

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 421 (2017), 82 – 90

I. Yu. Silachyov

Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

E-mail: silachyov@inp.kz

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF GEOLOGICAL SAMPLES FOR RARE METALS USING Fe AS AN INTERNAL STANDARD

Abstract. Instrumental neutron activation analysis (INAA) of mineral resources element content is still beyond comparison concerning its precision and sensitivity among the other up-to-date nondestructive analytical techniques. Nevertheless, constant pressure from them INAA encounters in the market of analytical services brought to the necessity to develop new INAA approaches to enhance its competitive strength, and this is especially important for rare metal analysis. The present work deals with one of such approaches consisting in applying the internal standard method to the single comparator INAA of geological samples based on the results of another independent analytical method. X-ray fluorescence (XRF) analysis with a laboratory spectrometer RLP-21T by a domestic producer was used as such a method. Fe as the internal comparator to conduct INAA is determined with high precision by XRF analysis, not worse than the uncertainties associated to expensive high-quality reference materials (CRM) certified for element content in rocks and minerals.

Applicability analysis of the simplified INAA under consideration comparing with classical single comparator method or K_0 -method showed its broad potential to solve the task. To evaluate trueness of a range or rare metal analysis, including rare-earth metals, 17 elements in 13 geological CRMs were measured, a part of them being not certified for Fe content. Relative uncertainty of this metal analysis by comparator INAA using Fe as the internal standard appeared not more than 8%. Along with other advantages it makes possible to recommend this approach to implement routine analysis of a large series of similar rock types according to III category of precision.

Keywords: neutron activation analysis, rare metals, geological samples

УДК 543.621

И. Ю. Силачѐв

РГП «Институт ядерной физики», Алматы, Казахстан

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Fe В КАЧЕСТВЕ ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА

Аннотация. Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) элементного состава минерального сырья до сих пор непревзойден в отношении чувствительности и точности среди современных неdestructивных методов анализа. Однако постоянное давление с их стороны на рынке аналитических услуг привело к необходимости разработки новых подходов к ИНАА для повышения его конкурентоспособности, что особенно актуально для анализа редких металлов. В данной работе рассмотрен один из таких подходов, заключающийся в применении способа внутреннего стандарта в компараторном ИНАА геологических образцов по результатам другого независимого метода. В качестве такового использован рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА), выполняемый с помощью лабораторного прибора РЛП-21Т отечественного производителя. Fe, как внутренний компаратор для ИНАА, определяется методом РФА с высокой точностью, не уступающей погрешности аттестации элементов в дорогостоящих высококачественных стандартных образцах (СО) состава горных пород и минералов.

Анализ условий применимости рассматриваемого упрощенного варианта ИНАА по сравнению с классическим компараторным или K_0 методом показал возможность его широкого использования для решения поставленной задачи. С целью оценки правильности определения содержания ряда редких металлов, включающих редкоземельные металлы, проведен анализ 17 элементов в 13 СО геологических объектов, в том числе часть из них, не аттестованных на содержание Fe. Относительная погрешность анализа этих металлов компараторным ИНАА, с использованием Fe в качестве внутреннего стандарта, составила не более 8%. Вместе с другими преимуществами это позволяет рекомендовать данный подход для рутинного анализа по III категории точности крупных партий близких по составу геологических образцов.

Ключевые слова: нейтронно-активационный анализ, редкие металлы, геологические образцы.

Введение. Инструментальный нейтронно-активационный анализ – один из немногих современных методов, применяемых для решения сложных аналитических задач, таких как определение содержания редких металлов (РМ) в геологических образцах и минеральном сырье [1-6].

Среди различных способов стандартизации, в ИНАА широко распространен относительный метод с применением стандартных образцов состава в качестве внешнего стандарта, ввиду его очевидной простоты и надежности при соблюдении определенных условий анализа [7] и требований к СО. К основным недостаткам использования стандартных образцов относят их высокий расход, высокую стоимость и ограниченность по ассортименту высококачественных СО с низкими погрешностями аттестованных значений, не превышающими (8-10)% [8]. Более доступные СО, например, производства ИГХ СО РАН [9], в ряде случаев не позволяют проводить количественный анализ по III категории точности [10] из-за высоких погрешностей аттестованных элементов. Другой недостаток относительного метода – необходимость корректировки интенсивностей аналитического сигнала СО из-за спектральных интерференций и продуктов деления U. Источником дополнительной погрешности анализа может также служить неоднородность материала СО при взятии небольшой навески (обычно не более 100 мг).

В отличие от относительного метода, компараторный ИНАА, включая K_0 -метод, не требует стандартных образцов для построения градуировочных зависимостей. Удельную активность радионуклида-компаратора пересчитывают в удельные активности радионуклидов анализируемых элементов с помощью основного уравнения нейтронно-активационного анализа и набора табличных констант [11]. В качестве элемента-компаратора чаще всего используют Au в составе Au-содержащей Al проволоки или фольги. Поскольку компаратор представляет собой отдельный образец, компараторный ИНАА также опирается на способ внешнего стандарта.

