

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЛЕГКИХ ЛАНТАНИДОВ В ПОЧВАХ

© 2010 г. А. Т. Савичев¹, Ю. Н. Водяницкий²

¹ Геологический институт РАН, 119017, Москва, Пыжевский пер, 7

² Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии,
119017, Москва, Пыжевский пер, 7

Разработана методика разновидности рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного способа – рентгенорадиометрического анализа с использованием изотопного источника ²⁴¹Am для идентификации лантанидов: празеодима, неодима и самария. Методика основана на исключении искажающего влияния бария и лантана на линии празеодима и неодима, а также влияния лантана и селена на линии самария. На основе нового метода можно получить массовые данные о геохимии легких лантанидов в почвах.

Ключевые слова: рентгенорадиометрический энергодисперсионный анализ, почвы, празеодим, неодим, самарий.

ВВЕДЕНИЕ

Лантаниды входят к класс редких f-элементов. К лантанидам относят лантан (La) и его группу из 14 элементов. Их разделяют на две подгруппы: легкую цериевую с атомной массой менее 153 (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) и тяжелую иттриевую с атомной массой более 153 (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, исключение – иттрий).

Лантаниды в почвах изучены слабо из-за трудностей их определения (Самонова, 1992; Переломов, 2007). Интерес к лантанидам ученые начали проявлять в 90-х годах прошлого века, когда их начали широко применять в качестве микроудобрений ряда культур в Китае, что позволило повысить урожай и качество зерна (Evans, 1990; Wu, Guo, 1995; Zhu et al., 1995). Лантаниды накапливаются в почвах в результате неумеренного удобрения. Грунтовые воды и растения могут загрязняться в местах, обогащенных легкорастворимыми лантанидами, а также в почвах, длительно удоб-

ряемых осадками сточных вод (Zhu et al., 1995). Есть данные о сильном загрязнении морских прибрежных осадков лантанидсодержащими отходами промышленности (Olmez et al., 1991). В почвах России пока не выявлены положительные и отрицательные геохимические аномалии лантанидов как природного, так и техногенного происхождения. Не ясна степень их участия в основных почвообразовательных процессах.

В последние годы изучение лантанидов связано с применением дорогого метода масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой ICP MS (Кашулина и др., 2007; Переломов, 2007).

С применением нейтронно-активационного анализа на ядерном реакторе с использованием гамма-спектрометра в почвах определяют различные рассеянные элементы: La, Ce, Sm, Eu, Yb, Lu, Th, U – даже при их низкой концентрации (Инишева, Езупенок, 2007; Никонов и др., 1999). Но диагностика Pr и Nd этим методом затруднена из-за с малого времени жизни этих изотопов (Иванов, Бурмистенко, 1986).

Наиболее простым и дешевым методом изучения тяжелых металлов в почвах является рентгенофлуоресцентный (Савичев, Сорокин, 2000). Из редких элементов с его помощью в почвах определяют содержание циркония, ниобия, а из редкоземельных – иттрия. Но при материале анода рентгеновской трубки Mo, Rh, Ag и обычном напряжении 35–40 кВ диагностика других редких f-элементов возможна только по L-линиям. Их интенсивности в несколько раз ниже интенсивностей K-линий, к тому же слабые L-линии накладываются на яркие K-линии макроэлементов. Ниобий с $Z = 41$ – последний диагностируемый элемент при традиционном рентгенофлуоресцентном анализе, поскольку далее по энергетическому спектру расположены линии рассеяния материала анода, а элементы с порядковыми номерами, расположенными за элементом материала анода, не возбуждаются совсем.

Ситуация коренным образом меняется при использовании рентгенофлуоресцентной разновидности энергодисперсионного способа – рентгенорадиометрического, когда образец возбуждается не за счет излучения рентгеновской трубкой, а радиоизотопным источником с высокой энергией излучения. Для этой цели лучше всего подходит изотопный источник ^{241}Am . Преимущество этого подхода в том, что он активно возбуждает K-линии тяжелых эле-

ментов, которые не перекрываются с линиями макроэлементов. Другие преимущества – малое фоновое излучение по сравнению с рентгеновскими трубками, высокая стабильность излучения и малые размеры (Savichev, Vodyanitskii, 2009).

