов (скорость распада ядер), равная

$$N_{\tau} = (f \sigma_{Ai} m a b / A_i) F_n F_p W K, \quad (1)$$

где каждый параметр содержит информацию, характерную для абсолютного расчета концентрации (массы – **m**) определяемого элемента или идентифицируемого материала.

В относительном методе расчет упрощается, и искомая масса находится по формуле

$$m_x = m_y N_{\tau x} / N_{\tau y} = m_y S_{\tau x} / S_{\tau y}, \quad (2)$$

причем определяется непосредственно площадь фотопика (см. рис. 1.) идентифицируемого радионуклида в образце -  $S_{\tau x}$  и стандарте -  $S_{\tau y}$ .

При этом: в качестве образцов сравнения используются - горные породы, руды, концентраты, минералы, метеориты и т.п.; в качестве активирующих потоков  $f$  - обычно реакторные (тепловые и надтепловые) нейтроны -  $n$ ; активность образцов (спектры гамма-излучения) измеряется на полупроводниковых детекторах и многоканальных анализаторах импульсов; обработка спектров (и затем расчет содержания элементов) проводится автоматически с использованием компьютерных программ. Основные параметры ИНАА (поток нейтронов, масса образца, время его облучения, охлаждения и измерения и.т.п.) – *оптимизируются.*

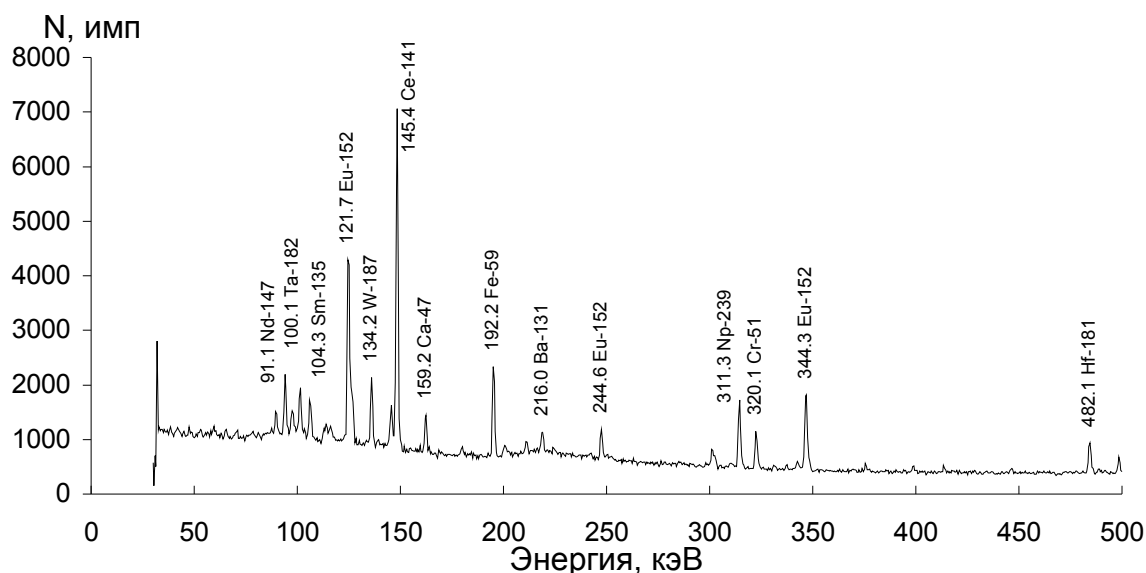


Рис. 1. Типичный гамма-спектр горной породы.

**Из методов анализа** - мы отдаем предпочтение преимущественно инструментальным (и в большей мере неразрушающим) методам рентгеноспектральному (в том числе микрозондовому), атомно-эмиссионному (дуговому, плазменному, лазерному), масс-спектрометрическому (искровому, лазерному) и нейтронно-активационному [Kolesov, 1994].

Тем не менее, имеются разработки и с привлечением предварительного концентрирования элементов. Из них отметим – *микробирирную плавку*: в основном для определения БМ, и новую разработку с применением *сильнонабухающих гидрогелей* (рис. 2).

Использовали анионный полиакриламид, сополимер:

$-\text{[}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)\text{]-[}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COO}^-)\text{]}$  (и  $\text{Na}^+$  как противоион), способный поглощать воду (в 500 кратном количестве) и растворенные в ней вещества (катионы – непосредственно и анионы – в двойном слое).

