

INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków

www.ifj.edu.pl/publ/reports/2006/

Kraków, grudzień 2006

RAPORT Nr 1987/AP

**OZNACZANIE ŚLADOWYCH ZAWARTOŚCI Zn i Pb oraz K
w PRÓBKACH BIELIC TATRZAŃSKICH RÓŻNYMI
TECHNIKAMI: PIXE, AAS i SPEKTROSKOPIĄ
PROMIENIOWANIA GAMMA**

Barbara Kubica¹, Wojciech M. Kwiatek¹, Witold Reczyński², Janusz Gołaś²,
Erazm M. Dutkiewicz¹, Roman Hajduk¹, Stanisław Maranda¹, Ryszard Misiak¹,
Tomasz Pieprzyca¹, Marcin Stobiński¹, Zbigniew Szklarz¹, Joanna Wiltowska¹

¹*Instytut Fizyki Jądrowej PAN im. Henryka Niewodniczańskiego
ul. Radzikowskiego 152, PL-31-342 Kraków, Polska*

²*Akademia Górniczo-Hutnicza, Al. Mickiewicza 30, PL-30-059 Kraków, Polska*

*Praca częściowo była sponsorowana przez grant **KBN N305 011 31/403** oraz Fundację Kościuszkowską, Amerykańskie Centrum dla Polskiej Kultury, funduszem zapewnionym przez Fundację im. Alfreda Jurzykowskiego.*

Kraków, 2006

Streszczenie

Celem prezentowanej pracy było porównanie technik analitycznych stosowanych przy oznaczaniu stężenia Pb, Zn i K w próbkach bielic tatrzańskich. Analizy wykonano różnymi metodami analitycznymi PIXE (Proton Induced X-ray Emission), AAS (Absorption Atomic Spectroscopy) oraz spektroskopią promieniowania gamma. Wyniki porównano ze sobą. Pomiaru wykonane tymi trzema różnymi technikami pomiarowymi pozwoliły na oszacowanie zawartości Pb, Zn i K w granicach błędu statystycznego potwierdzając wzajemnie poprawność dokonanych oznaczeń.

Summary

The aim of his work was the comparison of analytical techniques applied to determination of Pb, Zn and K in soil samples from Tatra mountains. The analyses were performed by three different analytical techniques such as: PIXE (proton Induced x-ray Emission) AAS (Atomic Absorption Spectroscopy) and gamma spectroscopy. The measurements done with those techniques allow to determine the content of Pb, Zn and K within statistical error proving correctness of those determinations.

Wstęp

Przedmiotem prezentowanej pracy było porównanie trzech technik analitycznych przy oznaczaniu mikroskopowych zawartości K, Pb i Zn w profilach diagnostycznych niektórych bielic tatrzańskich pobranych z trzech różnych miejsc z obszaru Tatr. Do analiz zawartości pierwiastków zastosowano różne metody i techniki instrumentalne między innymi metodę PIXE (Proton Induced x-ray Emission) spektroskopię atomową AAS (Atomic Absorption Spectroscopy) oraz spektroskopię promieniowania gamma [1-4].

Tradycyjne metody chemiczne służące do określania jakościowego i ilościowego składu pierwiastkowego różnych materiałów znalazły silną konkurencję w metodach fizyki atomowej i jądrowej. Jedną z tych metod jest analiza fluoroscencyjna charakterystycznego promieniowania X. Jedną z technik analizy fluoroscencyjnej jest bardzo czułą metodą analityczną znajdującą szerokie zastosowanie w badaniach składu pierwiastkowego metodą PIXE. Metoda ta polega na pomiarze energii i natężenia charakterystycznego promieniowania X atomów wzbudzonych, przez naświetlanie tarczy badanej próbki wiązką protonów: w IFJ PAN stosuje się wiązkę protonów o energii 2.5 MeV pochodzącą z akceleratora typu Van de Graaff'a. Rejestrowanie charakterystycznych widm promieniowania X odbywa się przy użyciu detektora Si(Li). W tej pracy użyto detektora Camberra o zdolności rozdzielczej 160 eV dla energii 5.9 keV. W czasie jednego pomiaru można posługując się analizą jednego pomiaru serii widniowych K określić szerokie spektrum różnych pierwiastków śladowych od Z=17 do Z=48.

