

М. А. Веселова

НОВАЯ МЕТОДИКА АНАЛИЗА ОЗЕРНЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ХЛОРА

Рентгеноспектральный метод определения химического состава вещества — один из наиболее динамично развивающихся методов современной науки. Существенным недостатком РФА является отсутствие широкого набора методик определения количественного состава исследуемых объектов. Проблема отсутствия методики анализа соленосных донных отложений решена с помощью создания образцов с определенной добавкой NaCl, что позволило получить корректные количественные данные по геохимическому составу толщи донных отложений.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, соленосные донные отложения, палеоэкологические реконструкции, Крымский полуостров.

M. Veselova

A NEW TECHNIQUE FOR ANALYZING LAKE SEDIMENTS WITH MUCH CHLORINE

X-Ray identification of substance chemicals is one of most dynamically developing methods of a modern science. A disadvantage of X-Ray analysis is lack of techniques for quantitative analysis. The problem of the lack of such technique for salty sediments was solved by means of creating samples with a certain additive. It allows to obtain authentic data on geochemical structure of sediments.

Keywords: X-Ray, salt sediments, paleoecological reconstructions, the Crimean Peninsula.

Рентгеноспектральный метод определения химического состава вещества — один из наиболее динамично развивающихся методов современной науки. Рентгеноспектральный анализ (РСА) отличается высокой точностью благодаря тому, что измерения интенсивностей аналитических линий происходят с относительно небольшой погрешностью (в современных спектрометрах эта ошибка не превышает десятых долей процента), что, безусловно, стоит отнести к достоинствам метода [5]. Метод широко применяется при региональных геоэкологических исследованиях [4], позволяющих проводить палеогеохимические реконструкции эволюции окружающей среды.

Среди существенных недостатков рентгенофлуоресцентного метода анализа (РФА) следует отметить отсутствие широкого набора методик определения количественного состава исследуемого объекта [2; 3]. В частности, в процессе исследования соленосных озер Крымского полуострова мы столкнулись с проблемой отсутствия стандартных образцов (СО) для анализа донных отложений с высоким содержанием хлора.

Для решения задачи были подготовлены образцы с необходимыми параметрами путем добавления в ГСО (государственные стандартные образцы) донных отложений и почв добавки определенного соединения. Создание новых стандартных образцов складывается из следующих этапов: оценка примерного содержания хлора в образцах; подбор СО для приготовления образцов с заданными характеристиками.

С интервалом 20 см из колонки донных отложений нами было отобрано более 20 образцов, в которых измерялась интенсивность спектральных линий хлора. Измерения проводились на вакуумном спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV».

Цель качественного анализа — определить наличие или отсутствие хлора в образце. Достигается это при сканировании по длинам волн (с заданным шагом) с записью интенсивности излучения в каждый момент сканирования.

В среднем интенсивность спектральных линий хлора составила от 10000–40000 мА. Полученные спектры сравнивались со спектрами морских донных отложений ООПЕ с известными содержаниями хлора (рис. 1).