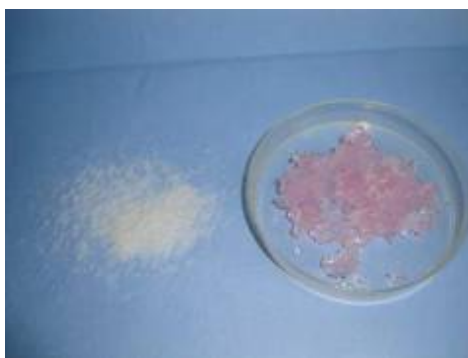


Рис. 2. Исходный и набухший гидрогель.

**Из средств анализа** большое внимание уделяем:

а) *приборам* и б) *программам* обработки спектрометрической информации.

В частности, мы используем *приборы* (внесенные в Государственный реестр средств измерений) и среди них такие как – рентгеноспектральный микрозондовый анализатор, рентгенофлуоресцентный волновой спектрометр, спектрографы ДФС-8 (дуговой с ПЗС-системой), PGS-2 (He - плазменный с ПЗС-системой), лазерный LIBS-ELITE, масс-спектрометры: искровой SM-602, лазерный MC-3101, многоканальные анализаторы амплитуд импульсов (см. рис.3,4) с Ge(Li)- и Ge - детекторами, а также Фурье ИК - спектрометр FTIR PU9800, атомно-эмиссионный ICP-спектрометр ICAP-9000, атомно-абсорбционный спектрометр 3030 Z.



Рис. 3. Плата анализатора  $\gamma$ -спектров в НАА.



Рис. 4. Программы обработки гамма-спектров образцов и расчета содержания элементов.

Применяем и разрабатываем программы (включающие обычно поиск сигнала, оценку его величины, устранение «помех», определение содержания элементов/компонентов сравнением с данными используемых стандартных образцов и т.п.; см. например, для НАА рис.5, 6).

Показателем (критерием) возможностей ИНАА служит предел обнаружения. Целевой функцией оптимизации является

$$F_k = N_s^2 / N_f \quad (3)$$

где  $N_s$  - число импульсов в пике полного поглощения гамма-квантов и  $N_f$  - число импульсов фона в области пика, которые рассчитываются по соответствующим формулам радиоактивного распада, а содержание элементов – по формуле (2).

Программы обработки гамма-спектров, применяемые на основных стадиях проведения анализа (рис. 5).

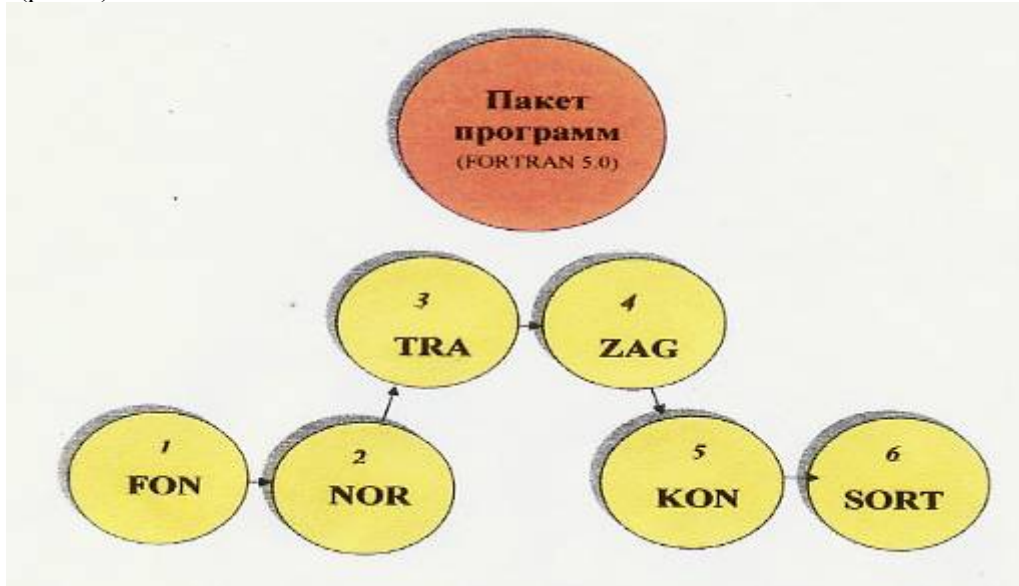


Рис. 5. Программы для моделирования гамма-спектров образцов заданного состава и расчета содержания элементов.

В частности, программы -

1. FON - фиксирует комптоновский фон в области гамма-линий.
2. NOR - нормирует комптоновский фон к одинаковым условиям анализа.
3. TRA - транспонирует матрицу нормированных значений.
4. ZAG - вычисляет загрузку спектрометра.
5. KON - вычисляет отношение сигнала к фону гамма-линия.
6. SORT - формирует итоговые данные анализа.

Созданы и другие дополнительные программы обработки спектров.