Цель работы: разработать методики рентгенорадиометрического определения празеодима, неодима и самария в почвах.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Разработка методики определения празеодима и неодима потребовала привлечения эталонных образцов. Для построения градуировочных графиков использовали стандартные образцы состава. Среди них были горные породы и почвы. Горные породы включали 18 образцов магматического состава. Они состояли из ультраосновной, основной, кислой и щелочной серий (Хитров, 1984). Государственные эталонные образцы горных пород включали: габбро СГД-1А, граниты СГ-1А и СГ-2, трапп СТ-1, алевролит СА-1 и др. Эталонные образцы почв включали: курский чернозем СП-1; московскую дерново-подзолистую почву СП-2; прикаспийскую светло-каштановую почву СП-3; краснозем СКР, серозем карбонатный ССК. Подробные сведения об использованных стандартных образцах состава приведены в справочнике (Стандартные образцы..., 1987). Объединение эталонов почв и горных пород правомерно, так как при таких высоких энергиях интенсивности линий изучаемых элементов не зависят от минерального и гранулометрического состава проб.

Содержание лантанидов определяли на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном анализаторе «РеСПЕКТ» (Толоконников, 2003), где образцы вместо излучения рентгеновской трубки возбуждались излучением изотопного источника ^{241}Am (энергия линии излучения 59.48 кэВ, активность – $3.7 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ стандартных образцов. Принцип определения лантанидов La и Ce в почвах рентгенорадиометрическим способом описан ранее (Savichev, Vodyanitskii, 2009). Но при диагностике более тяжелых лантанидов Pr, Nd и Sm имеются трудности. Их определение осложнено тем обстоятельством, что на основные $K_{\alpha 1,2}$ -линии Pr и Nd накладываются линии Ba $K_{\beta 1,2}$ и La $K_{\beta 1}$. Кроме того,

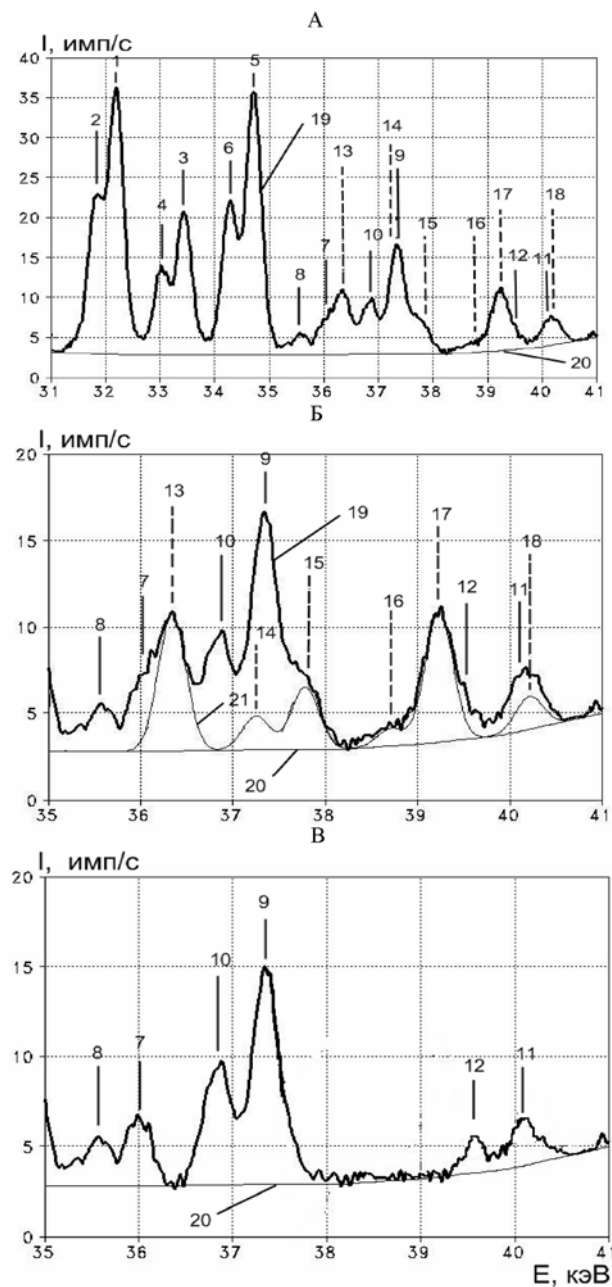
определение Pr осложняется низким содержанием его в почвах. Проблемы диагностики Sm такого же типа, что и для Pr и Nd. Диагностика всех названных элементов проводится по α -компонентам K-линий, при этом β -компоненты мешают диагностике. Определению Pr и Nd мешают линии Ba $K_{\beta 1,2}$ и La $K_{\beta 1}$, а определению Sm – линии La $K_{\beta 2}$ и Ce $K_{\beta 1,2}$.

