

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

ФИЗИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ
АНАЛИЗА
В ГЕОХИМИИ

НОВОСИБИРСК—1978

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

2544

**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
АНАЛИЗА
В ГЕОХИМИИ**

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

НОВОСИБИРСК-1978



В сборнике приводятся результаты исследований по применению и совершенствованию спектрального, нейтронно-активационного и атомно-абсорбционного методов анализа некоторых природных объектов - нефтей, горных пород (в том числе стандартных образцов - отечественных и зарубежных) и вод.

В ряде статей рассмотрены методические вопросы, связанные с анализом источников ошибок или помех, возникающих при проведении инструментального нейтронно-активационного анализа, приводятся соображения по способам их учета или устранения.

Ответственные редакторы:

кандидаты геолого-минералогических наук

В.А.Бобров,

Б.С.Вахтин

Печатается по решению секции
минералогии, петрографии,
геохимии и эндогенных рудных
месторождений Ученого Совета
Института геологии
и геофизики СО АН СССР

© Институт геологии
и геофизики
СО АН СССР, 1978г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

"Геохимия — история химических элементов нашей планеты". — В этой классической формулировке В.И.Вернадского в сжатой форме содержится программа исследований для геохимиков на многие годы. Необходимый этап решения любой геохимической задачи — определение содержания элементов в геологических телах — не обеспечивается традиционными методами химического анализа. Отсюда возникла тенденция внедрения в практику геохимии наиболее чувствительных и экспрессных физических методов анализа вещества.

В серии статей этого сборника рассматриваются вопросы освоения и совершенствования спектрального, нейтронно-активационного и атомно-абсорбционного видов анализа в применении к задачам геохимии; приводятся результаты определения ряда элементов в стандартных образцах горных пород. Эти данные, с одной стороны, характеризуют достигнутый уровень разработки аналитических методов и, с другой стороны, вносят вклад в аттестацию новых геохимических стандартов. Оценивается содержание в стандартных образцах урана (по радио), тория и калия по данным гамма-спектрометрического анализа; скандия, гафния, тантала, лантана, церия, самария, европия, тория — по активации нейтронами; меди, цинка, кобальта, никеля, марганца — по результатам атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

На основе экспериментального материала демонстрируется возможность определения железа и магния в горных породах по активации быстрыми нейтронами; раскрывается специфика инструментального нейтронно-активационного определения тантала, гафния и циркония; рассматриваются условия атомно-абсорбционного анализа благородных металлов в породах, рудах и термальных водах.

Несколько статей посвящено актуальной и сложной проблеме определения микроколичеств химических элементов в нефтях и природных водах. На основе обзора литературы показано современное состояние атомно-абсорбционного анализа нефтей и нейтронно-активационного анализа морской воды; на конкретных экспериментальных данных продемонстрированы методические приемы атомно-абсорбционного и нейтронно-активационного видов анализа в применении к геохимии природных флюидов.

ПРЯМЫЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО
АНАЛИЗА В ГЕОХИМИИ

Из всех наук о Земле геохимия в наибольшей степени связана с аналитической химией. Прогресс в области аналитической химии незамедлительно сказывается на развитии и размахе геохимических исследований. Ведущие геохимики, как правило, активно воздействовали на разработку и совершенствование аналитических методов анализа вещества. Характерно в этом отношении высказывание В.И. Вернадского [7]: "Перед минералогами и геохимиками стоит и более общая задача упрощения, ускорения и уточнения количественного химического анализа. Ясным становится, что для решения важнейших вопросов этих отраслей науки обычный химический анализ является орудием по своей громоздкости и трудности столь же мало совершенным, каким является иероглифическое письмо или клинопись по сравнению со звуковым или буквенным написанием. Он должен быть заменен более совершенной формой. Таким решением, по-видимому, может являться развитие спектрального количественного анализа".

И действительно, как показало время, эмиссионный спектральный анализ получил свое признание в работах крупнейших геохимиков (Вернадский, Гольдшмидт, Арнс, Виноградов и др.). Не следует понимать, что все геохимические исследования в настоящее время только и основываются на методах эмиссионной спектроскопии. Возрастает роль и других аналитических методов: рентгено-флуоресцентного, нейтронно-активационного, масс-спектрального, атомно-абсорбционного и др. Несомненно одно, что обычные методы химического анализа потеснены за последние годы инструментальными методами анализа. Таким образом, есть возможность выбирать оптимальный и адекватный существу проблемы метод контроля химического состава минеральных веществ. Необходимо только в каждом конкретном случае обдуманно и рационально выбирать аналитические задачи, которые наиболее эффективно и эффективно можно решить тем или иным методом анализа.

Своеобразным примером оценки реальных позиций различных

аналитических методов в геохимии и, по-видимому, наиболее объективной, могут служить результаты аттестационного анализа трех серий стандартных образцов горных пород на элементы-примеси (табл. I).

Т а б л и ц а I
Число элементов-примесей, определенных различными методами в стандартных образцах [13].

Методы анализа	Серии стандартных образцов		
	G-I и W-I (47)*	(56)	G-2 и др. (58)
Эмиссионный спектральный анализ и пламенная фотометрия	31	36	42
Атомная абсорбция	-	8	10
Нейтронная активация (различные модификации)	28	28	32
Рентгенофлуоресцентный	6	27	23
Спектрофотометрический	4	26	8
Колориметрический	11	1	6
Полярнографический	4	1	4
Масс-спектральный (изотопное разбавление)	26	-	5

* В скобках - число аттестованных элементов для каждой серии стандартов.

Для первой серии американских стандартов: гранита G - I и диабазы W - I из общего числа 47 элементов-примесей на долю эмиссионной спектроскопии приходится 31 элемент (данные по состоянию на 1964 г.) [13].

Для серии стандартных образцов Центрального геологического института в Берлине (ГДР) (гранит ГМ, базальт ВМ, глинистый сланец ТВ и известняк КН) спектральным методом аттестовано 36 элементов.

Новая американская серия стандартов из 7 образцов горных

пород аттестована на 58 элементов-примесей, из них спектральным методом определено 39 элементов и 3 - с помощью пламенной фотометрии.

Кроме представлений о позициях эмиссионной спектроскопии, данные таблицы позволяют оценить и некоторые тенденции использования в современной геохимии за последние годы других аналитических методов.

Анализ применения спектральных методов в геохимии в настоящее время показывает, что при решении 15 крупных проблем современной геохимии (А.П.Виноградов, 1967) [8] оптические спектральные методы применяются мало, пожалуй, только при решении двух проблем: радиоактивности и определения абсолютного возраста горных пород.

Определенно спектральный анализ преобладает при решении вопросов региональной геохимии, а также при геохимических поисках полезных ископаемых, где производительность и экспрессность являются наиболее важными факторами.

Прямые методы спектрального анализа обычно позволяют количественно определять большинство химических элементов при содержаниях 10^{-3} - $10^{-2}\%$.

Однако в ряде случаев можно увеличить чувствительность прямого спектрального определения на 1-2 порядка, используя, например, фракционную дистилляцию в присутствии различных добавок щелочных металлов, фторопласта и проч.

Повышение чувствительности возможно и за счет использования больших дифракционных спектрографов, совершенствования способов введения анализируемого вещества в зону возбуждения спектра и самих источников света. В этом случае чувствительность определения можно довести до 1 - $3 \cdot 10^{-4}\%$, а для ряда элементов (молибдена, меди, бериллия) - до $5 \cdot 10^{-5}\%$.

В целом можно считать, что в настоящее время граница обнаружения, достигаемая при раздельном спектральном определении для половины всех химических элементов таблицы Д.И.Менделеева, удовлетворяет требованиям геохимических исследований.

Методики прямого количественного определения порообразующих компонентов и 18 малых и редких элементов в горных породах, применяемые в лаборатории ИГиГ СО АН СССР, рассчитаны на

массовые анализы с минимальными затратами времени и труда, с получением требуемой чувствительности и достаточной точности. Определение всего комплекса элементов приводится с помощью пяти отдельных методик.

Определение породообразующих элементов в различных типах горных пород и почв.