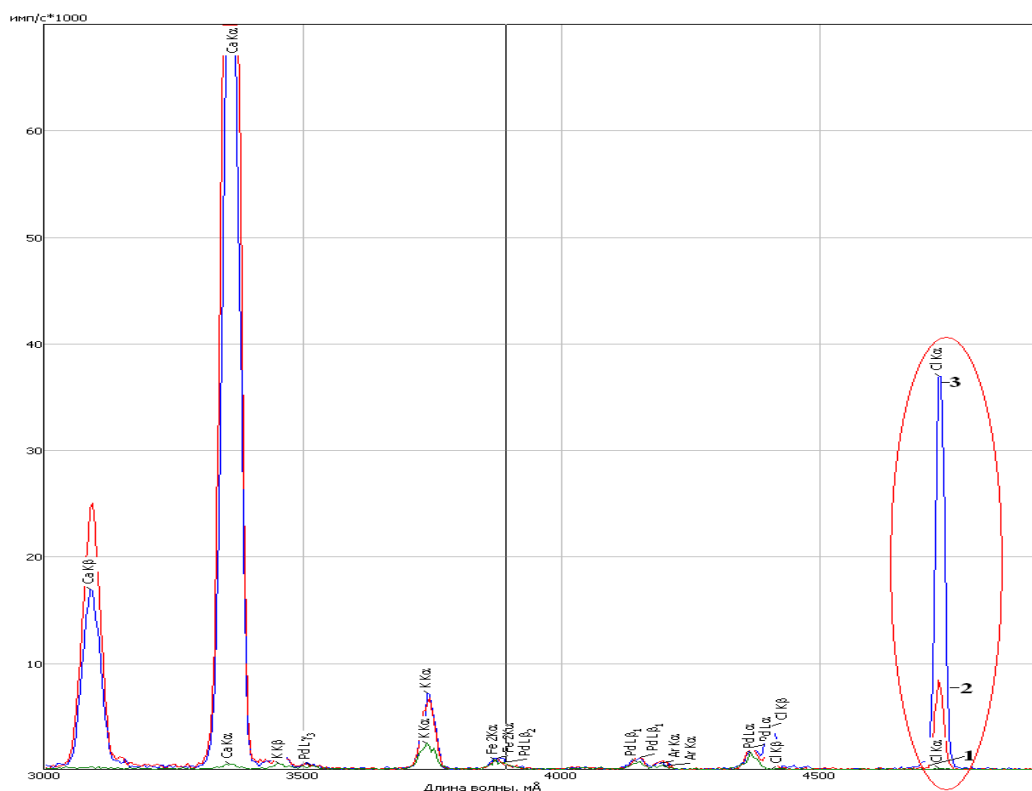


Рис. 1. Интенсивность спектральных линий хлора в образцах с высоким содержания хлора и ООПЕ:
 1 — ООПЕ; 2 — образец с интенсивностью хлора 10000 мА;
 3 — образец с интенсивностью хлора 40000 мА

Было установлено, что содержание хлора в исследуемых образцах составляет примерно от 5 до 25%. В качестве добавки была выбрана особо чистая поваренная соль (NaCl).

Далее были взяты СО почв известного состава и в них были внесены различные навески реактива. Образцы были подобраны таким образом, чтобы после внесения добавки получить содержания хлора в диапазоне от 5 до 25% и одновременно содержания натрия в диапазоне от 15 до 25%.

Массы навесок (добавок) рассчитывались следующим образом:

$$(A_0 \cdot I / \Sigma A_0) \cdot (K \cdot G / 100),$$

где: A_0 — атомная масса Cl; I — индекс Cl; ΣA_0 — суммарная атомная масса NaCl; K — требуемое содержание Cl в смеси; G — масса смеси.

Содержание всех элементов (кроме натрия и хлора) в приготовленных нами образцах получаем произведением содержания вещества в СО на коэффициент J :

$$J = 1 - X/G,$$

где: X — масса добавки; G — масса смеси.

Содержание натрия и хлора рассчитывается следующим образом:

$$(A_1 \cdot q_1 + A_2 \cdot q_2) / (q_1 + q_2),$$

где: A_1 — содержание натрия (хлора) в добавке; A_2 — содержание натрия (хлора) в СО; q_1 — масса добавки; q_2 — масса СО.

Если массовая доля хлора в стандартном образце не аттестована, то принималось, что она равняется нулю. При низких содержаниях хлора погрешность, вносимая таким допущением, незначительна.

Приготовленные образцы оценивались на однородность следующим образом: все образцы партии анализировались по пять раз, измерения проводились при различных положениях образца. Результаты анализа (массовая доля элемента) заносились в таблицу (табл. 1). Индекс n — соответствует номеру образца, j — номеру анализа.

Таблица 1

Результаты анализа

СО	Результат анализа, %			
	1	2	...	J
Номер образца в партии				
1	C_{11}	C_{12}	...	C_{1j}
2	C_{21}	C_{22}	...	C_{2j}
...
N	C_{n1}	C_{n2}	...	C_{nj}

Результаты анализа при оценке характеристики однородности обрабатывались по ГОСТ 8.531 «Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов». Применялись следующие способы оценивания однородности [1] с учетом специфики материала СО и метода анализа:

- Вычислялось среднеарифметическое всех $N \cdot J$ результатов

$$\bar{C} = \sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J C_{nj} / J * N \tag{1}$$

и среднее арифметическое для J результатов каждой пробы:

$$\bar{C} = \sum_{j=1}^J C_{nj} / J. \quad (2)$$

- Вычислялись суммы квадратов отклонений результатов анализа для каждой пробы:

$$SS_e = \sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J (C_{nj} - \bar{C}_n)^2. \quad (3)$$

• Вычислялись суммы квадратов отклонений средних арифметических для каждого образца и среднеарифметического всех результатов:

$$SS_h = J * \sum_{n=1}^N (\bar{C}_n - \bar{C})^2. \quad (4)$$

• Вычислялись средние квадраты отклонений результатов анализа от средних значений для каждой пробы:

$$\overline{SS_e} = SS_e / |N * (j - 1)| \quad (5)$$

и между пробами

$$\overline{SS_H} = SS_H / (N - 1). \quad (6)$$

Характеристику однородности оценивали по формуле

$$S_H = \sqrt{(\overline{SS_H} - \overline{SS_e}) / J}.$$

Полученные результаты позволяют использовать приготовленные нами образцы при создании градуировки для анализа соленых донных отложений.