Величины  $F_k$  оцениваются для радиоизотопов элементов, полученных при облучении как тепловыми, так и надтепловыми (прошедшими Cd- или В- фильтры) нейтронами и затем делается вывод о преимущественном режиме облучения для определения интересующих элементов.

Так, например, рассчитанное отношение  $\lg F_k$  для Cd-, В-, и (Cd+В)- фильтров к  $\lg F_k$  для тепловых нейтронов, приведенное на рис. 6, означает, что:

- 1) если отношение  $< 0$ , то для определения, например, Ga, Na, Sc, Co, Ce, Lu, Pt, Se, Hg и др., предпочтительнее использовать тепловые нейтроны;
- 2) если это отношение  $> 0$ , то определять U, Th, Au, Tb, Ba, As, Sb - желательно с использованием Cd-фильтра, а Rb, Ni, Sr – В – фильтра (надтепловые нейтроны);

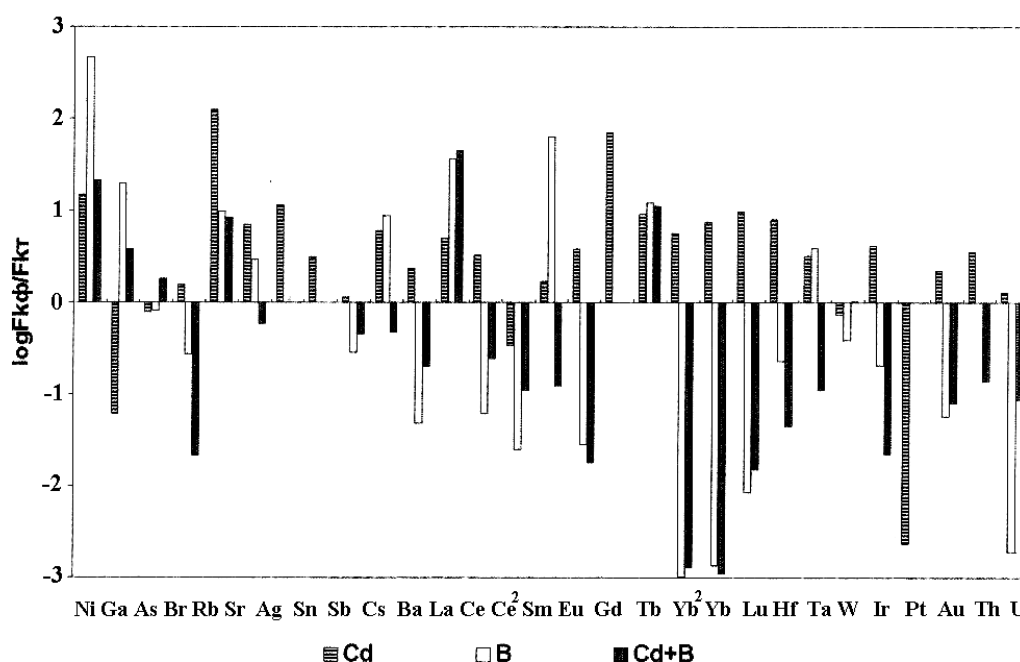


Рис. 6. Рассчитанное отношение логарифма функции оптимизации для Cd-, В-, и (Cd+В)-фильтров, как показатель преимущественного использования нейтронов разных спектров.

Близость полученных данных в исследуемых и стандартных образцах является показателем правильности проведенного анализа; дополнительной информацией служат также данные, полученные другими методами.

Таблица 1. Сравнение результатов анализа пыли СТА-FFA-1 с паспортными данными (Na, K, Fe, Ca - в %, другие - в  $10^{-4}$ , %)

Эле-мент	ИНАА*	PPM**	Паспортные данные	Эле-мент	ИНАА*	Паспортные данные
Na	2.15 ± 0.15	2.15 ± 0.07	2.19 ± 0.08	Zn	580 ± 100	569 ± 58
K	2.05 ± 0.05	2.16 ± 0.11	2.20 ± 0.10	As	52.5 ± 2.9	53.6 ± 2.7
Ca	2.32 ± 0.20	2.24 ± 0.21	2.29 ± 0.23	Rb	190 ± 17	185 ± 5
Sc	23.6 ± 1.6		24.2 ± 1.1	Sr	260 ± 40	250 ± 50
Cr	157 ± 14	260 ± 30	156 ± 8	Sb	17.1 ± 2.1	17.6 ± 2.5
Fe	4.80 ± 0.3	4.78 ± 0.12	4.89 ± 0.42	Cs	49.1 ± 3.9	48.2 ± 2.6
Co	40.3 ± 1.1		39.8 ± 1.7	Ba	840 ± 80	835 ± 56
Ni	100 ± 15		99 ± 8			

\*-\*\*Определены также PЗЭ, Hf, Ta, U, Th, Ba и Zr, Nb, Y и др. элементы соответственно.