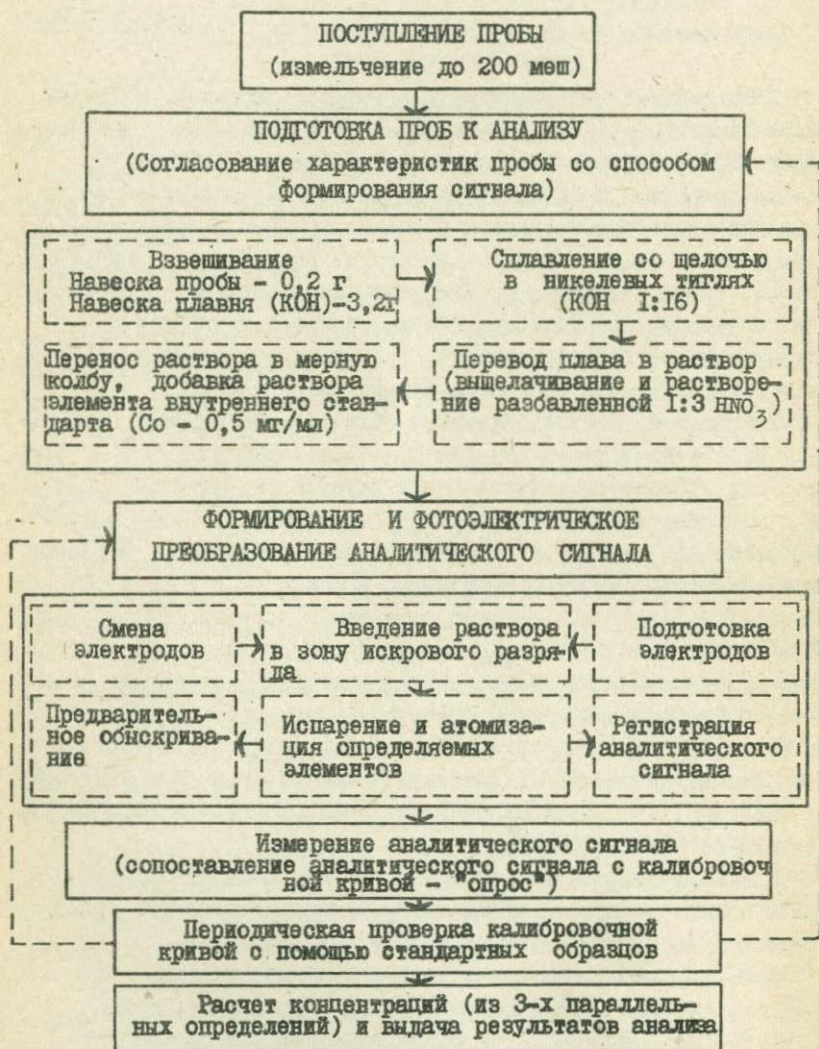
Одновременно определяются 7 элементов: кремний, алюминий, железо, магний, кальций, марганец и титан в широком диапазоне концентраций. Анализ выполняется разработанным в Институте квантометрическим методом по унифицированной аналитической программе при работе спектрометра в режиме прямого считывания [1-4]. Чтобы снизить общую ошибку и довести ее до уровня химических методов, принята схема с предварительным переводом порошковой пробы в раствор. Аналогичным путем готовятся калибровочные стандарты и контрольные образцы. Ход операций представлен на схеме. Аналитическая программа представлена табл. 2.

Ежегодно одной аналитической бригадой при работе квантометра в течение 5 часов выполняется свыше 3000 анализов. Точность и правильность анализа гарантируется оперативным контролем с помощью стандартных образцов горных пород. Метод применяется также для межлабораторной аттестации стандартных образцов. Часть этих результатов представлена в таблицах 3 и 4. В таблице 3 приведены результаты анализа и величины погрешности определения для всех компонентов. С тем, чтобы иметь реальное представление о точности химических методов анализа на основные компоненты, приведены результаты аттестации двух стандартных образцов (С.О.) Сибирского филиала Всесоюзного научно-исследовательского института физико-технических и радиотехнических измерений (СФ ВНИИФТРИ), г. Иркутск: гранита СГ-1А, табл. 5 и габбро-диорита СГД-1А (табл. 6) [10].

Как можно видеть из указанных таблиц, есть объективные данные полагать, что и классические методы химического анализа в ряде случаев могут быть достаточно неточными.

Таким образом, это еще раз подтверждает тот факт, что сами методы анализа еще не могут гарантировать правильности результатов, если не проверять их по естественным стандартам.

С х е м а
квантометрического определения порообразующих
компонентов



Т а б л и ц а 2

Аналитическая программа квантометра

Аналитические линии элемен- тов (в нм)	Ширина выход- ных щелей (в мм)	№№ каналов регист- рации	Интервал определяемых концентраций в пересчете на окислы		Цена одного деления шкалы потен- циометра в %
			(в г/л)	(в % к исход- ной навеске)	
Co II 252,03	75	I	Внутренний стандарт		
Si I 251,43	50	2	0,1-0,9	5,0-45,0	0,50
		3	0,9-2,0	45,0-100,0	1,0
Mn II 293,31	75	4	0,001-0,02	0,05-1,0	0,01
Tl II 324,20	75	5	0,002-0,06	0,10-3,0	0,02
Al I 308,22	50	6	0,002-0,2	0,10-10,0	0,10
		7	0,2-0,4	10,0-20,0	0,20
Al I 266,03	100	8	0,2-1,2	10,0-60,0	0,50
Mg II 279,80	75	9	0,004-0,4	0,20-20,0	0,10
Ca II 315,89	100	10	0,004-0,2	0,20-10,0	0,10
		11	0,2-1,0	10,0-50,0	0,50
Fe II 273,95	100	12	0,004-0,4	0,20-20,0	0,10
		13	0,2-0,8	10,0-40,0	0,20
Fe II 271,44	150	14	0,4-1,20	2,0-60,0	0,50

Т а б л и ц а 3

Дисперсия результатов квантометрического анализа стандартов горных пород центра петрографических и геохимических исследований (г. Нанси, Франция), выполненного в ИГиГ СО АН СССР в 1968 г.

Компоненты	GA -изв.-щелочной гранит				GH - кислый гранит				BR - базальт			
	$\bar{X}_{\text{ср.}}$	S	V	n	$\bar{X}_{\text{ср.}}$	S	V	n	$\bar{X}_{\text{ср.}}$	S	V	n
SiO ₂	69,45	0,94	1,34	25	75,30	0,68	0,91	20	38,50	0,61	1,57	20
MnO	0,09	0,017	19,0	23	0,045	0,008	18,7	19	0,22	0,014	6,36	20
TiO ₂	0,36	0,035	9,7	25	0,08	0,013	16,3	19	2,55	0,09	3,53	20
Al ₂ O ₃	14,45	0,64	4,41	25	12,59	0,635	5,0	20	10,52	0,39	3,7	19
CaO	2,42	0,093	3,84	24	0,71	0,113	16,0	20	14,00	0,42	3,0	18
MgO	0,99	0,035	3,54	25	0,065	0,011	17,0	17	13,10	0,31	2,36	20
Fe ₂ O ₃	2,82	0,078	2,76	24	1,30	0,052	4,0	20	12,81	0,25	2,0	20

Примечания. К табл.3 : $\bar{X}_{\text{ср.}}$ - среднее значение из "n" определений в %, S - стандартное отклонение, V - относительное стандартное отклонение, n - число определений в течение года. К табл.5 и 6 : N - число лабораторий, принявших участие в аттестационном анализе, m - число лабораторий, вошедших в аттестацию, M - медианное значение всех (N) результатов, \bar{X} - рекомендуемое значение из "m" результатов, ε и $\frac{\varepsilon}{\bar{X}}$ - абсолютная и относительная погрешность аттестации.

Т а б л и ц а 4

Результаты сопоставления межлабораторного контроля
стандартных образцов, горных пород и почв, в %

Верхняя строка - паспортные данные.

Нижняя строка - результаты квантометрического анализа из
n = 8. (1968-1975 г.)

№ проб	Наименование проб	SiO ₂	MnO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃ (общее)
КН	Известняк	8,60	0,09	0,14	2,30	0,75	47,85	0,93
		8,80	0,10	0,11	2,48	0,83	47,40	0,95
ВМ	Базальт	49,42	0,15	1,15	16,68	7,46	6,49	9,60
		49,66	0,19	1,09	16,03	7,50	6,45	9,93
ГМ	Гранит	73,30	0,04	0,22	13,68	0,35	1,10	2,07
		73,20	0,04	0,20	13,79	0,40	1,08	2,03
ТВ	Глинистый сланец	60,11	0,050	0,91	20,89	1,93	0,39	6,97
		60,00	0,055	0,92	20,65	1,98	0,45	7,05
W-I	Диабаз	52,64	0,18	1,08	15,00	6,61	10,94	11,10
		53,10	0,18	0,98	14,90	6,70	10,80	11,25
СТД-1А	Габбро-эс- секситовое	46,39	0,172	1,71	14,88	7,00	10,97	11,40
		46,57	0,18	1,71	14,82	6,87	10,95	11,65
СТ-1А	Траш	49,12	0,214	1,82	14,23	5,74	10,20	15,20
		49,40	0,20	1,86	14,10	5,71	10,41	15,11
СТ-1А	Альбитизи- рованный гранит	73,36	0,195	0,072	13,84	0,054	0,141	2,236
		73,60	0,19	0,08	13,79	0,10	0,18	2,37
СИ-1	Доломитизи- рованный известняк	2,73	0,052	0,025	0,43	20,8	29,6	0,47
		3,40	0,10	0,04	0,65	19,90	29,8	0,53
СА-1	Алевролит	60,6	0,042	0,95	18,20	2,2	0,48	7,2
		61,50	0,05	0,96	17,30	2,31	0,53	7,26
СТ-2	Аляскитовый гранит	72,1	0,018	0,23	14,0	0,21	0,73	2,30
		72,35	0,04	0,24	13,90	0,23	0,80	2,35
СП-1	Почва, Кур- ский черно- зем	69,53	0,077	0,75	10,37	1,02	1,63	3,81
		68,20	0,08	0,87	10,85	1,02	1,72	3,92
СП-2	Почва, Мос- ковская дер- ново-подзо- листая.	78,33	0,070	0,84	9,57	0,77	0,81	2,98
		77,75	0,07	0,90	9,70	0,87	0,88	3,05
СП-3	Почва, При- каспийская светло-каш- тановая	65,72	0,092	0,73	12,61	1,95	2,86	4,91
		64,60	0,085	0,86	12,30	2,00	2,88	4,95