Создание градуировки для анализа донных отложений с высоким содержанием хлора

Градуировка (или продукт) — это файл, содержащий в себе всю информацию, необходимую для выполнения количественного анализа образцов. Под количественным анализом подразумевается расчет содержаний химических элементов, при котором измеренная интенсивность сравнивается с градуировочной характеристикой.

За основу новой градуировки для анализа отложений соленых озер мы берем градуировку для почв и донных отложений.

Для того чтобы создаваемый продукт определял содержание хлора в образцах, в градуировку необходимо добавить новую аналитическую линию (рис. 2), т. е. указать, на какой длине волны и с какими параметрами спектрометр должен выполнить измерение интенсивности [5]. В нашем случае аналитическая линия будет связана с рентгеноспектральной линией хлора, а аналит (анализируемый параметр) будет показывать, каково содержание хлора в образце (рис. 3).

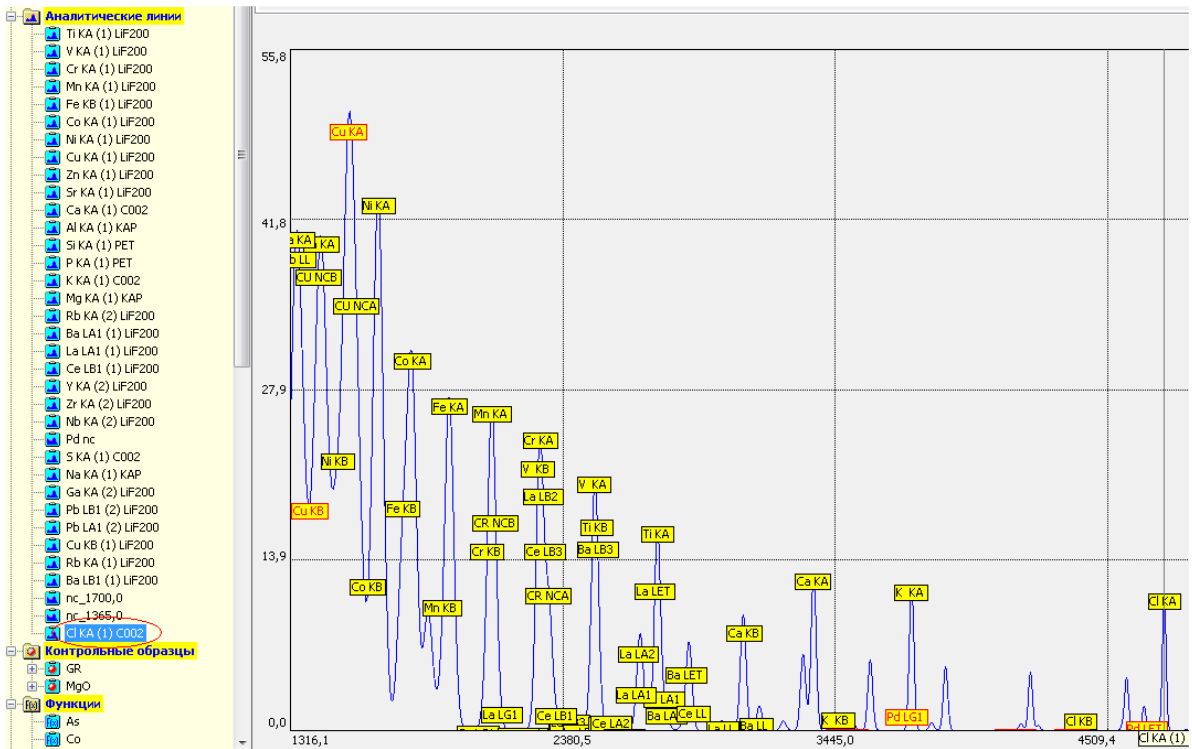


Рис. 2. Добавление аналитической линии — CI KA

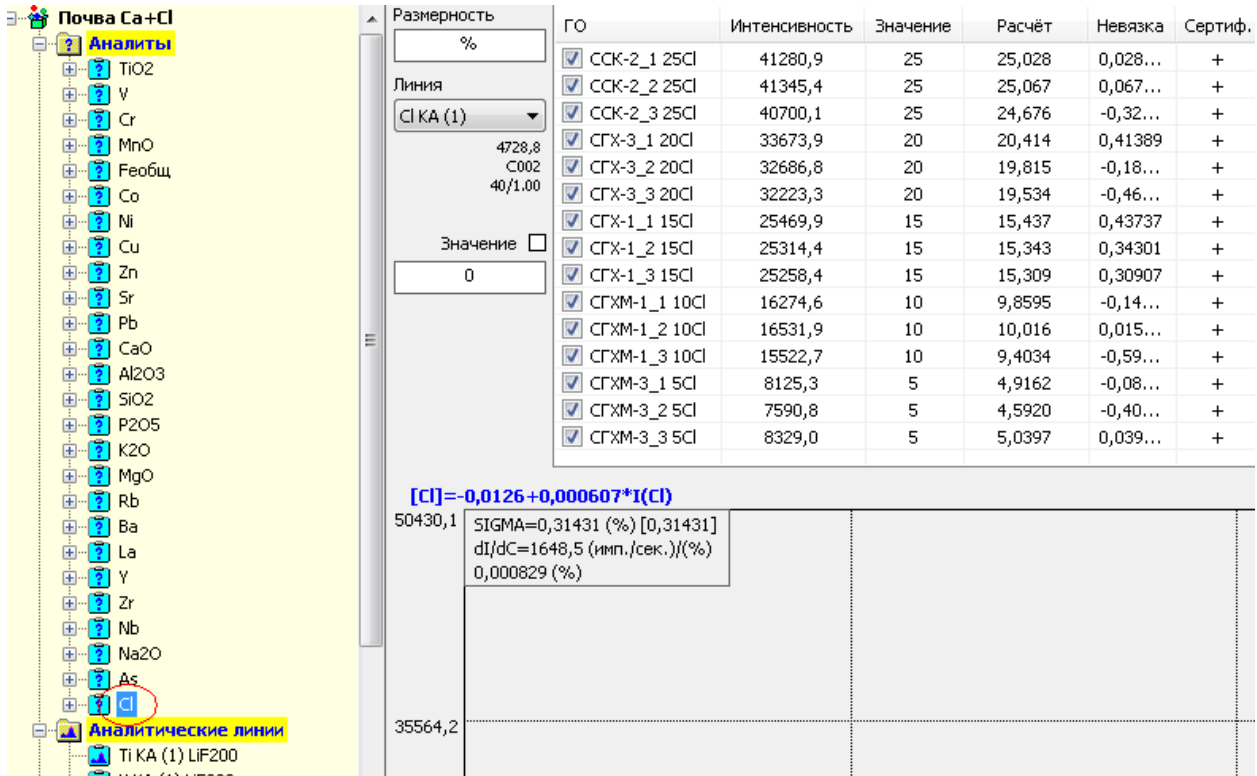


Рис. 3. Добавление аналита — CI

После того, как новая линия добавлена, в градуировке необходимо задать параметры для ее измерения (рис. 4): выбрать кристалл и порядок отражения для измерения линии, задать экспозицию.

Рис. 4. Параметры измерения аналитической линии CI KA

Далее мы измеряем имеющиеся в исходной градуировке образцы на содержание хлора и добавляем приготовленные нами образцы, как градуировочные (рис. 5). Вносим в градуировку рассчитанные нами содержания элементов.