**Таблица 2. Информация об элементах, определяемых НАА и РФА с изотопными источниками**

Показатели	Тепловые нейтроны	Надтепловые нейтроны	Изотопные источники
Элементы	Na, K, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Ru*, Pd, Ag*, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Tm, Yb, Lu, Hf, Os*, Ir, Pt*, Au*	Ca, Ni, Zn, As, Br, Rb, Sr, Mo, Ru, Ag, Sn, Sb, Cs, Ba, Sm, Tb, Hf, Ta, W, Os, Ir, Pt, Au, Th, U,	Ca, Ti, Co, Zn, V, Cr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sb, Ba, Ta, Pb
Диапазон содержаний, %	$10^{-10}$ – $10^{-1}$	$10^{-8}$ – $10^{-1}$	$10^{-5}$ – $10^{-2}$
Погрешность опр., %	3 -15	5 -25	5 -20
Число опр. элементов	35	25	15

\* метод НАА с микропробирным концентрированием

Представленный вариант подхода к выполнению анализа позволяет получать надежную информацию о вещественном составе различных объектов и материалов (в диапазоне концентраций от 100 до  $10^{-9}$  %, с погрешностью от 5 до 15%) и более оперативно решать поставленные задачи.

*Примеры анализа* (отражающие метрологический аспект анализа) – определение элементов в фрагментах с ультратугоплавкими включениями. Данные приведены в табл.3. с указанием систематических и случайных ошибок анализа.

Так, погрешность анализа проб с массой порядка 10-15 мг не велика – составляет 3 - 5% и определяется как случайной, так и систематической ошибкой; на погрешность анализа проб меньшей массы сильное влияние оказывает систематическая ошибка (обусловленная, в основном, взвешиванием пробы).

**Таблица 3. Содержание отдельных элементов в фрагментах с ультратугоплавкими включениями из хондрита Каинсаз СО (Fe-%, другие элементы - мкг/г,  $\sigma$  - %.)**

Эл-т	Фрагменты метеорита							
	$m_1=1.2\pm 0.5$ , мкг				$m_2=25.7\pm 0.5$ , мкг			
	Cj	$\sigma_{случ}$	$\sigma_{сист.}$	$\sigma_{общ.}$	Cj	$\sigma_{случ}$	$\sigma_{сист.}$	$\sigma_{общ.}$
Na	2750	3	42	42	4500	3	1.9	3.6
Sc	70	3	42	42	720	3	1.9	3.6
Cr	5150	25	42	49	1000	30	1.9	30.1
Mn	330	5	42	42	2800	6	1.9	6.3
Fe	82	10	42	43	25	5	1.9	5.3
Co	4250	3	42	42	670	3	1.9	3.6
Ir	360	4	42	42	450	4	1.9	4.0

## Выводы

Используемыми методами (и преимущественно НАА) можно определять до 60 элементов в разных природных объектах на уровне содержания от  $10^{-10}$  до 100%.

*Тем не менее, представляется важным (и первоочередным):*

1. повышение качества результатов анализа (особенно правильности, селективности) и экспрессности;

2. развитие специальных видов анализа (зондового, флуоресцентного и молекулярного (ИК-фурье спектроскопия));
3. активное внедрение новых методов – АЭС - лазерный анализ, хромато - масс-спектрометрия, (ИСП-МС);
4. повышение экономичности и эффективности анализа за счет автоматизации и компьютеризации операций анализа, а также создание унифицированных схем концентрирования (выделения) элементов, совершенствование приемов пробоподготовки;
5. комплексирование методов, например, НАА и РРМ, РФА; АЭС - искровая, дуговая, лазерная; АЭС-ИСП и ЭТААС.
6. привлечение большего числа разнообразных стандартных образцов состава; Необходима также ускоренная разработка и совершенствование методик определения отдельных элементов (Sn, Te, Tl, Pt - металлов, Ag, Au и др.).

## Литература

- Колесов, Г.М., А. Ю. Люль (2006), Определение состава микропроб природных образцов и экспериментальных исследований. *Материалы конференции «Физико-химические и петрографические исследования в науках о Земле»*, Борок, 25-26 сентября, 31.
- Kolesov G. M. (1994), Determination of microelements: neutron activation analysis in geochemistry and cosmochemistry, *J. Anal. Chem.*, 49, No.1, 50-58.

Г. М. КОЛЕСОВ Учреждение Российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, ул. Косыгина 19, 119991 Москва, Россия,  
e-mail: [drkolesov@mail.ru](mailto:drkolesov@mail.ru)