Т а б л и ц а 5
Результаты аттестации С.О. СГ-I

Компоненты	N	Р а з м а х		M	m	\bar{X}	$\epsilon = \frac{t \cdot G}{\sqrt{m}}$	$\frac{\epsilon}{\bar{X}} \cdot 100\%$
		min.	max.					
SiO ₂	35	68,00	75,00	73,19	15	73,36	0,08	0,11
Al ₂ O ₃	37	12,82	15,30	13,86	17	13,84	0,04	0,29
Fe ₂ O ₃	22	0,16	1,12	0,66	10	0,685	0,071	10,4
FeO	26	0,64	2,27	1,46	14	1,41	0,05	3,5
MnO	42	0,111	0,282	0,192	15	0,195	0,005	2,6
MgO	29	0,0375	0,34	0,15	8	0,054	0,014	25
CaO	32	0,075	0,57	0,185	10	0,141	0,020	14,2
Na ₂ O	30	2,3	6,01	5,45	16	5,46	0,05	0,91
K ₂ O	31	3,03	4,77	4,14	16	4,14	0,06	1,45
TiO ₂	35	0,040	0,56	0,078	15	0,072	0,005	6,9
P ₂ O ₅ ⁺	24	0,0085	0,07	0,0145	17	0,013	0,003	23
H ₂ O ⁺	15	0,05	0,75	0,23	9	0,21	0,04	19,6

$\Sigma_{\text{ат.}} = 99,58$

Т а б л и ц а 6
Результаты аттестации С.О. СГД-I

Компоненты	N	Р а з м а х		M	m	\bar{X}	$\epsilon = \frac{t \cdot G}{\sqrt{m}}$	$\frac{\epsilon}{\bar{X}} \cdot 100\%$
		min.	max.					
SiO ₂	35	43,00	47,70	46,41	19	46,39	0,10	0,22
Al ₂ O ₃	37	14,0	15,89	14,89	13	14,88	0,07	0,49
Fe ₂ O ₃	23	2,24	5,97	3,99	14	3,86	0,16	4,0
FeO	27	5,37	7,31	6,69	16	6,86	0,06	0,87
MnO	42	0,110	0,285	0,176	24	0,172	0,009	5,2
MgO	36	6,075	7,67	7,02	18	7,00	0,10	1,42
CaO	35	8,18	11,35	10,77	13	10,97	0,08	0,72
Na ₂ O	30	2,32	3,52	2,79	16	2,82	0,05	1,8
K ₂ O	31	2,22	3,29	2,90	21	2,96	0,05	1,8
TiO ₂	37	0,835	2,125	1,72	23	1,71	0,04	2,3
P ₂ O ₅ [*]	28	0,79	1,475	1,035	17	1,01	0,03	2,9
H ₂ O	16	0,12	1,31	0,87	12	0,83	0,11	13,7

$\Sigma_{\text{ат.}} = 99,46$

В настоящее время многие развитые страны усиленно включились в разработку и создание стандартных образцов (С.О.) естественных горных пород и минералов (США, Франция, Канада, Япония, Англия, Скандинавские страны). В СССР, в основном усилиями ИГЕМ АН СССР под руководством В.Г.Хитрова, были созданы практически первые четыре образца горных пород (Гранодиорит "Рыжик", мивскит - МИВ-I, перидотит - ПИМ-I и диабаз - ДИМ-I), затем усилиями СФ ВНИИФТРИ и Института прикладной физики при Иркутском госуниверситете (ИИФ) под руководством доктора хим. наук С.В.Лонщикова аттестованы 6 С.О. горных пород, 3 С.О. почв (впервые в мире) и проходят аттестацию еще несколько образцов (донные осадки, нефелины, руды и др.). Активное участие в этих работах с привлечением всех имеющихся аналитических методов позволит создать реальные возможности для более точной градуировки аналитических датчиков и создания прецизионных методик анализа.

Количественное определение малых и редких элементов в горных породах и почвах

Микроэлементы определяются спектрографическим методом на приборах с дифракционными решетками: ДФС - 8 и ДФС-13. С тем, чтобы сгладить различия в составе пробы и эталонов, производится их буферирование. Состав буферной смеси подбирается исходя из общеизвестных положений спектрального анализа с учетом свойств определяемого химического элемента и самого анализируемого объекта.

Интрузивные горные породы (граниты, гранодиориты, базальты) анализируются в воздушно-сухом состоянии.

Осадочные горные породы и почвы предварительно прокаливается в муфеле при температуре 700°C. Этим самым исключается влияние присутствия водорода на интенсивность спектральных линий [5,6]. Действительно, если не учитывать физического состояния пробы, то можно в 1,5-2 раза исказить результаты анализа.

Краткая характеристика методик анализа

а) Определение элементов группы железа (марганец, титан, хром, никель, кобальт, ванадий, скандий), а также галлия, меди, бериллия и циркония приводится одновременно

из одной навески методом трех эталонов при испарении пробы из кратера нижнего угольного электрода в дуге переменного тока. Диаметр кратера 3 мм, глубина - 4 мм, толщина стенки - 0,7 мм. Сила тока - 16 А.

Пробы и эталоны смешивались с буферной смесью в пропорции 1:1. Состав буферной смеси: 40% SiO_2 , 10% NaSO_3 , 50% угольного порошка и 0,05% Pd Cl_2 - элемент внутреннего стандарта.

Фотографирование спектра производится через 3-х ступенчатый ослабитель. Градуировочные графики строятся в параметрах: логарифм разности интенсивности аналитической линии определяемого элемента и линии палладия (внутренний стандарт) - логарифм концентрации в %.

Для градуировки использовались синтетические эталоны, имитирующие гранодиоритный состав. Определяемые элементы вводились в виде окислов. Положение градуировочных графиков корректировалось с помощью стандартных образцов: гранита ГМ, гранодиорита "Рыжик", базальтов ДИМ-1 и ВМ. Фотометрирование производится по спектрам, полученным через ослабитель - ступеньки с полным и с 10% пропусканием света.

Аналитические линии, используемые при анализе, пределы обнаружения и интервалы определяемых концентраций приведены в табл. 7. Относительное среднеквадратичное отклонение параллельных определений для указанных элементов - 8-20%.

б) О п р е д е л е н и е г е р м а н и я , м о л и б д е н а , с в и н ц а , о л о в а , ц и н к а и б о р а . Указанные элементы относятся к легко летучим, а следовательно, наибольшая чувствительность их определения достигается при использовании метода просыпки - воздушного дутья. Испарение пробы производится с помощью полуавтоматической приставки УСА-5. Спектр возбуждается в дуге переменного тока от генератора ДГ-2 при силе тока 22 А. Фотопластинки "спектральные" тип П, чувствительность 10 ед. ГОСТ. Время экспозиции 30 сек. Навеска просыпаемого образца 300 мг.

Пробы, эталоны и стандартные образцы перед анализом дополнительно измельчаются в эксцентриковой мельнице в течение 90

Т а б л и ц а 7
Аналитические линии, используемые при анализе

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Граница обнаружения, %	Диапазон определяемых концентраций, %
Бор	249,77 249,67	0,0003	0,0003-0,05
Барий	445,5	0,0001	0,0003-0,1 0,0005-0,3
Бериллий	234,86	0,00005	0,0001-0,01
Кобальт	345,35	0,0002 0,005	0,0003-0,01 0,005-0,3
Хром	301,5	0,001	0,001-0,3
Медь	327,4 382,4	0,00005 0,009	0,0001-0,01 0,01-0,5
Галлий	294,3	0,0003	0,0005-0,1
Германий	303,9	0,003	0,0005-0,003
Марганец	293,3	0,003	0,005-0,3
Молибден	317,0	0,00006	0,00008-0,003
Никель	305,08	0,0003	0,0003-0,003
Свинец	283,3 266,3	0,0001 0,03	0,0003-0,001 0,03-0,30
Скандий	326,99	0,0003	0,0003-0,01
Олово	283,99	0,0001	0,0003-0,03
Стронций	460,7 346,4	0,0001 0,03	0,0001-0,03 0,03-0,1
Ванадий	318,4 318,3	0,0005 0,001	0,001-0,03 0,001-0,1
Цинк	334,5 334,6	0,002 0,03	0,003-0,03 0,03-0,3
Цирконий	327,3	0,0001	0,002-0,1

сек. Затем к ним по весу 1:1 добавляется буферная смесь, состоящая из 10% углекислого бария и 90% угольного порошка, после чего всё перемешивается в мельнице в течение 40 сек. Фотометрирование производится на микрофотометре МФ-2 по линиям, указанным в табл. 7. В качестве элемента внутреннего стандарта использовался фон возле аналитической линии.

Положение градуировочных графиков для каждой спектрограммы корректируется с помощью С.О. или контрольных проб.

Условия определения бора близки с приведенными выше. Различие лишь в составе буферной смеси и величине навески.

Навеска пробы (400 мг) смешивается 1:1 с буферной смесью, состоящей из 30% углекислого стронция и 70% угольного порошка. Затем смесь поступает на анализ [11].

в) **О п р е д е л е н и е б а р и я и с т р о н ц и я.** Барий и стронций определяются из отдельной навески по линиям длинноволновой области спектра. Поведение этих элементов нами детально было изучено ранее [12]. В результате проведенных исследований было установлено, что в ряде случаев не происходит их полного испарения, и часть этих элементов остается в кратере электрода. Отсюда и плохая воспроизводимость результатов параллельных определений.

Подбором соответствующей буферной смеси, состоящей из 30% углекислого стронция, 20% хлористого натрия, 26% угольного порошка и 4% окиси галлия, этот недостаток удалось устранить. Окись галлия в данном случае выполняет роль "носителя".