На рис. 1А приведен общий вид спектра для области элементов Ba–Sm на примере образца иллювиально-гумусовой почвы из гор. В (разр. 7), геохимическая аномалия Хибинско-Ловозерской провинции. Особенно сильно линии накладываются в области энергий 35–38 кэВ, это приводит к заметному искажению истинных интенсивностей спектральных линий Pr и Nd. Подробный вид этого участка спектра показан на рис. 1Б.

Измерение истинных интенсивностей спектральных линий Pr, Nd и Sm. Основная задача при определении истинных интенсивностей линий Pr и Nd – корректно смоделировать искажающие линии Ba $K_{\beta 1,2}$ и La $K_{\beta 1}$. Для этого очень важно выбрать правильную модель контура спектральной линии. Был выбран аналитический подход, когда модель контура линии задается математической зависимостью, в нашем случае Гауссовой кривой. При этом предполагается фиксированное отношение интенсивностей α - и β -компонентов. Экспериментальное отношение интенсивностей линий Ba $K_{\alpha 1}$: Ba $K_{\beta 1}$ = 5:1. Однако в спектрах реальных образцов это отношение оказалось несколько меньше (на ~20%), и оно меняется в небольших пределах (разброс 10%) от образца к образцу, т.е. это отношение подвержено матричным эффектам, которые необходимо учесть при определении истинных интенсивностей линий Pr и Nd. Поэтому отношение α и β -компонентов подбиралось для каждого образца, исходя из наилучшего совпадения участка вершины линии Ba $K_{\beta 1}$ с экспериментально полученным спектром, как это показано на рис. 1Б. Кроме того, проводилась «подстройка» модельного контура по энергетической шкале путем параллельного сдвига.

После оптимального подбора K_{β} -компонентов Ba и La методом наименьших квадратов их линии вычитали из исходного спектра. Разность и есть спектр истинных интенсивностей K_{α} -линий Pr и Nd (рис. 1В).

Затем надо перейти от интенсивностей линий к концентрациям лантанидов.



Рентгенорадиометрические спектры образца иллювиально-гумусовой почвы из гор. В (разр. 7), геохимическая аномалия Хибинско-Ловозерской провинции. А – общий вид спектра в диапазоне элементов Ва–Sm. Б – моделирование мешающих β-компонентов для α-линий элементов Pr, Nd, Sm. В – истинный вид спектра для α-линий элементов Pr, Nd, Sm после вычитания мешающих β-компонентов. Местоположение спектральных линий: 1 – Ва Kα1, 2 – Ва Kα2, 3 – La Kα1, 4 – La Kα2, 5 – Ce Kα1, 6 – Ce Kα2, 7 – Pr Kα1, 8 – Pr Kα2, 9 – Nd Kα1, 10 – Nd Kα2, 11 – Sm Kα1, 12 – Sm Kα2, 13 – Ва Kβ1, 14 – Ва Kβ2, 15 – La Kβ1, 16 – La Kβ2, 17 – Ce Kβ1, 18 – Ce Kβ2; α-компоненты обозначены сплошными линиями, мешающие β-компоненты – пунктирными. 19 – исходный спектр, даваемый многоканальным анализатором, 20 – аппроксимация фонового излучения, 21 – моделирование мешающих β-компонентов.

Поиск связи между интенсивностями линий и концентрациями лантанидов. Поскольку ни один из эталонных образцов почв не аттестован на Pr, Nd и Sm, а из горных пород только три образца аттестованы на Nd и один на Pr и Sm, то поиск связи между интенсивностями спектральных линий и концентрациями анализируемых элементов (поиск уравнений связи) в традиционном исполнении невозможен.

Мы использовали обобщенную градуировочную кривую. Точки для La и Ce (элементы, достаточно полно аттестованные в эталонных образцах) с хорошей степенью точности ложатся на обобщенную кривую, также как и все известные точки для Pr, Nd и Sm. Следовательно, зависимость аналитического параметра от концентрации будет одинаковой для пяти лантанидов: La, Ce, Pr, Nd, Sm. Такой вывод вполне закономерен, если принять во внимание энергетическую близость линий этих элементов и энергетическую удаленность возбуждающего излучения.