Компараторный метод стандартизации устраняет большинство недостатков относительного метода, обусловленных использованием СО. Собственный недостаток метода – необходимость введения поправок, вызванная различием геометрий измерений и свойств материалов образцов и компаратора. Компараторный ИНАА требует оценки дополнительных параметров нейтронного потока и, следовательно, более сложных вычислений [12]. Он также может привести к потере точности анализа по сравнению с относительным методом вследствие влияния эффекта самопоглощения нейтронного потока как результат существенного различия массы, геометрической формы и состава компаратора и геологических образцов.

Использование в компараторном методе способа внутреннего стандарта позволяет повысить точность анализа за счет учета геометрии измерений и состава каждого образца. При наличии внутриоблучательного контейнера существенного градиента потока нейтронов, он будет учитываться автоматически.

Для расчета содержаний анализируемых элементов необходимо знать отношение плотностей потоков резонансных и тепловых нейтронов $1/f$ в каждом образце. Однако, как отмечено в руководстве по программному обеспечению K_0 -метода, это отношение не меняется как внутри облучательного контейнера, так и со временем [13]. Поэтому при облучении схожих образцов в одной и той же позиции выбранного канала, отношение $1/f$ во всех образцах можно считать неизменным. В этом случае для расчета массовых долей элементов способом внутреннего стандарта достаточно знать содержание только одного элемента в каждом образце.

В качестве элемента сравнения используют матричные и основные элементы – Ca, Na, Rb, Sc [14-17], в зависимости от объекта исследований. При анализе геологических образцов наиболее

удобным внутренним компаратором считают Fe [19], поскольку изотоп ^{59}Fe обладает подходящим набором ядерно-физических констант, а элемент Fe характеризуется высоким кларковым содержанием и широко распространен во всех типах горных пород.

Существуют различные способы определения массовой доли элемента сравнения, включая стандартный K_0 -метод и относительный метод. Можно также использовать независимый метод, например, в работе [20] с этой целью был впервые предложен рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА). Значительный прогресс, достигнутый за последнее время в энергодисперсионном варианте РФА, позволяет определять содержания Fe в горных породах с относительной погрешностью, сопоставимой с погрешностью аттестации РМ в высококачественных СО. К неизменным достоинствам этого подхода относят частое комплексирование методов РФА и ИНАА, что делает содержание Fe в геологических образцах легко доступным [21].

В данной работе проведена экспериментальная оценка правильности однокомпараторного ИНАА с использованием Fe, определенного по результатам РФА, в качестве внутреннего стандарта для измерения содержания ряда редких и редкоземельных металлов в СО состава различных геологических объектов.

Теоретическое обоснование

Содержание любого элемента в анализируемом образце C_a (%) способом внутреннего стандарта может быть получено на основании уравнения простого компараторного метода стандартизации [11] (индекс a соответствует определяемому элементу, индекс c – компаратору):

$$C_a = C_c \frac{k_c J_a \varepsilon(E_c)(f + Q_0^c)(SDC)_c G_c F_c}{k_a J_c \varepsilon(E_a)(f + Q_0^a)(SDC)_a G_a F_a} K_{a,c}, \quad (1)$$

где C_c – содержание элемента-компаратора (%); J – скорость счета за вычетом фона в пике полного поглощения аналитических гамма-линий соответствующего изотопа, имп/с; $\varepsilon(E)$ – относительная эффективность регистрации детектором гамма-излучения измеряемой энергией, %; Q_0 – отношение резонансного интеграла I_0 (см²) к сечению активации тепловыми нейтронами σ_0 (см²); f – отношение плотностей потоков тепловых и резонансных нейтронов; S – коэффициент «насыщения», зависящий от времени облучения t_{ir} и постоянной распада λ ; D – коэффициент распада, зависящий от времени «остывания» t_d после окончания облучения; C – поправка на время измерения образца t_m ; G – коэффициент коррекции самопоглощения образцом потока тепловых и резонансных нейтронов; F – коэффициент коррекции самопоглощения образцом гамма-излучения аналитической линии; и k – коэффициент (k -фактор), образованный из произведения ядерных констант:

$$k = \sigma_0 \theta P_\gamma M^{-1}, \quad (2)$$

где θ – доля активируемого изотопа в естественной смеси изотопов; P_γ – выход аналитической гамма-линии (%), M – атомная масса элемента, Да.

Эмпирический поправочный коэффициент $K_{a,c}$ компенсирует систематическую погрешность анализа, обусловленную погрешностями определения ядерных констант, экспериментального параметра f и градуировки детектора по эффективности регистрации.

Фактор времени SDC в явном виде может быть представлен следующим образом:

$$SDC = (1 - \exp(-\lambda t_{ir})) \exp(-\lambda t_d) (1 - \exp(-\lambda t_m)) / \lambda t_m. \quad (3)$$

Как и должно быть для способа внутреннего стандарта, выражение (1) не содержит геометрического фактора, а также массы образца (в отличие от способа внешнего стандарта), поскольку используемое для расчета C_a содержание элемента-компаратора относится к тому же образцу.

В случае проведения анализа по долгоживущим радионуклидам поправка на время измерения C всегда составляет менее 1%, и ей можно пренебречь.