Пробы, эталоны и С.О. смешиваются 1:7 с вышеуказанной буферной смесью и в течение 10 мин перетираются в ступке. Затем каждый образец набивается в кратер нижнего электрода. Диаметр кратера 2 мм, высота - 3 мм, стенка - 1,2 мм. Испарение производится в дуге переменного тока 14 А. Время экспозиции - до полного испарения пробы. Спектрограф ДФС-8 с решеткой 600 штр. на мм в I порядке. Фотопластинки "СП", тип П, чувствительность 15 ед. ГОСТ.

В качестве внутреннего стандарта используется фон возде аналитических линий бария и стронция (табл. 7). Воспроизводимость метода характеризуется относительной среднеквадратичной погрешностью 15-18%.

Оценка точности анализа. Точность анализа включает в себя два понятия: величину случайных и систематических отклонений от истинного значения. При разработке того или иного метода (методики) величину случайной ошибки сравнительно легко устранить, а при возможности и свести к минимуму. При этом нужно иметь в виду, чтобы метод не потерял своих положительных качеств: простоту и высокую производительность.

2544

Таблица 8

Результаты аттестационных анализов шифрованных проб стандартных образцов горных пород. Содержание элементов в г/т (р.р.м.)

Элементы	СТ-1А (№ 1005, 1006, 70) Альбитизированный гранит			СТ-1А (№ 1001, 1002, 79) Трапп			СТД-1А (№ 1003, 1004, 85) Габбро эвсекситовое		
	$\bar{X}_1 (n=8)$	$\bar{X}_2 (n=4)$	$\bar{C} \pm \varepsilon$	$\bar{X}_1 (n=8)$	$\bar{X}_2 (n=4)$	$\bar{C} \pm \varepsilon$	$\bar{X}_1 (n=8)$	$\bar{X}_2 (n=4)$	$\bar{C} \pm \varepsilon$
B	8,3	8,5	10 \pm 1	16	14	15 \pm 2	18	17	16 \pm 2
Ba	28,5		19 \pm 4	150		290 \pm 60	1700		1300 \pm 200
Be	10,2		11 \pm 2	1,1		1 \pm 0,2	2,2		2 \pm 0,4
Co	1,9	2,4	1,4 \pm 0,3	44	46	46 \pm 5	35	37	40 \pm 5
Cr	9,5	14	12 \pm 3	132	135	140 \pm 10	46	45	52 \pm 6
Cu	42	37	31 \pm 1	240	260	220 \pm 20	67	76	68 \pm 7
Ga	47	51	40 \pm 3	20	21	16 \pm 2	21	19	19 \pm 2
Mn	1700	1630	1510 \pm 40	1600	1560	1660 \pm 50	1150	1200	1300 \pm 100
Mo	0,8	1,2	1,3 \pm 0,4	2,4	1,9	1,8 \pm 0,5	2,1	2,5	1,5 \pm 0,5
Ni	8,0	6,0	11 \pm 3	80	85	90 \pm 6	40	38	50 \pm 5
Pb	250	200	230 \pm 20	6,2	4,5	6 \pm 2	16	17	18 \pm 3
Sc	5	7	5 \pm 1	39	47	43 \pm 5	24	29	27 \pm 3
Sn	14		11 \pm 2	5,5		3,5 \pm 0,9	4,3		3,7 \pm 0,6
Sr	28		20 \pm 3	410		270 \pm 30	3000		2300 \pm 200
V	7	6	5 \pm 1	285	340	320 \pm 20	200	215	240 \pm 20
Zn	250	310	270 \pm 30	122	180	150 \pm 10	110	125	120 \pm 10
Zr	720	850	720 \pm 110	120	170	130 \pm 10	190	260	240 \pm 20

Примечание: \bar{X}_1 ; \bar{X}_2 - данные ИГИГ СО АН СССР (1973 г., 1975 г.). \bar{C} - установленное содержание. ε - погрешность аттестации.

Т а б л и ц а 9

Результаты аттестационных анализов стандартных образцов почв,
выполненных спектральным методом в ИГиГ (содержание в %)

Элементы	СП-1		СП-2		СП-3	
	ИГиГ (n=12)	Аттестац. характ.-ка	ИГиГ (n=12)	Аттестац. характ.-ка	ИГиГ (n=12)	Аттестац. характ.-ка
B	0.0065±0.0005	0.0053	0.0080±0.0006	0.0043	0.0096±0.0007	0.0071
Ba	0.045±0.003	0.043	0.051±0.003	0.053	0.046±0.003	0.047
Co	0.00083±0.00018	0.0010	0.0012±0.0002	0.0010	0.0011±0.00015	0.0014
Cr	0.0075±0.0025	0.0082	0.00089±0.00025	0.0084	0.0135±0.002	0.014
Cu	0.0024±0.00018	0.0022	0.0022±0.00029	0.0017	0.0034±0.0005	0.0030
Ga	0.0009±0.0002	0.0010	0.0010±0.00017	0.00085	0.0011±0.0001	0.0013
Mn	0.065±0.010	0.055	0.070±0.005	0.061	0.079±0.007	0.073
Mo	0.00010±0.00001	0.00010	0.00011±0.00002	0.00010	0.00011±0.00001	0.00011
Ni	0.0029±0.0005	0.0030	0.0024±0.0003	0.0025	0.0052±0.0006	0.0056
Pb	0.0009±0.00012	0.0016	0.0013±0.00016	0.0014	0.0014±0.00015	0.0016
Sc	0.0013±0.00013	0.0012	0.0013±0.00012	0.00094	0.0016±0.0002	0.0014
Sr	0.014±0.002	0.013	0.011±0.0015	0.012	0.015±0.002	0.016
V	0.0066±0.0012	0.0077	0.0070±0.0016	0.0064	0.010±0.001	0.011
Zn	0.0071±0.0007	0.0052	0.0068±0.0008	0.0045	0.011±0.0015	0.0073
Zr	0.041±0.005	0.045	0.0055±0.005	0.054	0.028±0.003	0.030

Т а б л и ц а 10
 Результаты аттестационных анализов стандартных образцов горных пород,
 выполненных спектральным методом в ИГиГ СО АН СССР

Эле- менты	С.О. СА-1, алеврит		СИ-1, доломитизированный известняк		СТ-2, аляскитовый гранит	
	ИГиГ($n=8$)	Аттестац. характ-ка	ИГиГ($n=8$)	Аттестац. характ-ка	ИГиГ($n=8$)	Аттестац. характ-ка
B	0.0098	0.0087	0.00085	-	0.0065	0.0055
Ba	0.11	0.091	0.0035	-	0.26	0.19
Be	0.00034	0.00028	0.00013	0.00013	0.00015	0.00014
Co	0.0023	0.0021	0.00028	(0.0003)	0.00036	0.00032
Cr	0.0098	0.0096	0.00050	(0.00089)	0.0012	0.0014
Cu	0.0043	0.0041	0.0003	0.0008	0.0029	0.0034
Ga	0.0021	0.0021	-	-	0.0015	0.0014
Ge	0.00015	(0.00017)	-	-	0.00014	(0.00018)
Mn	0.030	0.032	0.036	0.041	0.011	0.014
Mo	0.00012	(0.00011)	-	-	0.00008	-
Ni	0.0078	0.0081	0.00031	(0.00091)	0.0011	0.0011
Pb	0.0023	0.0021	0.0005	0.00073	0.0020	0.0023
Sc	0.0029	0.0019	-	-	0.0033	0.00031
Sn	0.00032	0.00031	-	-	0.00015	0.00018
Sr	0.012	0.017	0.0070	0.0094	0.024	0.037
Ti	0.65	0.57	0.020	0.015	0.140	0.138
V	0.018	0.017	0.0023	0.0023	0.0028	0.0028
Zn	0.016	0.012	-	0.0031	0.0032	0.0024
Zr	0.021	0.022	0.0028	0.0039	0.013	0.016

Т а б л и ц а 11

Результаты
исследований стандартного образца Диорита DR-N,
в г/т (р.р.м.)

Элемент (символ)	N	Р а з м а х		M [I4] (I972)	MГгI ^ж X ср. (n = 6)
		min.	max.		
B	5	9	29		20
Ba	13	345	860	380	360
Be	4	2	5		2,4
Co	17	20	70	35	27
Cr	16	34	274	45	36
Cu	17	20	60	52	46
Ga	9	18	35	25	17
Ge	2		6		
Mn	5	890	2045		1260
Mo	5	2	6		9
Ni	21	10	39	22	24
Pb	13	36	85	65	44
Sc	4	31	36		26
Sn	5	6	9		4,5
Sr	20	310	665	400	320
V	16	114	285	225	195
Zn	14	119	204	150	135
Zr	7	0,3	210	(125)	70
K, %	41	1,33	1,98	1,73	
Th	3	5	22		
U	2	1	1,3		

* Аналитики: А.А.Алабина, Н.М.Глухова, Н.А.Яковлева.

В предлагаемых нами методах воспроизводимость для середины определяемого интервала оценивается величиной относительного стандартного отклонения — для макроэлементов — 1-4%, для элементов-примесей: 8-20%. Систематическую же погрешность или правильность анализа установить и оценить бывает гораздо сложнее. В данной работе правильность проверялась 2-мя приемами. Во-первых, производилось сравнение полученных нами данных с результатами анализа этих же проб, проведенного в других лабораториях тем или иным методом. Во-вторых, с помощью стандартных образцов горных пород. Более однозначным нужно признать способ проверки правильности анализа путем получения результатов по надежно аттестованным стандартным образцам. В таблицах 3,4,8-11 приведены результаты такой проверки.