Jest to metoda czuła pozwalająca na detekcję pierwiastków na poziomie stężeń nawet prądu ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$). Ogromną zaletą tej metody jest to, że nie powoduje on zniszczenia analizowanego materiału.

Absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS) (Atomic Absorption Spectroscopy) jest metodą analityczną znajdującą również zastosowanie do oznaczania śladowych zawartości pierwiastków zaś wykorzystującą zjawisko absorbowania przez wolne atomy, charakterystycznego promieniowania elektromagnetycznego z zakresu nadfioletu i światła widzialnego. Wolne atomy tworzone w trakcie dysocjacji badanych związków w tzw. plazmie niskotemperaturowej (1000-4000K). Wykorzystywane jest zjawisko absorpcji przez wolne atomy, charakterystycznych dla danego pierwiastka linii rezonansowych, emitowanych przez źródło promieniowania [3].

Absorbancja w AAS zależna jest od liczby wolnych atomów w środowisku absorbującym (plazmie), czyli od całkowitego stężenia analizowanego pierwiastka w próbce:

$$A = (\epsilon_{\lambda})_{\max} * r * c * b$$

gdzie:

A - absorbancja

$(\epsilon_{\lambda})_{\max}$ – współczynnik absorpcji w maksimum linii spektralnej

$N = r * c$ – liczba wolnych rodników w plazmie

b – długość drogi optycznej.

Podstawowymi przyrządami stosowanymi w analizie metodą AAS są spektrometry absorpcji atomowej, które przystosowane są do pomiarów absorbancji w zakresie długości fal od ok. 180 nm do 900 nm. Czulość tej metody pozwala oznaczyć zawartość pierwiastków na poziomie ppm np. dla Pb 9 ppm zaś dla Zn poniżej 1 ppm). Do badań użyto spektrometru absorpcyjnego firmy *HITACHI* model Z – 8200.

Metoda spektroskopii gamma polega na pomiarze aktywności radionuklidów w badanym materiale i porównaniu tej wartości z aktywnością wzorca. Technika ta umożliwia analizę zawartości pierwiastków emitujących promieniowanie o zbliżonych energiach. Pomiarzy wykonano przy użyciu spektrometru promieniowania gamma zaopatrzonego w detektor germanowy HPGe (pracującym z 10% wydajnością) o rozdzielczości 1.9 keV dla linii 662 keV. Tor spektrometrycznym produkcji firmy ORTEC z analizatorem 4096 kanałowym został wykalibrowany wzorcem gleby Międzynarodowej Agencji Atomowej w Wiedniu (IAEA-375)[5]. Analizę ilościową wszystkich widm wykonano korzystając z programu do analizy widm Maestro oraz programu Volume służącego do przeliczania liczby zliczeń na aktywność wyrażoną w $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. Minimum wykrywalności podana wg definicji Curie [6] dla ^{40}K wynosiła 100 Bq/kg.

Material badawczy i przygotowanie próbek

Próbki gleb typu biellic pobrane były z różnych miejsc z terenu Tatrzańskiego Parku Narodowego. Do pomiarów metodą PIXE tarcze przygotowywano bez wstępnej obróbki chemicznej poprzez wysuszenie i sprasowanie próbek gleby w formie pastylki grubości około 1 mm.

Każda próbka przed przystąpieniem do analizy radiochemicznej i chemicznej była poddawana suszeniu w temperaturze 105°C (czas około 12-15 godzin), rozdrabnianiu i przesiewaniu przy użyciu wstrząsarki do sit. Do pomiaru aktywności ^{40}K metodą spektrometrii promieniowania gamma próbki były umieszczane w 100 ml naczynkach o tej samej geometrii. Widma promieniowania gamma były rejestrowane przez 72 godziny.

Natomiast przy oznaczeniu Pb i Zn metodą AAS próbki gleby były poddane mineralizacji przy pomocy mineralizatora mikrofalowego w oparciu o procedury zalecane przez Międzynarodową Agencję Atomistyki w Wiedniu oraz przez procedury zalecane przez producenta używanych mineralizatorów. Próbki przeprowadzano do roztworu w mieszaninie HNO_3 i H_2O_2 w czasie 20 minut. Następnie były odparowywane do sucha, rozpuszczane w wodzie do objętości 10 ml.