Коэффициент коррекции самопоглощения G очень близок к 1 для подавляющей части типов горных пород, руд и минералов при массе навески образца до 200 мг, и им также можно пренебречь [22]. Если содержание элемента сравнения определено по независимой методике измерений, ИНАА с использованием способа внутреннего стандарта может быть применен для анализа образцов подверженных самопоглощению тепловых нейтронов, поскольку этот эффект влияет одинаково на все элементы в образце [17]. Даже в случае анализа рудных содержаний редкоземельных металлов, характеризующихся высокими значениями I_0 и σ_0 , эффект самопоглощения можно легко свести до пренебрежимой величины (<5%) путем простого уменьшения навески анализируемого образца.

Коэффициент коррекции самопоглощения гамма-излучения F необходимо принимать во внимание только в случае анализа объемных образцов [23] или при определении элементов в тяжелой матрице [24], и им можно вполне пренебречь при ИНАА небольших навесок геологических образцов в обычной Al-Si матрице.

Для вычисления отношения $1/f$ в образцах должны быть известны содержания, по крайней мере, двух легко определяемых элементов с низким и высоким значениями Q_0 . Если первый из них – Fe, то вторым, в зависимости от содержания, может быть Rb, Sr, Ba, Cs, Th, или U. Значения $1/f$ получают, решая систему из двух уравнений (1) для двух элементов. Тогда для обычных условий анализа горных пород, при которых перечисленные выше коэффициенты коррекции стремятся к 1, отношение потоков эпитепловых и тепловых нейтронов составляет ($Q_{0,1} \ll Q_{0,2}$):

$$\frac{1}{f} = \frac{C_2 \sigma_{0,2} - C_1 B \sigma_{0,1}}{C_1 B I_{0,1} - C_2 I_{0,2}}, \quad (4)$$

где

$$B = \frac{J_2 \varepsilon(E_1) M_2 \theta_1 P_{\gamma,1}(SD)_1}{J_1 \varepsilon(E_2) M_1 \theta_2 P_{\gamma,2}(SD)_2}$$

и нижние индексы 1 и 2 соответствуют двум элементам. Такой способ расчета приемлем, если нейтронный поток не слишком термализован, как, например, в исследовательском реакторе ВВР-К. В случае высокотермализованного потока неопределенность оценки величины $1/f$ будет слишком высока, и тогда для ее расчета необходимо использовать метод Cd-го отношения.

Методика исследования

С целью оценки значений $1/f$ и $K_{a,Fe}$ использованы архивные данные измерений стандартных образцов относительным методом ИНАА за продолжительный период времени (18 месяцев). Коэффициенты коррекции $K_{a,Fe}$ для определения содержания РМ по отношению к Fe в качестве внутреннего стандарта оценены на основании нескольких десятков измерений до 10 различных СО: горных пород и минералов, почвы, золы уноса и донных отложений. Некоторые стандартные образцы не участвовали в оценке, поскольку они приводили к значениям $K_{a,Fe}$, несопоставимым с другими в пределах разумного расхождения <10%, либо не обеспечивали необходимую воспроизводимость. Не рассматривая случаев низкой скорости счета аналитических гамма-линий, это расхождение было объяснено высокой погрешностью аттестации РМ, а также существенными спектральными интерференциями. Повышенное рассеяние отдельных значений $K_{a,Fe}$ замечено для СО с высокими значениями рекомендуемой представительной массы навески (>200 мг) для соответствующих элементов.

Определение содержания Fe в СО состава геологических объектов выполнено методом РФА с использованием лабораторного энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра РЛП-21Т (ТОО «АспанГЕО», Алматы), предназначенного для анализа порошковых проб горных пород, минералов, руд, концентратов и т.д., внесенного в Реестр Государственной системы обеспечения единства измерений Республики Казахстан. В соответствии с зарегистрированной методикой анализа, приписанные значения относительной погрешности определения содержания

Fe составляют (2-8)%, что сопоставимо с неопределенностью аттестованных значений РМ в высококачественных СО [8]. Алгоритм обработки спектра, реализованный в РЛП-21Т, включает учет эффекта матрицы на основе высокоэффективного варианта метода фундаментальных коэффициентов, не требующего измерения стандартных образцов для расчета содержаний.

Масса анализируемого образца (Al-Si матрица) в кювете спектрометра достигает (5-7) г и существенно превышает массу навески того же материала для проведения ИНАА. Довольно большой образец – важное преимущество РФА, снимающее вопрос представительности (минимальной массы), актуальный при анализе микроэлементного состава минерального сырья методом ИНАА. Поэтому, если использовать Fe в качестве внутреннего стандарта в компараторном ИНАА, случайная погрешность измерений должна быть меньше, чем в случае анализа относительным методом.

Оценка правильности определения содержаний ряда редких металлов описываемым вариантом ИНАА проведена с помощью комплекта многоэлементных СО состава различных материалов, произведенных в ряде европейских стран, КНР и в Российской Федерации.