Следует отметить, что большая часть значений для французских стандартов (граниты, базальт, диорит) и все значения для стандартов СФ.ВНИИФТРИ — ИПФ получены в результате выполнения аттестационных анализов указанных стандартных образцов и поэтому могут приниматься как самые объективные данные независимого контроля. Следует учитывать, что для оценки того или иного метода по точности наиболее эффективен независимый контроль анализов в течение длительного промежутка времени, что позволяет учесть и временную ошибку. В таблице 8 приведены результаты такого контроля. Под шифрованными номерами: 70,79,85 были вложены С.О. — СТ-1А, СГ-1А, СГД-1А, которые два года назад были проанализированы нами под номерами: 1001-1006. Как можно видеть по результатам этого контроля, применяемые нами методики достаточно надежны.

Приведенными выше методами ежегодно анализируется около 8 тысяч образцов. Общее число количественных элементо-определений составляет 20-25 тысяч в год.

ЛИТЕРАТУРА

1. АРНАУТОВ Н.В., КИРКЕЕВ А.Д. Опыт применения вакуумного квантометра для геолого-геохимических исследований. — В кн.: Прикладная спектроскопия. (Материалы XVI Всесоюзного совещания, т. I, М., "Наука", 1969, с. 408-411).

2. АРНАУТОВ Н.В., ЗЕРКАЛОВА М.И., КИРЕЕВ А.Д. Квантометрический анализ горных пород и почв алюмосиликатного состава. - "Геол. и геофиз.", 1968, № 10, с. 128-132.

3. АРНАУТОВ Н.В., КИРЕЕВ А.Д. Применение стандартных образцов горных пород для калибровки аналитических программ квантометра. - В кн.: Метрология и стандартизация на службе народного хозяйства". Иркутск, ЦБТИ, 1972, с. 56-58.

4. АРНАУТОВ Н.В., КИРЕЕВ А.Д., ЗЕРКАЛОВА М.И. К вопросу унификации методов спектрального анализа токопроводящих веществ. - В кн.: Спектроскопия. Методы и применения. М., "Наука", 1973, с. 87-89.

5. АЛАБИНА А.А., АРНАУТОВ Н.В. Спектрографическое определение микроэлементов в почвах. - В кн.: Микроэлементы в биосфере и их применение в сельском хозяйстве и медицине Сибири и Дальнего Востока. Улан-Удэ, 1973, с. 504-506.

6. АРНАУТОВ Н.В., АЛАБИНА А.А. Спектрографическое определение малых элементов в осадочных породах и глинистых фракциях. - В кн.: Геохимия и аналитические методы изучения вещественного состава осадочных пород и руд. ч. 2, М., ВИМС, 1974, с. 12-13.

7. ВЕРНАДСКИЙ В.И. Материалы для спектроскопии земной коры. - Избр. соч. Т. I, М., Изд-во АН СССР, 1954, с. 486-505.

8. ВИНОГРАДОВ А.П. Геохимия. - В кн.: Развитие наук о Земле в СССР, М., "Наука", 1967, с. 70-90.

9. ЛОНЦИХ С.В., ШАФРИНСКИЙ Ю.С. Разработка способов аттестации стандартных образцов химического состава многокомпонентных горных пород на малые элементы и микропримеси. М., ВНИИКИ, 1975, сер. 25Б-08.

10. ЛОНЦИХ С.В., ШАФРИНСКИЙ Ю.С. О создании стандартных образцов химического состава почв на макро- и микроэлементы. - В кн.: Микроэлементы в биосфере и их применение в сельском хозяйстве и медицине Сибири и Дальнего Востока. Улан-Удэ, 1973, с. 477-480.

11. СИМОНОВА В.И., АРНАУТОВ Н.В. Количественное определение бора в рудах и минералах. - В кн.: Спектроскопия. Методы и применения. М., "Наука", 1964, с. 67-72.

12. СИМОНОВА В.И., АРНАУТОВ Н.В. Некоторые вопросы выбора оптимальных условий определений бария и стронция в различных

геологических материалах. — В кн.: Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, "Наука", 1975, с. 147-149.

13. ЭМИССИОННЫЙ спектральный анализ в геохимии. Новосибирск, "Наука", 1976, 277 с.

14. H. DE LA ROCHE et K. GOVINDARAJU. Rapport (1972) sur quatre standards geochimiques de L'Association Nationale de la Recherche Technique: diorite DR-N, serpentine UB-N, bauxite BX-N et disthene DT-N. — "Extrait du Bull. de la Soc. Française de Ceramique", 1973, N°100, pp 49-75.

В.С. Пархоменко

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В СТАНДАРТАХ ГОРНЫХ ПОРОД

При проведении многоэлементного нейтронно-активационного анализа наибольшее распространение получил относительный (компараторный) метод, основанный на сравнении активности изотопа, определяемого в образце элемента с активностью эталона. Для проверки применяемой методики анализа используются образцы с известным содержанием определяемого элемента — стандарты горных пород. Таким путем удается не только проконтролировать качество изготовления эталонов, но и учесть влияние мешающих элементов, матрицы и пр., т.е. оценить точность методики в целом.

При такой постановке вопроса определенный интерес представляет сопоставление данных нейтронно-активационного анализа стандартов горных пород, выпускаемых различными странами. В предлагаемой работе приведены результаты определения горных пород СССР, США, Франции и ГДР инструментальным нейтронно-активационным анализом (ИНАА) содержаний 8 элементов: скандия, лантана, церия, самария, европия, гафния, тантала и тория. Расчет содержаний элементов в стандартах осуществлен относительным методом по эталонам, изготовленным сотрудниками отдела геохимии ИГиГ СО АН СССР Э.В. Малясовой, Р.Д. Мельниковой, В.А. Труновой. Исходным материалом для приготовления эталонных растворов являются либо металлы, либо соли с известным стехиометрическим составом.

Блок-схема спектрометрической установки на основе многоканального анализатора "Didac - 4000" приведена на рис. 1. Разрешение системы составляет 3,5 кэВ по линии 1332 кэВ от Co-60. Максимальная загрузочная способность спектрометрического тракта, при которой смещение фотопиков не превышает 1,5 кэВ, составляет 6-8 кГц. На практике навеска пробы, режим облучения и геометрия измерения в большинстве случаев выбирались таким образом, чтобы нагрузка не превышала 2 кГц.

Эффекты искажения гамма-спектров за счет высоких нагрузок, возникающих на данной спектрометрической установке, рассмотрены

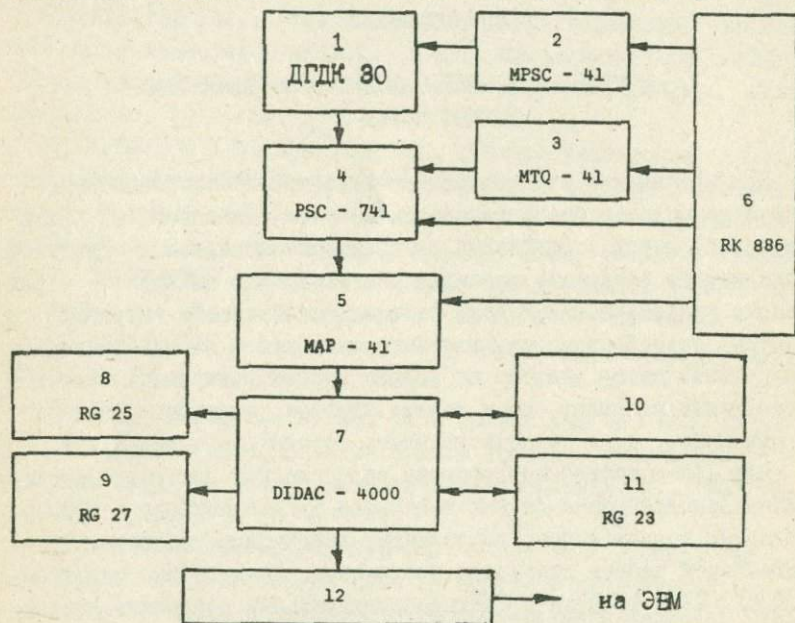


Рис. 1. Блок-схема спектрометрической установки.

1 - германий-литиевый детектор, 2 - источник напряжения поляризации, 3 - генератор, 4 - предусилитель, 5 - усилитель-формирователь, 6 - источник питания, 7 - многоканальный анализатор, 8 - цифровая печать, 9 - графопостроитель, 10 - магнитофон, 11 - промежуточный вычислитель, 12 - перфоратор.

в работе [3]. Поскольку искажения возникают не только в системе детектор-предусилитель, но и в усилителе-формирователе, и в АЦП анализатора, мы считаем нецелесообразным при проведении многоэлементного ИНАА усложнять схему гамма-спектрометра дополнительными аппаратурными средствами: режекторами наложений, восстановителями постоянной составляющей и прочее. Более рационально, на наш взгляд, учитывать возникающие искажения гамма-спектров программным образом, проводя обработку на ЭВМ.