Do badań używano handlowych odczynników klasy cz.d.a. (HNO_3 , H_2O_2 – firmy POCh). Kwas azotowy dodatkowo czyszczony był na drodze destylacji.

Rezultaty i dyskusja

Przedstawiona praca miała na celu określenie optymalnych warunków oznaczania stężenia potasu, ołowiu i cynku w próbkach gleby pobranej z Przełęczy Krzyżne, z początkowego fragmentu Doliny Suchej Wody i z Trzydniowiańskiego Wierchu. Ołów i cynk oznaczono w badanych próbkach metodami AAS i PIXE zaś potas oznaczono metodą spektrometrii gamma i PIXE. Podjęto się próby porównania stosowanych metod analitycznych między sobą.

Wyniki prac przedstawiono w tabelach 1a, b, c i 2a, b, c oraz na rys 1 .

Tabela 1a

Oznaczenie zawartości Zn metodami AAS i PIXE w próbkach gleby pobranej z profilu głębokościowego z Przełęczy Krzyżne. Wartości podano w ppm suchej masy.

<i>Głębokość profilu Glebowego (cm)</i>	<i>Zawartość Zn oznaczonego metodą AAS</i>	<i>Zawartość Zn oznaczonego metodą PIXE</i>
2	60,17	76
6	35,7	53
12	18,5	26
20	36,2	60
35	53	75
55	56,5	80
96	58,3	79

Tabela 1b

Oznaczenie zawartości Zn metodami AAS i PIXE w próbkach gleby pobranej z profilu głębokościowego z Suchoj Wody. Wartości podano w ppm suchej masy.

<i>Głębokość profilu Glebowego (cm)</i>	<i>Zawartość Zn oznaczonego metodą AAS</i>	<i>Zawartość Zn oznaczonego metodą PIXE</i>
7	29,7	33
18	25,1	27
30	41,8	44
65	30,7	36
100	41,2	43
120	37,5	42

Oznaczenie zawartości Zn metodami AAS i PIXE w próbkach gleby pobranej z profilu głębokościowego z Trzydniowiańskiego Wierchu. Wartości podano w ppm suchej masy.

Tabela 1 c

<i>Głębokość profilu Glebowego (cm)</i>	<i>Zawartość Zn oznaczonego metodą AAS</i>	<i>Zawartość Zn oznaczonego metodą PIXE</i>
5	50,2	53
10	25,7	32
30	58,5	68
70	66,2	65

Tabela 2a

Oznaczenie zawartości Pb metodami AAS i PIXE w próbkach gleby pobranej z profilu głębokościowego z Przełęczy Krzyżne. Wartości podano w ppm suchej masy.

<i>Głębokość profilu Glebowego (cm)</i>	<i>Zawartość Pb oznaczonego metodą AAS</i>	<i>Zawartość Pb oznaczonego metodą PIXE</i>
2	60,17	76
6	35,7	53
12	18,5	26
20	36,2	60
35	53	75
55	56,5	80
96	58,3	79

Tabela 2b

Oznaczanie zawartości Pb metodami AAS i PIXE w próbkach gleby pobranej z profilu głębokościowego z Suchej Wody . Wartości podano w ppm suchej masy.

<i>Głębokość profilu Glebowego (cm)</i>	<i>Zawartość Pb oznaczonego metodą AAS</i>	<i>Zawartość Pb oznaczonego metodą PIXE</i>
7	29,7	35
18	25,1	32
30	3,8	4
65	39,7	49
100	27,3	29
120	3,7	4

Tabela 2c

Oznaczanie zawartości Pb metodami AAS i PIXE w próbkach gleby pobranej z profilu głębokościowego z Trzydniwiańskiego Wierchu . Wartości podano w ppm suchej masy.