Навески выбранных СО массой около 100 мг запечатывали в двойные полиэтиленовые пакетики, упаковывали в Al фольгу и помещали в облучательный контейнер. Облучение образцов проведено в течение (2-3) ч в «мокром» канале №8-9, позиция №3, легководного исследовательского реактора ВВР-К Института ядерной физики (ИЯФ) РК при плотности потока нейтронов порядка $10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Гамма-спектрометрические измерения облученных образцов проводили дважды – спустя 7 и 30 дней «остывания». Время набора спектра составляло 20 минут и 40 минут, соответственно. В обоих случаях использовали гамма-спектрометрический комплекс производства Canberra, состоящий из коаксиального детектора из сверхчистого Ge с расширенным энергетическим диапазоном GX5019 (относительная эффективность регистрации 50%, энергетическое разрешение 1.86 кэВ по линии 1332 кэВ ^{60}Co) и многоканального анализатора импульсов DSA-1000. Градуировка детектора по относительной эффективности регистрации проведена с помощью образцового источника гамма-излучения изотопов европия (^{152}Eu , ^{154}Eu , ^{155}Eu) и изотопного источника ^{133}Ba , оба производства Canberra. Набор и последующую обработку спектров проводили с помощью программного обеспечения, разработанного в ИЯФ. Коэффициенты вклада продуктов деления U для определения La, Ce, Nd и Ho найдены эмпирически, путем облучения и измерения специального образца, приготовленного из стандартного раствора U производства Perkin Elmer.

Таблица 1 – Основные ядерные параметры и интерференции радионуклидов, используемых для ИНАА редких металлов способом внутреннего состава

Радионуклид	Период полураспада, дней	Энергия, кэВ	Квантовый выход, %	Интерференции
^{59}Fe	44.5	1099.2	56.5	
^{46}Sc	83.8	889.3	99.9	
^{140}La	1.7	1596.2	95.4	U(n,f)
^{141}Ce	32.5	145.4	48.3	U(n,f)
^{147}Nd	11.0	91.1	28.1	U(n,f)
^{153}Sm	1.9	103.2	29.3	^{239}Np , ^{153}Gd
^{152}Eu	4943	121.8	28.7	
^{153}Gd	240.4	103.2	21.1	^{153}Sm , ^{233}Pa
^{160}Tb	72.3	298.6	26.1	
^{166}Ho	1.1	80.6	6.7	^{133}Xe
^{170}Tm	128.6	84.3	2.5	^{182}Ta
^{175}Yb	4.2	396.3	13.2	
^{177}Lu	6.6	208.4	10.4	
^{86}Rb	18.8	1077.0	8.6	
^{134}Cs	754	604.7	97.6	
^{181}Hf	42.4	482.2	80.5	
^{182}Ta	114.7	1221.4	27.2	
^{233}Pa (^{232}Th)	26.9	311.9	38.5	

Основные ядерные параметры аналитических гамма-линий радионуклидов, используемые для определения содержаний ряда РМ, и учитываемые интерференции приведены в Таблице 1. $U(n,f)$ означает тот же самый радионуклид, как продукт деления U . ^{133}Xe – тоже продукт деления U , но уже учитывался как спектральная интерференция. Влияние других интерференций в близких по составу матрицах незначительно и не учитывалось.

Отношение потоков эпитепловых и тепловых нейтронов и его временная стабильность в выбранной позиции канала №8-9 оценены на основании уравнения (4) с помощью нескольких СО, неоднократно облученных в разное время. Для расчета отдельных значений $1/f$ использованы Rb и Cs, поскольку для этих элементов с высоким Q_0 скомпилировано максимальное количество (около 90) индивидуальных оценок $1/f$. Как и ожидалось, временного тренда величины $1/f$ выявлено не было. Статистический анализ показал, что все значения сформированной выборки принадлежат одной генеральной совокупности, которая может быть описана нормальным законом распределения. В этом случае среднее значение величины $1/f$ составляет 0.028 ± 0.004 ($P = 0.95$, $\sigma = 0.002$) – обычное отношение для частично термализованного потока легководных реакторов. Несмотря на большое количество измерений, погрешность среднего довольно велика (около 14%), что говорит о необходимости использования других элементов в этих целях, например Zr. Два изотопа Zr со значениями Q_0 5.3 и 252 позволяют более точно оценить величину $1/f$ по одному элементу.

Результаты и обсуждение

Для оценки правильности определения содержания ряда редкоземельных металлов компараторным ИНАА с использованием способа внутреннего стандарта выбраны 3 стандартных образца, массовая доля Fe в которых не аттестована: BCR-667 (отложения в эстуарии, Бельгия), CC-690 (известковая почва, Великобритания) и SL-3 (речные отложения, МАГАТЭ). Облучение и измерение этих СО выполнено, как описано выше. Определение содержания Fe проведено с помощью РЛП-21Т. Измеренные значения содержаний РЗМ вместе с аттестованными значениями приведены в Таблице 2. Прочерки означают отсутствие аттестованных значений. Абсолютная погрешность измеренных значений оценена на основании приписанного показателя точности методики выполнения измерений на рентгенофлуоресцентном спектрометре РЛП-21Т [25] и статистической погрешности определения соответствующих элементов методом ИНАА.