Пороги чувствительности ИНАА по ряду определяемых элементов для разных типов горных пород, достигнутые на данном гамма-спектрометре, приведены в таблице I. Оценка порога чувствительности проведена по утроенному значению стандартного отклонения счёта в пьедестале под фотопиком при следующих условиях: облучение без кадмиевого фильтра; величина навески 200-400 мг; время измерения одного образца 15 мин; доза облучения и геометрия измерения выбираются с таким расчётом, чтобы нагрузка не превышала 1,5-2 кГц. Для наглядности в графе "ср. сод." приведены средние содержания определяемых элементов для данного типа горной породы (кларк, по А.П.Виноградову) [1].

Примеры гамма-спектров горных пород приведены на рис. 2-5. Величина порога чувствительности ИНАА зависит, при прочих равных условиях, от содержания в исследуемом образце нескольких элементов, которые мы считаем "мешающими". Таковыми являются: натрий (в основном), лантан и самарий (частично, при высоких содержаниях в образце) - при регистрации гамма-излучения изотопов, имеющих период полураспада до нескольких десятков часов, и скандий, кобальт, железо - для более долгоживущих изотопов. По этой причине, например, в ультраосновных породах инструментально определяются лишь 5 элементов, имеющих высокие средние содержания (железо, кобальт, скандий, хром и никель).

Для уменьшения влияния "мешающих" элементов используется активация образцов надтепловыми нейтронами (кадмиевый фильтр). Нами проведено сравнение активностей ряда изотопов при облучении эталонов элементов с кадмиевым фильтром и без него в конкретном канале реактора. Результаты такого сравнения приведены в таблице 2. Как видно из приведенной таблицы, активность различных изотопов при облучении в кадмиевом чехле снижается не-

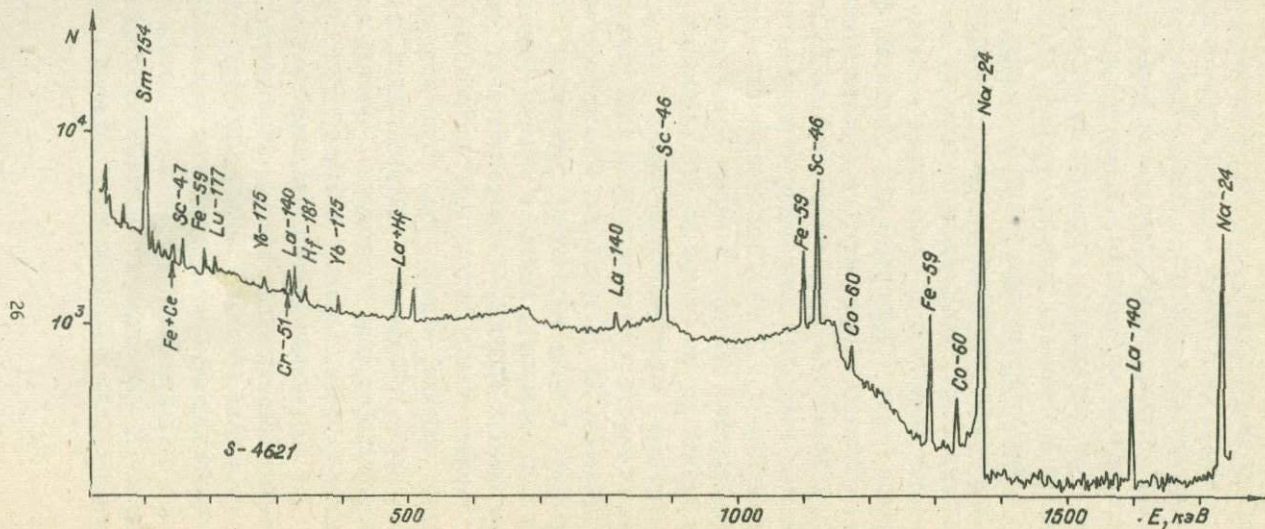


Рис. 2. Гамма-спектр стандарта СТ-1А (трапп).
 Облучение без фильтра. Время "охлаждения"—5,96 дня.

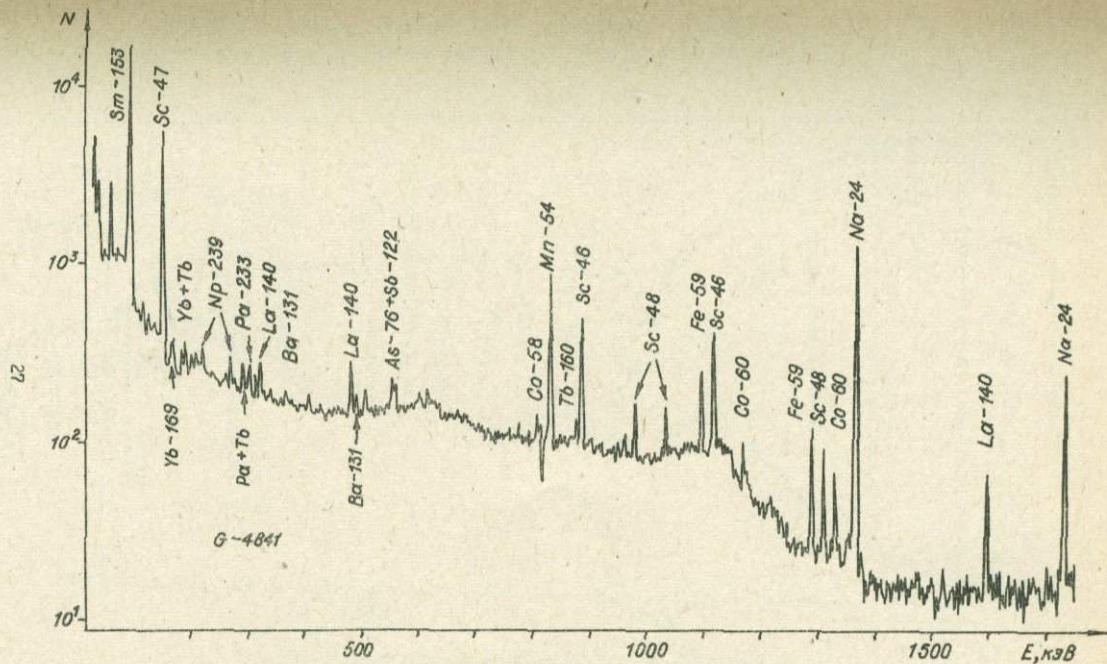


Рис. 3. Гамма-спектр стандарта СТ-1А (трапп).
Облучение в кадмированном канале. Время "охлаждения" - 5,86 дня.

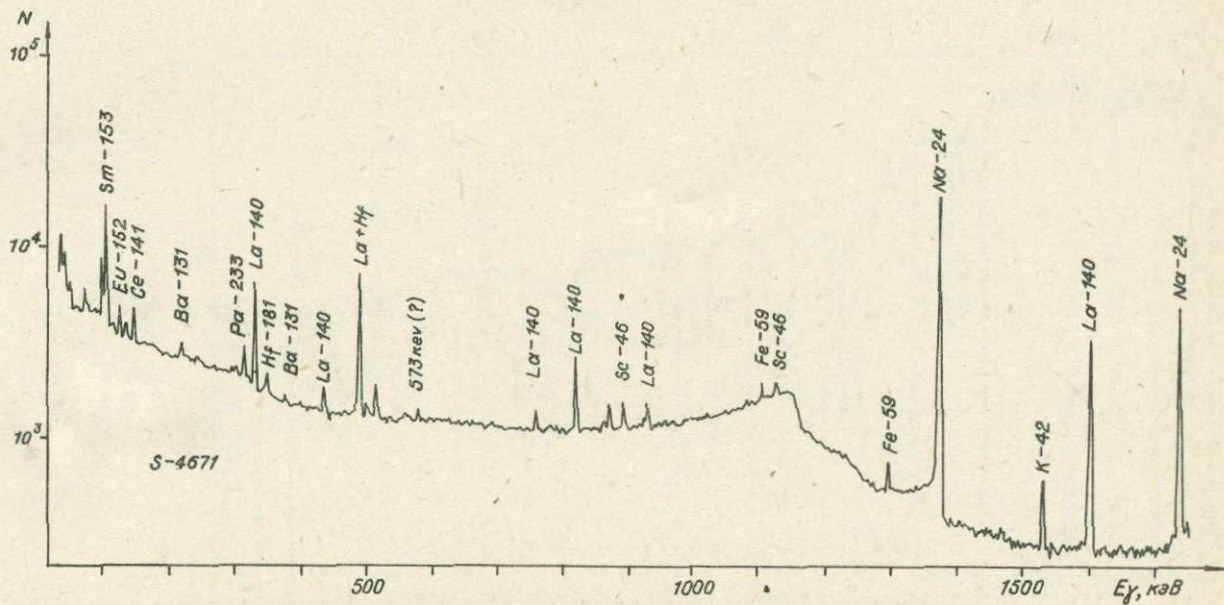


Рис. 4. Гамма-спектр стандарта горной породы СГ-2 (алюскитовый гранит).
Облучение без кадмиевого фильтра. Время "охлаждения" - 6 дней.