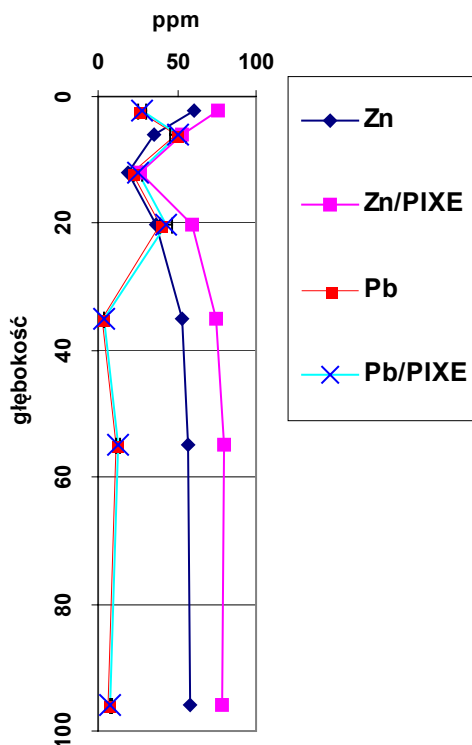
<i>Głębokość profilu Glebowego (cm)</i>	<i>Zawartość Pb oznaczonego metodą AAS</i>	<i>Zawartość Pb oznaczonego metodą PIXE</i>
5	15,3	18
10	11,4	14
30	31,4	37
70	1,2	2

Jak widać z przedstawionych w tabeli 1a, b i c oraz 2a, b i c wyników analizy zawartości Pb i Zn oznaczanych metodami PIXE i AAS w próbkach gleby przygotowanych wg tej samej procedury nie ma istotnych statystycznie różnic.

W jednej i drugiej metodzie wartości obarczone są błędem około 20%.

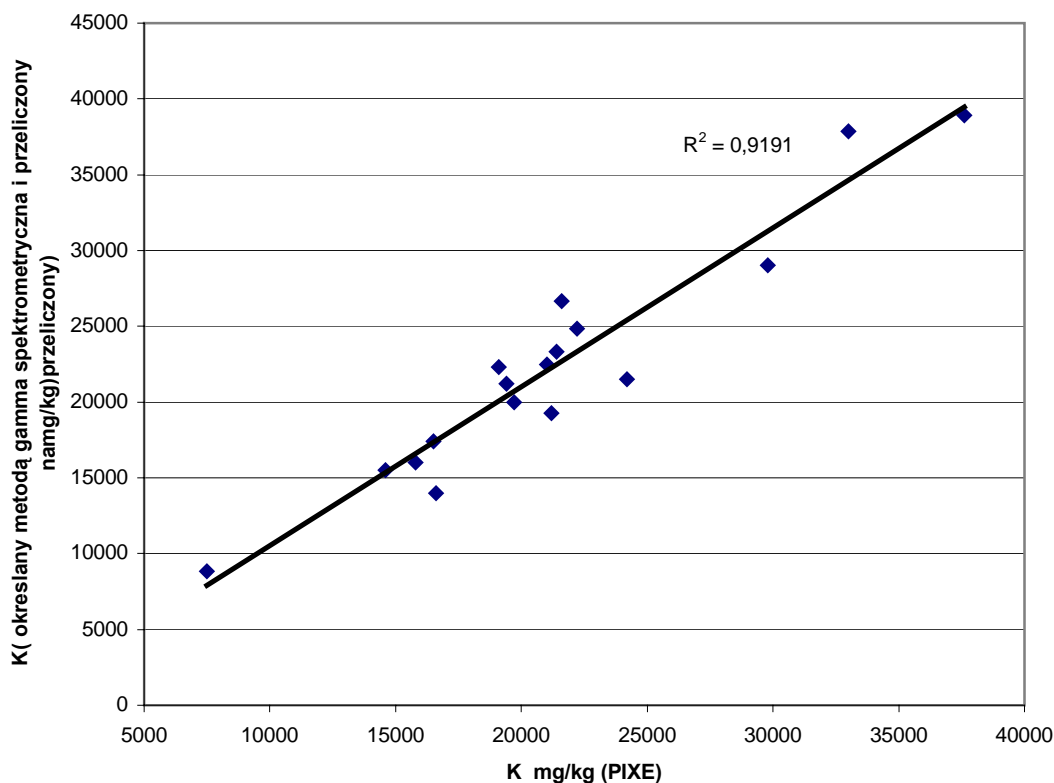
Rys.1. Zmiany stężenia Pb i Zn oznaczonych metodą PIXE i AAS w profilu glebowym z Przełęczy Krzyżne