Таблица 2 – Результаты определения содержания редкоземельных металлов компараторным ИНАА с использованием Fe в качестве внутреннего стандарта

Стандартный образец	BCR-667		CC-690		SL-3	
Элемент	Аттестованное значение	Измеренное значение	Аттестованное значение	Измеренное значение	Аттестованное значение	Измеренное значение
Fe, %*	-	4.72 ± 0.17	-	2.27 ± 0.17	-	1.07 ± 0.08
Sc, г/г	13.7 ± 0.7	14.2 ± 0.9	7.9 ± 0.9	7.9 ± 0.5	3.91 ± 0.27	3.82 ± 0.26
La, г/г	27.8 ± 1.0	30.2 ± 1.7	24.4 ± 1.7	24.6 ± 1.5	22.5 ± 1.0	22.7 ± 1.4
Ce, г/г	56.7 ± 2.5	56.6 ± 3.3	49.1 ± 2.5	46.1 ± 2.8	45.5 ± 1.7	46.6 ± 2.8
Nd, г/г	25.0 ± 1.4	24.1 ± 1.4	19.1 ± 2.2	18.8 ± 1.3	21.5 ± 1.5	20.8 ± 1.3
Sm, г/г	4.66 ± 0.20	5.06 ± 0.30	3.5 ± 0.4	3.5 ± 0.2	3.83 ± 0.30	4.05 ± 0.25
Eu, г/г	1.00 ± 0.05	1.08 ± 0.07	-	0.75 ± 0.05	0.66 ± 0.02	0.63 ± 0.04
Gd, г/г	4.41 ± 0.12	4.09 ± 0.24	3.2 ± 0.4	3.1 ± 0.2	-	3.23 ± 0.24
Tb, г/г	0.682 ± 0.017	0.691 ± 0.042	0.50 ± 0.07	0.49 ± 0.03	0.49 ± 0.05	0.47 ± 0.04
Ho, г/г	0.80 ± 0.06	0.82 ± 0.06	-	0.63 ± 0.06	-	0.51 ± 0.05
Tm, г/г	0.326 ± 0.025	0.354 ± 0.026	0.232 ± 0.026	0.247 ± 0.019	-	0.235 ± 0.019
Yb, г/г	2.20 ± 0.09	2.30 ± 0.14	1.57 ± 0.19	1.65 ± 0.11	1.89 ± 0.12	1.75 ± 0.12
Lu, г/г	0.325 ± 0.020	0.353 ± 0.025	-	0.26 ± 0.02	0.30 ± 0.03	0.28 ± 0.02

* - по данным РФА

Таблица 3 – Результаты определения содержания Hf и Ta компараторным ИНАА с использованием Fe в качестве внутреннего стандарта

Стандартный образец	Тип СО	Fe, % *	Hf, г/г		Ta, г/г	
			Аттестованное значение	Измеренное значение	Аттестованное значение	Измеренное значение
07104	Горная порода	3.41 ± 0.17	2.9 ± 0.5	2.7 ± 0.2	0.40 ± 0.10	0.38 ± 0.03
BIL-1	Байкальский ил	4.90 ± 0.17	3.9 ± 0.7	4.0 ± 0.3	0.84 ± 0.15	0.82 ± 0.06
Soil-7	Почва	2.74 ± 0.17	5.10 ± 0.35	5.15 ± 0.36	0.80 ± 0.20	0.82 ± 0.06
СГД-2А	Габбро эссектитовое	7.79 ± 0.30	5.3 ± 0.9	5.6 ± 0.4	0.50 ± 0.10	0.51 ± 0.04
FFA-1	Зола уноса	4.95 ± 0.17	6.09 ± 0.45	6.20 ± 0.44	2.11 ± 0.16	2.06 ± 0.15
73301	Горная порода	1.43 ± 0.08	6.3 ± 0.8	6.1 ± 0.4	7.2 ± 0.7	7.0 ± 0.5
07406	Почва	5.77 ± 0.30	7.5 ± 0.8	7.6 ± 0.6	5.3 ± 0.6	5.5 ± 0.4
07110	Трахит-андезит	3.14 ± 0.17	7.5 ± 1.1	7.9 ± 0.6	1.42 ± 0.26	1.42 ± 0.10
СГ-3	Гранит апатитовый	3.18 ± 0.17	12 ± 2	12.5 ± 1.0	1.1 ± 0.2	1.2 ± 0.1
СГ-4	Субщелочной гранит	2.02 ± 0.17	18 ± 2	17 ± 1	1.7 ± 0.3	1.7 ± 0.2

* - по данным РФА

Оценки правильности определения содержания ряда редких металлов компараторным ИНАА с использованием способа внутреннего стандарта проведена с помощью 10 стандартных образцов, 9 из которых – геологические образцы и 1 – техногенный (зола уноса сжигания каменного угля). Измеренные значения содержаний РМ вместе с аттестованными значениями приведены в Таблице 3 и Таблице 4. Погрешности измеренных значений округлены до того же количества значащих цифр, что и погрешности аттестованных значений.