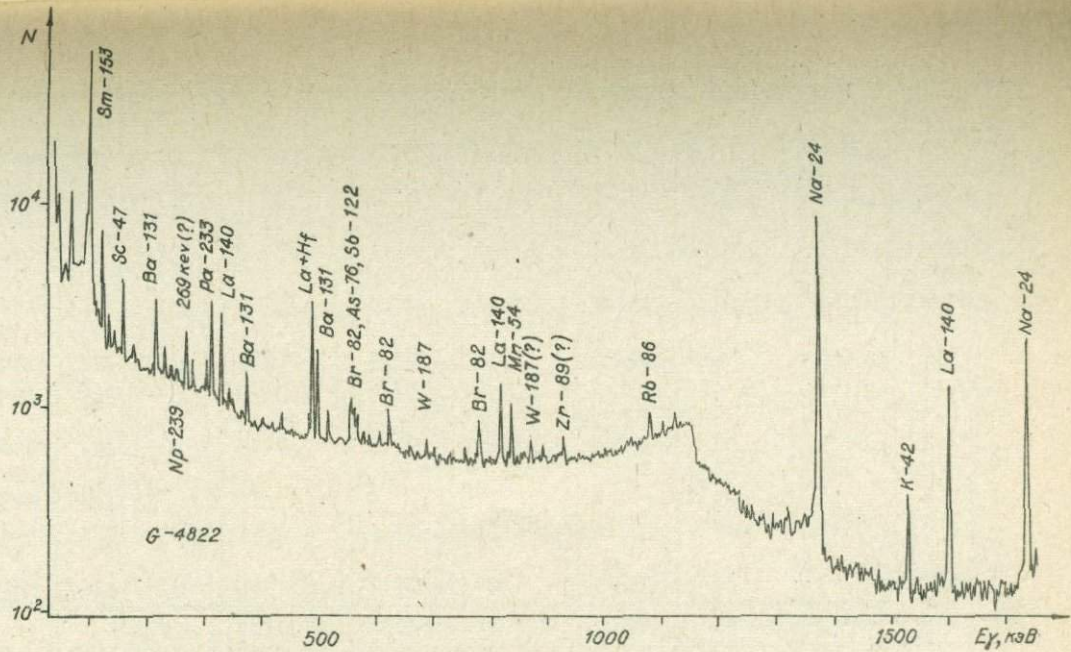


Рис. 5. Гамма-спектр стандарта СТ-2 (алаяский гранит).
Облучение в кадмированном канале. Время "охлаждения"-5,1 дня.

Т а б л и ц а I

Пороги чувствительности ИНАА (%). Облучение без кадмиевого фильтра.

Элемент	Изотоп	E, кэВ	Ультраосновные породы		Основные породы		Кислые породы		Осадочные породы	
			порог	ср.сод.	порог	сред.сод.	порог	сред.сод.	порог	сред.сод.
Натрий	Натрий- -24	1369	$1 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	1,94	$1 \cdot 10^{-2}$	2,77	$1 \cdot 10^{-2}$	0,66
Калий	Калий-42	1525	$2 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$8,3 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-1}$	3,34	$2 \cdot 10^{-1}$	2,28
Кальций	Кальций- -47	1297	15	0,7	5	6,72	4	1,58	1	2,53
Скандий	Скандий- -46	889	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Хром	Хром-51	320	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Железо	Железо- -59	1292	$1 \cdot 10^{-1}$	9,85	$6 \cdot 10^{-2}$	8,56	$3 \cdot 10^{-2}$	2,7	$6 \cdot 10^{-2}$	3,3
Кобальт	Кобальт- -60	1332	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Никель	Кобальт- -58	811	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$
Рубидий	Рубидий- -86	1077	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Стронций	Стронций- -85	514	$4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Цирконий	Цирконий-95	757	$1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Цирконий	Ниобий-95	766	$4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Сурьма	Сурьма-124	1691	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Цезий	Цезий-134	796	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Барий	Барий-131	496	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$
Лантан	Лантан-140	1596	$2 \cdot 10^{-4}$		$3 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Европий	Европий-152	1408	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Гафний	Гафний-181	482	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Тантал	Тантал-182	1221	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
Торий	Протактиний-233	312	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$

Т а б л и ц а 2
Влияние кадмиевого фильтра на величину активации

Изотоп	Е, кэВ	Активность при облучении без фильтра	Активность при облучении с фильтром	Соотношение активностей
Скандий-46	889	$28,2 \cdot 10^3$	715	39
Железо-59	1292	$47,8 \cdot 10^3$	652	73
Кобальт-60	1332	$44 \cdot 10^3$	630	70
Цирконий-95	757	$36,8 \cdot 10^3$	1000	37
Сурьма-124	1691	$19 \cdot 10^3$	1875	10
Цезий-137	796	$16,1 \cdot 10^3$	700	23
Церий-141	145	$4,8 \cdot 10^3$	504	9,6
Европий-152	1408	$92 \cdot 10^3$	710	130
Тербий-160	879 1272	$18,8 \cdot 10^3$ $2,8 \cdot 10^3$	1965 291	9,6
Иттербий-169	177 198	$81,2 \cdot 10^2$ $11,4 \cdot 10^3$	1140 1590	7,1
Лютеций-177	113 208	$272 \cdot 10^3$ $249 \cdot 10^3$	1094 987	250
Гафний-181	482	$59,4 \cdot 10^3$	1390	43
Тантал-182	1221	$3,9 \cdot 10^3$	700	5,6

одинаково. За счет значительного ослабления активности изотопов кобальта, железа и скандия существенно повышается чувствительность и точность определения ряда других элементов (барий, церий, тербий, тантал, торий и др.). Иллюстрацией изложенного могут служить гамма-спектры траппа СТ-1А, приведенные на рис. 2 и 3.

Общее снижение активности образца при облучении его в кадмиевом чехле, на которое ссылаются авторы некоторых работ, отмечая это как недостаток, в большинстве случаев может быть компенсировано увеличением дозы облучения и улучшением геометрии измерения. Пороги чувствительности, полученные при активации проб горных пород в кадмиевом чехле, приведены в табл. 3. Условия вычисления аналогичны условиям, принятым для таблицы 1, а именно: навеска пробы 200-400 мг; время измерения одной пробы 15 мин; загрузка 1,5-2 кГц.

Зная энергетический спектр нейтронов в используемом канале реактора и ядерно-физические характеристики элементов, можно заранее определять необходимые режимы облучения образцов для ИНАА в зависимости от характера решаемых задач, а также решать — применять в каждом конкретном случае фильтр или нет, либо вести облучение двумя этими способами, увеличивая тем самым трудоемкость анализа, но расширяя круг определяемых элементов.

Математическая обработка полученных гамма-спектров проводилась на ЭВМ типа М-222. Разработанный для этого комплект программ обеспечивает подсчет характеристик гамма-спектрометра, автоматический поиск и выделение фотопиков, эталонировку и подсчет концентраций заданного набора элементов [2]. Содержания 8 элементов из этого набора в стандартах горных пород СССР, США, Франции и ГДР представлены в таблице 4. В настоящее время в лаборатории ядерно-геохимических методов анализа Института геологии и геофизики СО АН СССР ведутся работы по расширению круга обесчитываемых количественно элементов при массовом ИНАА. Особое внимание обращено на определение циркония, тербия, иттербия, лютеция и урана.

В заключение автор выражает признательность Н.В. Арнаутову за предоставление стандартов горных пород для исследования, В.Ф. Погребняку, С.Т. Шестелю и Т.Н. Музьяевой за помощь в матема-

Т а б л и ц а 3

Пороги чувствительности ИНАА (%). Облучение с кадмиевым фильтром.

Элемент	Изотоп	E кэВ	Ультраосновные породы		Основные породы		Кислые породы		Осадочные породы	
			порог	ср.сод.	порог	ср.сод.	порог	ср.сод.	порог	ср.сод.
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Калий	Калий-42	1525	$1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$8,3 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$	3,34	$1 \cdot 10^{-1}$	2,28
Скандий	Скандий-46	889	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Титан	Скандий-48	1312	$1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	0,3	0,9	$2 \cdot 10^{-1}$	0,23	$1 \cdot 10^{-1}$	0,45
Железо	Железо-59	1292	0,9	9,85	0,9	8,56	0,8	2,7	0,8	3,33
Кобальт	Кобальт-60	1332	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Никель	Кобальт-58	811	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$
Мышьяк	Мышьяк-76	657	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
Мышьяк	Мышьяк-76	559	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
Рубидий	Рубидий-86	1077	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Цирконий	Цирконий-95	757	$1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$

Продолжение таблицы 3

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Цирконий	Ниобий- -95	766	$4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Сурьма	Сурьма- -124	1691	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Сурьма	Сурьма- -122	564	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Цезий	Цезий- -134	796	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Барий	Барий- -131	496	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$
Лантан	Лантан- -140	1596	$2 \cdot 10^{-4}$		$3 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Тербий	Тербий- -160	964	$5 \cdot 10^{-4}$		$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$
Иттербий	Иттербий- -169	198	$3 \cdot 10^{-4}$		$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Гафний	Гафний- -181	482	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Тантал	Тантал- -182	1221	$4 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
Вольфрам	Вольфрам- -187	686	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Торий	Протактиний- -233	312	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Уран	Нептуний- -239	278	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$

Т а б л и ц а 4

Содержание скандия, гафния, тантала, лантана, церия, самария, европия, тория в стандартах горных пород