Zmiany stężenia Pb i Zn w profilu glebowym z Przełęczy Krzyżne



Potas w próbkach gleby był oznaczany przy zastosowaniu metody PIXE i metody spektrometrii gamma. Naturalny izotop promieniotwórczy ^{40}K stanowi jedynie 0,0118% ogólnej masy pierwiastka [15]. Bazując na informacji, że 1g potasu zawiera zawsze 31,7 Bq K a czas połowicznego rozpadu wynosi 1,28 mld lat [1], można było przeliczyć wartości aktywności (Bq/kg) na ppm.

Na rysunku 3 przedstawiono wykres zależności zawartości potasu mierzonego metodą PIXE i gamma spektrometryczną w próbkach tatrzańskich pobranych z trzech profili głębokościowych (Przełęcz Krzyżne, Sucha Woda, Trzydniowiński Wierch).



Jak widać istnieje silny związek statystyczny pomiędzy pomiarami zawartości potasu wykonywanymi dwoma bardzo różnymi metodami.

Podsumowanie

Analiza fluorescencyjna PIXE jest bardzo czułą metodą analityczną i znajduje szerokie zastosowania zarówno w badaniach środowiskowych jak bio-medycznych. Rola pierwiastków śladowych w glebach jest wciąż jeszcze niewystarczająco poznana. Ogólnie, pierwiastki dzielimy na te, które stanowią zasadniczy składnik materiału (tzw. matrycowe) do których zalicza się: H, C, N, O oraz na te, które występują w mniejszych zawartościach jak np. Na, Mg, P, S, Cl, K i Ca, natomiast pozostałe pierwiastki układu okresowego możemy traktować jako śladowe.

Mierząc zawartość ołowiu czy cynku metodami PIXE i AAS-a można stwierdzić, że otrzymane wartości stężeń tymi metodami są bardzo zbliżone. To może sugerować, że w tym przypadku zastosowanie metody PIXE jest znacznie korzystniejsze i ze względu na wielopierwiastkowość oznaczeń jak i pominięcie metodyki przygotowania chemicznego próbek do pomiaru – jak np. mineralizacja.

We wszystkich badanych profilach próbek bielicy z trzech miejsc w Tatrach obserwuje się maksymalną koncentrację potasu w głębszych poziomach diagnostycznych tzn. w poziomach wmycia i poziomach bliskich skały macierzystej. Zawartość K związana jest ze składem mineralnym badanych próbek gleby. Maksymalne stężenie ołowiu było obserwowane w poziomach diagnostycznych zawierających materię organiczną zaś stężenie cynku rosło w kierunku odwrotnie proporcjonalnym do stężenia substancji organicznej.

Podziękowanie

*Praca częściowo była sponsorowana przez grant **KBN N305 011 31/403** oraz Fundację Kościuszkowską, Amerykańskie Centrum dla Polskiej Kultury, funduszem zapewnionym przez Fundację im. Alfreda Jurzykowskiego.*

Literatura

- [1] Praca zbiorowa pod red. A.Hrynkiwicz i E.Rokity - Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska, PWN 1999.
- [2] E.Rokita, A.Wróbel, W.M.Kwiatek, E.Dutkiewicz. - Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 109/110 (1996) 109.
- [3] J.Minczewski, Z.Marczenko - Chemia Analityczna PWN 1999.
- [4] B.Kubica, W. M. Kwiatek, E.M.Dutkiewicz, M.Lekka - J.Radioanal.Nucl.Chem., Letters, 223 (1-2), 247-249 (1997).
- [5] J.W. Mietelski, M.Jasińska et al.; Applied Radiation and Isotopes, 47 (9/10), 1089, 1996.
- [6] L.A.Curie, - Anal.Chemistry, 40 (1968), 586.
- [7] B.Kubica, J.W.Mietelski, J.Gołaś, S.Skiba, E.Tomankiewicz, P.Gaca, M.Jasińska, M.Tuteja-Krysa; Polish Journal of Environmental Studies, Polish Journal of Environmental Studies Vol.11 (2002), 537-545.