Таблица 4 – Результаты определения содержания Rb, Cs и Th компараторным ИНАА с использованием Fe в качестве внутреннего стандарта

Стандартный образец	Rb, г/г		Cs, г/г		Th, г/г	
	Аттестованное значение	Измеренное значение	Аттестованное значение	Измеренное значение	Аттестованное значение	Измеренное значение
07104	38 ± 3	38 ± 3	2.3 ± 0.7	2.4 ± 0.2	2.6 ± 0.3	2.6 ± 0.2
BIL-1	93 ± 5	94 ± 7	6.0 ± 1.0	6.2 ± 0.5	12.7 ± 1.3	13.6 ± 1.0
Soil-7	51 ± 4.5	53 ± 4.0	5.40 ± 0.75	5.67 ± 0.50	8.2 ± 1.1	8.8 ± 0.7
СГД-2А	80 ± 10	84 ± 6	3.3 ± 0.5	3.5 ± 0.3	8.0 ± 1.0	7.5 ± 0.6
FFA-1	185 ± 5	182 ± 11	482 ± 26	484 ± 29	29.4 ± 0.7	30.1 ± 2.0
73301	466 ± 17	451 ± 25	38.4 ± 1.2	36.3 ± 2.2	54 ± 3	53 ± 4
07406	237 ± 8	247 ± 15	10.8 ± 0.6	10.9 ± 0.7	23 ± 2	24 ± 2
07110	183 ± 7	176 ± 10	7.16 ± 0.45	7.28 ± 0.45	16.7 ± 0.6	16.1 ± 1.1
СГ-3	140 ± 10	137 ± 7	4.5 ± 0.5	4.1 ± 0.3	8.0 ± 0.5	7.4 ± 0.6
СГ-4	194 ± 8	186 ± 11	6.7 ± 0.7	6.5 ± 0.5	20 ± 3	19 ± 2

Сравнение результатов измерений с аттестованными значениями (Таблицы 2-4) показывают, что относительная погрешность определения содержания ряда редких металлов компараторным ИНАА, опирающимся на результаты анализа Fe в тех же образцах методом РФА, составляет не более 8%. Это позволяет проводить нейтронно-активационный анализ геологических образцов по III категории точности без облучения вместе с ними СО в каждой упаковке. Такой подход резко снижает расход дорогостоящих СО для определения РМ, поскольку в этом случае они используются только в целях аналитического контроля.

Выводы

Экспериментально подтвержденная стабильность нейтронного спектра в выбранной позиции одного их облучательных каналов исследовательского реактора ВВР-К позволила осуществить упрощенный подход к компараторному ИНАА геологических образцов редких металлов с использованием способа внутреннего стандарта. В качестве наиболее привлекательного элемента сравнения выступает Fe, принимая во внимание его удобные ядерно-физические свойства и высокое кларковое содержание. Определение Fe может быть проведено любым независимым