Линия	Положение	Кристалл	ВИП...
Ti KA (1)	2749,8	LIF200	40/4.00
Ti bp (1)	2700,0	LIF200	40/4.00
V KA (1)	2504,9	LIF200	40/4.00
V bp (1)	2430,0	LIF200	40/4.00
V bp (1)	2600,0	LIF200	40/4.00
Cr KA (1)	2291,1	LIF200	40/4.00
Cr bp (1)	2265,0	LIF200	40/4.00
Mn KA (1)	2103,2	LIF200	40/4.00
Mn bp (1)	2070,0	LIF200	40/4.00
Fe KB (1)	1756,7	LIF200	40/2.00
Co KA (1)	1790,4	LIF200	40/4.00
Co bp (1)	2070,0	LIF200	40/4.00
Ni KA (1)	1659,3	LIF200	40/4.00
Ni bp (1)	1635,0	LIF200	40/4.00
Ni bp (1)	1685,0	LIF200	40/4.00
Cu KA (1)	1541,9	LIF200	40/4.00
Zn KA (1)	1436,5	LIF200	40/4.00
Zn bp (1)	1365,0	LIF200	40/4.00
Zn bp (1)	1475,0	LIF200	40/4.00
Sr KA (1)	876,7	LIF200	40/4.00
Ca KA (1)	3359,6	C002	40/1.00
Al KA (1)	8339,9	KAP	40/4.00
Si KA (1)	7126,2	PET	40/4.00
P KA (1)	6157,0	PET	40/4.00
K KA (1)	3742,3	C002	40/4.00
Mg KA (1)	9890,0	KAP	40/4.00
Rb KA (2)	1854,0	LIF200	40/4.00
Rb bp (2)	1800,0	LIF200	40/4.00
Rb bp (2)	1890,0	LIF200	40/4.00
Ba LA1 (1)	2775,4	LIF200	40/4.00
Ba bp (1)	2700,0	LIF200	40/4.00
Ba bp (1)	2810,0	LIF200	40/4.00
La LA1 (1)	2665,7	LIF200	40/4.00
La bp (1)	2635,0	LIF200	40/4.00
La bp (1)	2700,0	LIF200	40/4.00
Ce LB1 (1)	2355,7	LIF200	40/4.00
Ce bp (1)	2325,0	LIF200	40/4.00
Ce bp (1)	2430,0	LIF200	40/4.00

Рис. 5. Добавление новых градуировочных образцов

Таким образом, мы получаем градуировку для анализа донных отложений с высоким содержанием хлора и тем самым имеем возможность получить количественные данные по геохимическому составу разреза.

Появление на градуировочном графике целого ряда точек (с помощью введения новых СО) позволяет расширить возможности анализа и получить более корректные данные по содержанию других химических элементов.

Выводы

Добавление новой аналитической линии в имеющийся продукт позволило нам количественно оценить содержание хлора в толще донных отложений, а также получить более полные данные по химическому составу толщи донных отложений.

Разработанная модификация рентгенофлуоресцентного метода прошла апробацию при исследованиях донных соленосных отложений Сакского озера (Крымский полуостров) и оказалась весьма эффективной при восстановлении палеоэкологических обстановок неогена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 8.531 «Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности».
2. Методика выполнения измерения массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа М049-П/04. — СПб.: ООО «НПО Спектрон», 2002.
3. Методы рентгеноспектрального анализа. Новосибирск: Наука, 1986. 175 с.
4. *Нестеров Е. М., Тимиргалеев А. И., Маслова Е. В.* Оценка техногенного воздействия на городскую среду на основе изучения геохимии донных отложений // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2008. №2. С. 96–99.
5. QAV. Программное обеспечение для спектрометров серии Спектроскан. Количественный анализ. СПб.: ООО «НПО Спектрон», 2004. 140 с.

REFERENCES

1. GOST 8.531 «Standartnye obrazcy sostava monolitnyh i dispersnyh materialov. Sposoby otsenivaniya odnorodnosti».
2. Metodika vypolnenija izmerenija massovoj doli metallov i oksidov metallov v poroshkovyh probah pochv metodom rentgenofluorescentnogo analiza M049-P/04. SPb.: ООО «NPO Spektron», 2002.
3. Metody rentgenospektral'nogo analiza. Novosibirsk: «Nauka», 1986. 175 s.
4. *Nesterov E. M., Timirgaleev A. I., Maslova E. V.* Ocenka tehnogennoho vozdejstvija na gorodskuju sredu na osnove izuchenija geohimii donnyh otlozhenij // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Severo-Kavkazskij region. Estestvennye nauki. 2008. №2. S. 96–99.
5. QAV. Programmnoe obespechenie dlja spektrometrov serii Spektroskan. Kolichestvennyj analiz. SPb.: ООО «NPO Spektron», 2004. 140 s.

А. В. Григорьев

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СПОСОБЫ ДОБАВОК И ВНЕШНЕГО СТАНДАРТА

Рассматриваются способы анализа растительных материалов при недостаточном количестве стандартных образцов. Предлагаются способы добавок и внешнего стандарта для анализа растительных материалов рентгенофлуоресцентным методом. Оценивается погрешность внесения добавки в виде комплексного раствора ионов металлов. Предлагается способ линеаризации градуировочного уравнения для способа внешнего стандарта.