Оценка погрешности определения Pr, Nd и Sm. Из-за недостаточной аттестации эталонных образцов на Pr, Nd, Sm оценить погрешность их определения традиционным способом невозможно. Оценку можно провести только из косвенных соображений. Ранее (Savichev, Vodyanitskii, 2009) получены значения K-факторов (т.е. отношение абсолютной ошибки определения концентрации к квадратному корню концентрации $\Delta C/\sqrt{C}$) 1.02 для La и 1.07 для Ce. Это означает, во-первых, что ошибка в определении этих эле-

ментов практически полностью состоит из ошибки измерения интенсивности спектральной линии, т.е. зависимость аналитического параметра от концентрации элементов (обобщенная градуировочная кривая) выбрана весьма точно. Подчеркнем, что точность анализа микроэлементов ограничена только точностью измерения интенсивностей линий (Савичев, Сорокин, 2000). Во-вторых, значения K-факторов показывают, что в измерениях интенсивностей линий достигнута практически предельная точность – для Пуассоновского процесса счета импульсов в энергодисперсионном анализаторе абсолютная ошибка измерения интенсивности равна квадратному корню интенсивности. Конечно, для Pr, Nd и Sm точность измерения интенсивностей будет хуже, чем для La и Ce, поскольку интенсивность последних измеряется после вычитания наложенных линий, величину K-фактора для них можно оценить как 2.

Метрологические показатели улучшались за счет увеличения времени накопления спектра: улучшение показателей происходит пропорционально квадратному корню времени накопления. Для образцов с низким содержанием лантанидов время накопления спектра на анализаторе «РеСПЕКТ» довели до 1.5 ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее простым и дешевым методом изучения тяжелых металлов в почвах является рентгенофлуоресцентный. Но при принятых условиях работы идентификация возможно только до ниобия с $Z = 41$. Ситуация коренным образом меняется при использовании рентгенорадиометрической разновидности рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного способа, когда образец возбуждается не за счет излучения рентгеновской трубкой, а радиоизотопным источником с высокой энергией излучения. Нами разработана методика идентификации празеодима, неодима и самария с использованием изотопного источника ^{241}Am . Методика основана на исключении искажающего влияния Ва и La на линии Pr и Nd, и влияния La и Ce на линии Sm.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Иванов И.Н., Бурмистенко Ю.Н. Нейтронно-активационный анализ и использование короткоживущих радионуклидов. М.: Энергоиздат, 1986. 160 с.

Инишева Л.И., Езупенок Е.Э. Содержание химических элементов в торфах верхового типа // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. науч. конф. М., 2007. Т. 2. С. 63–67.

Кашулина Г.М., Чекушин В.А. Богатырев И.В. Физическая деградация и химическое загрязнение почв Северо-Запада Европы // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. науч. конф. М., 2007. Т. 2. С. 74–78.

Никонов В.В., Лукина Н.В., Фронтасьева М.В. Рассеянные элементы в подзолистых Al-Fe-гумусовых почвах в условиях воздушного загрязнения медно-никелевым производством и изменения литогенного фона // Почвоведение. 1999. № 3. С. 370–382.

Переломов Л.В. Взаимодействие редкоземельных элементов с биотическими и абиотическими компонентами почв // Агрохимия. 2007. № 11. С. 85–96.

Савичев А.Т., Сорокин С.Е. Рентгенофлуоресцентный анализ содержания микроэлементов и тяжелых металлов в почвах // Агрохимия. 2000. № 12. С. 71–74.

Самонова О.А. Редкоземельные элементы: лантан, церий, самарий, европий – в лесостепных почвах Приволжской возвышенности // Почвоведение. 1992. № 6. С. 45–49.

Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Методические рекомендации / Сост. Н.В. Арнаут. Новосибирск, 1987. 204 с.

Толоконников И.А. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор состава вещества РеСПЕКТ // Атомная энергия. 2003. Т. 95. Вып.1. С. 69–70.

Хитров В.Г. Итоги аттестации системы стандартов химического состава магматических пород // Изв. АН СССР. Сер. Геол. 1984. С. 37–52.

Evans C.H. Biochemistry of the lanthanides. N.-Y: Plenum Press, 1990.

Olmez I., Sholkovitz E.R., Hermann D., Eganhouse R.P. Rare earth elements in sediments off Southern California: a new anthropogenic indicator // Envir. Sci. Technol. 1991. V. 25. P. 310–316.

Savichev A.T., Vodyanitskii Yu.N. Determination of barium, lanthanum and cerium contents in soils by the X-ray radiometric method // Eurasian Soil Science. 2009. V. 42. № 13. P. 1461–1469.

Wu Z.M., Guo B.S. Application of rare earth elements in agriculture and medicines // Bioinorganic chemistry of rare earth elements / Ed. J.Z. Ni. Beijing: Science Press, 1995. P. 13–55.

Zhu W.F., Xu S., Zhang H. Biological effect of rare earth elements in rare earth mineral zone in the south of China // Chin Sci. Bull. 1995. P. 914–916.