методом, обеспечивающим необходимую точность, таким как энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ. Этот подход устраняет практически все недостатки относительного метода. Главный собственный недостаток – такой же, как у компараторного ИНАА – строгая привязанность к условиям выполнения анализа, таким как постоянная позиция облучения образцов и использование одних и тех же средств измерений. Тем не менее, высокая точность анализа и другие преимущества позволяют рекомендовать данный метод для рутинного анализа по III категории точности крупных партий близких по составу геологических образцов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Baccolo G., Clemenza M., Delmonte B. Assessing the geochemical fingerprint of the 2010 Eyjafjallajökull tephra through instrumental neutron activation analysis: a trace element approach. // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2015. – Vol. 306. – P. 429-435.
- [2] El-Taher A., Abdelhalim K. Elemental analysis of limestone by instrumental neutron activation analysis // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2014. – Vol. 299. – P. 1949-1953.
- [3] Capannesi G., Rosada A., Manigrasso M., et al. Rare earth elements, thorium and uranium in ores of the North-Latium (Italy). // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2012. – Vol. 291. – P. 163-168.
- [4] El-Taher A. Elemental analysis of granite by instrumental neutron activation analysis (INAA) and X-ray fluorescence analysis (XRF) // Appl. Radiat. Isot. – 2012. – Vol. 70. – P. 350-354.
- [5] Mizera J., Řanda Z., Košťák M. Neutron activation analysis in geochemical characterization of Jurassic–Cretaceous sedimentary rocks from the Nordvik Peninsula // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2010. – Vol. 284. – P. 211-219.
- [6] Watanabe K., Suzuki M. Analytical data of geologic obsidians from Japan by INAA using middle- and long-lived nuclides // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2009. – Vol. 279. – P. 459-473.
- [7] Witkowska E., Szczepaniak K., Biziuk M. Some applications of neutron activation analysis: a review // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2005. – Vol. 265. – P. 141-150.
- [8] Reference materials. Catalogue and price list of non-nuclear reference materials / European Commission, Joint Research Center. Source: <http://ec.europa.eu/jrc/en/reference-materials>.
- [9] Каталог стандартных образцов состава природных и техногенных сред / Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН. Источник: <http://www.igc.irk.ru/innovation/roster.html>.
- [10] ОСТ 41-08-212-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. – М.: изд-во ВИМС, 2004. – 23 с.
- [11] De Corte F. The k_0 -standardization method. A move to the optimization of neutron activation analysis: Thesis. – University Gent Belgium, 1987. – 454 p.
- [12] Kafala S.I., MacMahon T.D. Comparison of neutron activation analysis methods // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2007. – Vol. 271. – P. 507-516.
- [13] The k_0 -IAEA Program Manual for Version 5.00, International Atomic Energy Agency. Источник: <http://www-naweb.iaea.org/naweb/iachem/K0-IAEAhelp.pdf>.
- [14] Sudarshan K., Tripathi R., Acharya R., et al. Application of k_0 -based internal mono-standard PGNA for compositional characterization of cement samples // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2014. – Vol. 300. – P. 1075-1080.
- [15] Swain K.K., Nicy Ajith, Acharya R., et al. Large sample neutron activation analysis of dross for gold and silver // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2012. – Vol. 294. – P. 319-322.
- [16] Dasari K.B., Acharya R., Swain K.K., et al. Analysis of large and non-standard geometry samples of ancient potteries by internal monostandard neutron activation analysis using in situ detection efficiency // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2010. – Vol. 286. – P. 525-531.
- [17] Lin X., Henkelmann R. The internal comparator method // Anal. Bioanal. Chem. – 2004. – Vol. 379. – P. 210-217.
- [18] Tiwari S., Nair A.G.C., Acharya R., et al. Analysis of uranium bearing samples for rare earth and other elements by k_0 -based internal monostandard INAA method // J. Nucl. Radiat. Sci. – 2007. – Vol. 8. – P. 25-30.
- [19] Nair A.G.C., Acharya R., Reddy A.V.R., et al. Elemental composition of Jagannath meteorite by neutron activation analysis // Current Science. – 2004. – Vol. 87. – P. 654-657.
- [20] Князев Б.Б., Горлачев И.Д., Березовский Д.А. Использование результатов РФА в качестве внутреннего стандарта в НАА // Известия НАН РК, сер. физ.-мат. – 2008. – Т.2. – С.73-79.
- [21] Solodukhin V., Silachyov I., Poznyak V., et al. Development of the complex of nuclear-physical methods of analysis for geology and technology tasks in Kazakhstan // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2016. – Vol. 309. – P. 125-134.
- [22] Revay Zs., Kennedy G. Application of the k_0 method in neutron activation analysis and in prompt gamma activation analysis // Radiochim. Acta. – 2012. – Vol. 100. – P. 687-698.
- [23] Menezes B.C., Jacimovic R., Pereira C. Spatial distribution of neutron flux in geological larger sample analysis at CDTN/CNEN, Brazil // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2015. – Vol. 306. – P. 611-616.
- [24] Chilian C., Lacroix C. Towards routine NAA of materials rich in heavy elements with iterative gamma-ray attenuation and neutron self-shielding calculations // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2014. – Vol. 300. – P. 547-552.
- [25] МВИ Определение элементного состава порошковых проб различных материалов на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном приборе с полупроводниковым детектором РПП-21 KZ.07.00.01569-2012. Источник: <http://kazinmetr.kz/si/index.php>.

REFERENCES

- [1] Baccolo G., Clemenza M., Delmonte B. J Radioanal Nucl Chem 306 (2015) 429-435.
- [2] El-Taher A., Abdelhalim K. J Radioanal Nucl Chem 299 (2014) 1949-1953.
- [3] Capannesi G., Rosada A., Manigrasso M., et al. J Radioanal Nucl Chem 291 (2012) 163-168.
- [4] El-Taher A. Appl Radiat Isot 70 (2012) 350-354.
- [5] Mizera J., Řanda Z., Košťák M. J Radioanal Nucl Chem 284 (2010) 211-219.
- [6] Watanabe K., Suzuki M. J Radioanal Nucl Chem 279 (2009) 459-473.
- [7] Witkowska E., Szczepaniak K., Biziuk M. J Radioanal Nucl Chem 265 (2005) 141-150.
- [8] Reference materials. Catalogue and price list of non-nuclear reference materials / European Commission, Joint Research Center. Source: <http://ec.europa.eu/jrc/en/reference-materials>.
- [9] Catalogue of certified reference materials of natural and technogenic substances / A.P.Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS [Katalog standartnyh obraztsov sostava prirodnih i tehnogennyh sred / Institut geohimii im A.P.Vinogradova SO RAN]. Source: <http://www.igc.irk.ru/innovation/roster.html> (In Russian).
- [10] OST 41-08-212-04 Industrial Standard. Quality management of analytical work. Error guidelines for chemical analysis of mineral resources and precision classification of laboratory analytical techniques [Standart otrasli. Upravlenie kachestvom analiticheskikh rabot. Normy pogreshnosti pri opredelenii himicheskogo sostava mineralnogo syr'ya i klassifikatsiya metodik laboratornogo analiza po tochnosti rezultatov]. Moscow, Russia, 2004 (In Russian).
- [11] De Corte F. The k_0 -standardization method. A move to the optimization of neutron activation analysis: Thesis. – University Gent Belgium, 1987. – 454 p.
- [12] Kafala S.I., MacMahon T.D. J Radioanal Nucl Chem 271 (2007) 507-516.
- [13] The k_0 -IAEA Program Manual for Version 5.00, International Atomic Energy Agency. Source: <http://www-naweb.iaea.org/naweb/iachem/K0-IAEAhelp.pdf>.
- [14] Sudarshan K., Tripathi R., Acharya R., et al. J Radioanal Nucl Chem 300 (2014) 1075-1080.
- [15] Swain K.K., Nicy Ajith, Acharya R., et al. J Radioanal Nucl Chem 294 (2012) 319-322.
- [16] Dasari K.B., Acharya R., Swain K.K., et al. J Radioanal Nucl Chem 286 (2010) 525-531.
- [17] Lin X., Henkelmann R. Anal Bioanal Chem 379 (2004) 210-217.
- [18] Tiwari S., Nair A.G.C., Acharya R., et al. J Nucl Radiochem Sci 8 (2007) 25-30.
- [19] Nair A.G.C., Acharya R., Reddy A.V.R., et al. Current Science 87 (2004) 654-657.
- [20] Knyazev B.B., Gorlachev I.D., Berezovskii D.A. Izvestiya NAN RK, ser. fiz.-mat. (2) (2008) 73-79 (In Russian).
- [21] Solodukhin V., Silachyov I., Poznyak V., et al. J Radioanal Nucl Chem 309 (2016) 125-134.
- [22] Revay Zs., Kennedy G. Radiochim Acta 100 (2012) 687-698.
- [23] Menezes B.C., Jacimovic R., Pereira C. J Radioanal Nucl Chem 306 (2015) 611-616.
- [24] Chilian C., Lacroix C. J Radioanal Nucl Chem 300 (2014) 547-552.
- [25] Determination of element content of different material powder samples by EDXRF spectrometer with semiconductor detector RLP-21T. Analytical Technique KZ.07.00.01569-2012 [MVI Opredelenie elementnogo sostava poroshkovykh prob razlichnykh materialov na rentgenofluorescentnom energodispersionnom pribore s poluprovodnikovym detectorom RLP-21]. Source: <http://kazinmetr.kz/si/index.php> (In Russian).

ӨОЖ: 543.621

И.Ю. Силачёв

«Ядролық физика институты» РМК, Алматы қ., Қазақстан

ГЕОЛОГИЯЛЫҚ ҮЛГІЛЕРДЕ ІШКІ СТАНДАРТ РЕТІНДЕ Fe ҚОЛДАНА ОТЫРЫП СИРЕК МЕТАЛДАРДЫ НЕЙТРОНДЫ-АКТИВАЦИЯЛЫҚ ТАЛДАУ

Аннотация. Қазіргі уақытқа дейін минералды шикізаттың элементтік құрамын аспаптық нейтронды-активациялық талдау (АНАТ) сезгіштігі мен дәлдігі жағынан заманауи деқұрылымдық талдау әдістерінің арасындағы озығы болып саналады. Дегенмен көрсетілетін аналитикалық қызметтер нарығында олардың тарапынан болатын ұдайы қысымның әсерінен, әсіресе сирек металдарды талдау үшін айрықша маңызды, АНАТ бәсекеге қабілеттілігін арттыру мақсатында, АНАТ жаңа тәсілдерін әзірлеу қажеттілігі туындады. Бұл жұмыста осындай тәсілдердің бірі қарастырылады, онда басқа тәуелсіз әдістердің нәтижесі бойынша геологиялық үлгілердің компараторлық АНАТ ішкі стандарт тәсілі қолданылды. Мұндай әдіс ретінде отандық өндірушінің РЛП-21Т зертханалық құралы көмегімен орындалатын рентгенфлуоресценттік талдау әдісі (РФТ) пайдаланылды. АНАТ үшін ішкі компаратор ретінде Fe, құрамы тау жыныстары мен минералдардан тұратын қымбат бағалы жоғары сападағы стандарттық үлгілердегі (СҮ) элементтердің қателігін аттесттаудан кем түспейтін, жоғарғы дәлдікпен орындалатын РФТ әдісімен анықталады.

Классикалық компараторлық немесе K_0 әдісімен салыстырғанда, қарастырылатын АНАТ оңайлатылған нұсқасының қолданылу шарттарын талдау - оны қойылған міндеттің шешімі үшін кеңінен пайдалану мүмкіндігін көрсетті. Сирек-жерлік металдарды қамтитын бірқатар сирек металдардың мөлшерін анықтау дұрыстығын бағалау мақсатында, геологиялық объектілердің 13 СҮ 17 элементтің талдауы жүргізілді, соның ішінде бір бөлігі Fe мөлшеріне аттестатталмаған. Fe ішкі стандарт ретінде пайдалана отырып, осы металдарды компараторлық АНАТ арқылы талдаудың салыстырмалы қателігі 8%-дан аспайтын мәнді құрады. Басқа артықшылықтарымен қоса, бұл аталған тәсілдемені құрамы бойынша жақын геологиялық үлгілердің ірі топтамаларын III дәлдік санаты бойынша ескірілдікке негізделген талдау үшін ұсынуды мүмкін етеді.

Түйін сөздер: нейтронды-активациялық талдау, сирек металдар, геологиялық үлгілер.