№№	Наименование стандарта	Скандий, г/т	Гафний, г/т	Тантал, г/т
1	СТ-1А Траш	44,2±4,9	6,05±0,74	
2	BCR-I Базальт	35,2±0,7	3,63±0,74	0,90±0,07
3	BR Базальт		14,2±2,2	6,59±0,32
4	СГД-1А Габбро-эссекситовое	27,1±1,5	6,67±0,49	0,56±0,10
5	AGV-1 Андезит		5,36±0,29	0,89±0,06
6	DR-N Диорит		5,24±0,93	0,74±0,11
7	GSP-1 Гранодиорит	7,18±0,15	14,4±1,4	0,98±0,10
8	"Рыжик" Гранодиорит	12,4±0,8	5,16±0,42	1,32±0,31
9	G-2 Гранит	3,79±0,11	7,18±0,83	1,02±0,07
10	GA Гранит		5,44±0,57	1,43±0,12
11	GH Гранит			5,24±0,36
12	GM Гранит	4,92±0,12	4,49±0,47	
13	СГ-1А Альбитизир. гранит	3,93±0,27	34,6±0,8	18,2±2,3
14	СГ-2 Аляскитовый гранит	2,18±0,12	5,46±0,29	0,23±0,04
15	МИВ-1 Миаокит		19,5±4,5	
16	TB Сланец	18,5±0,3	6,19±0,77	1,64±0,15
17	СА-1 Алевролит	19,5±1,0	6,35±0,32	0,97±0,07
18	KN Известняк	3,06±0,11	0,79±0,21	0,213±0,024
19	СИ-1 Доломитизир. известняк	0,54±0,05	0,21±0,06	0,32±0,024
20	BX-N Боксит			4,60±0,35
21	DT-N Дистен-		14,1±0,8	3,03±0,19
22	Mica-Fe Биотит		32,8±3,4	36,4±1,1
23	Mica-Mg Флогопит			5,01±0,21
24	UB-N Серпентин			836±28

Продолжение таблицы 4

№№	Лантан, г/т	Церий, г/т	Самарий, г/т	Европий, г/т	Торий, г/т
1	12,2±0,5	12,1±1,4	4,68±0,37	1,28±0,12	1,64±0,27
2	26,3±2,1	57,4±5,8		2,01±0,23	6,14±0,37
3	87,5±5,9	149±29	14,6±0,9		9,91±0,41
4	75,9±3,7	152±13	17,4±2,5	3,25±0,17	8,9±0,5
5	36,0±1,2	58,1±4,9	6,02±0,25		5,97±0,43
6	22,5±3,4	45±7	5,57±0,30		4,27±0,18
7	179±9	399±24	25,8±1,8	2,25±0,17	104±4
8	35,0±2,1	58±5	6,46±0,64	0,99±0,11	23,4±1,1
9	90,2±5,9	157±10	7,58±0,52	1,37±0,12	24,6±1,3
10	35,5±2,4	85±6	5,7±0,4		14,1±0,7
11	23,9±1,8	80±5	12,9±1,7		75,0±5,8
12	38±2			0,48±0,07	38,9±2,9
13	24,4±2,5	72±9		0,07±0,02	138±12
14	45,2±4,2	65±6	3,44±0,41	1,05±0,10	13,4±0,5
15	40±8			0,50±0,11	14,5±2,4
16	50,6±4,8	105±11	9,1±0,4	1,71±0,15	18,3±1,3
17	36±4	65±6	7,1±0,9	1,12±0,10	12,5±0,4
18	13,1±1,2		2,34±0,19	0,43±0,06	2,39±0,28
19	2,65±0,15	5,0±0,4	0,73±0,16	0,100±0,011	0,56±0,05
20	334±19	545±52	20,8±2,1		42,5±1,6
21	89±7	145±12	8,6±0,7		11,2±0,4
22	198±9	410±57	44,5±3,8		151±7
23	1,36±0,44		1,77±0,15		
24	533±54		304±35		

Величины погрешностей соответствуют доверительной вероятности 0,95.

тической обработке, В.А.Пономарчуку и В.М. Цибульчику за полезные советы и замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. ВИНОГРАДОВ А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.- "Геохимия", 1962, № 7, с. 555-571.

2. ПАРХОМЕНКО В.С., ПОГРЕБНЯК В.Ф. Первичная обработка гамма-спектров с помощью ЭВМ.- В кн.: Ядерно-геохимические методы. Новосибирск, 1976, с. 76-85.

3. ПОНОМАРЧУК В.А., ЦИБУЛЬЧИК В.М. Наложение импульсов в многокомпонентном нейтронно-активационном анализе (ИНАА) на полупроводниковом детекторе (ПД).- См. статью наст. сборника.

4. Flanagan F.J. 1972 values for international geochemical reference samples.-"Geochim. Cosmochim. Acta". 1973. vol. 37, pp. 1189-1200.

В.М.Гавшин, В.А.Бобров, Е.Г.Вертман, Л.В.Жданова,
З.В.Маясова, В.С.Пархоменко

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ СТ-1А, СТ-1А и СТД-1А

В связи с интенсификацией исследований распределения радиоактивных элементов в осадочных и магматических формациях, сериях, комплексах Сибири возникает необходимость оценки качества аналитических данных. В лаборатории ядерно-геохимических методов анализа ИГиГ СО АН СССР ежегодно выполняется 6000 гамма-спектрометрических определений урана (по радио), тория и калия в горных породах. Большое количество определений урана выполняется в геологических организациях Западной Сибири люминесцен-

тным методом [4] и методом запаздывающих нейтронов [1]. Проводятся также колориметрические и нейтронно-активационные анализы горных пород и минералов на содержание тория [3,6].

Для того, чтобы оценить качество анализов, положенных в основу ряда геохимических исследований, в 1976 г. нами опубликованы результаты гамма-спектрометрических и люминесцентных определений радиоактивных элементов в некоторых международных стандартных образцах [2]. В дальнейшем в анализ были вовлечены стандартные образцы Института геохимии СО АН СССР. Они не все аттестованы на радиоактивные элементы, однако представляют для нас особый интерес, поскольку имеются в количестве, достаточном для гамма-спектрометрического анализа. В 1977 г. опубликована статья О.П.Соборнова, в которой на основе гамма-спектрометрического анализа дано сопоставление ряда международных и отечественных стандартных образцов, в том числе приготовленных в Институте геохимии СО АН СССР [7].

В современной аналитической геохимии еще не выработано единых принципов аттестации стандартных образцов. Так, получив среднее из анализов ряда лабораторий, французские специалисты при аттестации не берут в расчет цифры, отличающиеся от среднего более, чем на величину одного стандартного отклонения, японские - на два, южноафриканские - на три [8]. Очевидно, при такой ситуации все стандартные образцы нельзя рассматривать как равноценные, тем более, что анализы, выполненные в разных лабораториях, нередко расходятся в 3-4 раза и более [10]. По мере накопления аналитических данных, аттестаты периодически уточняются, и стандартные образцы в совокупности используются для калибровки аналитических методик. Однако анализы, полученные методами, откалиброванными по стандартным образцам, сколь бы точны они ни были, считаются неприемлемыми для аттестации новых стандартов [9].

По-видимому, при аттестации стандартных образцов на радиоактивные элементы не все способы анализа дают в равной степени достоверные результаты; имея в виду возможность потерь элементов в химико-аналитических процедурах и зависимость аттестации новых стандартных образцов от способов анализа старых стандартов, следует отдавать предпочтение неdestructивным "первичным"

методам анализа, в которых в качестве эталонов используются химически чистые соли строго определенного стехиометрического состава. Этим требованиям, на наш взгляд, в принципе лучше всего удовлетворяют определение урана методом запаздывающих нейтронов и нейтронно-активационное определение тория — неструктурные методы анализа с "независимыми" эталонами — азотнокислыми солями урана и тория.

В таблицах 1, 2, 3 приведены результаты определения радиоактивных элементов в стандартных образцах Института геохимии СО АН СССР, полученные разными аналитическими методами в сопоставлении с данными О.П.Соборнова [7].

По совокупности данных, сведенных в табл. 1, можно заключить, что в траппе и габбро эссекитовом содержится меньше урана, чем ориентировочно указано в аттестате. Из приведенного ряда средних значений для траппа несколько выпадает цифра 0,53 г/т, полученная люминесцентным методом, что может быть связано с неполным выходом элемента в раствор, а также значение 1,2 г/т, выведенное как среднее из ряда рентгено-спектральных анализов при большой дисперсии — явно завышенное по причине высокого порога чувствительности метода.

Для флуоресцентного рентгено-спектрального определения урана и тория указывается порог чувствительности 1,5 г/т [5]. Однако в аналитической практике геологической экспедиции порог чувствительности, достигнутый при анализе урана на установке типа ФРА-4, еще выше — 2,5 г/т. Этого явно недостаточно для определения содержаний урана в магматических породах основного состава, а также в известняках и некоторых других типах осадочных пород. Очевидно, приведенные результаты рентгено-спектрального анализа нельзя рекомендовать для аттестации стандартного образца траппа на уран. Кроме того, в процедуре флуоресцентного рентгено-спектрального анализа на результаты определения урана оказывает влияние содержание других элементов, в том числе стронция, бария, циркония, иттрия. Эффект присутствия каждого из мешающих элементов и особенно всех в совокупности недостаточно изучен и в повседневной практике анализа горных пород, как правило, не учитывается. Так, содержание урана 8,9 г/т, определенное для габбро эссекитового по обычной процедуре рентгено-

Т а б л и ц а I

Результаты определения урана в стандартных образцах, г/т

Стандартный образец	Данные аттестата	Метод запаздывающих нейтронов, ТФ СНИИГТИМС	Гамма-спектрометрия, ИГИГ		Люминесцентный анализ, ИГИГ	Люминесцентный анализ, ГЭ	Рентгено-спектральный анализ, ГЭ	Данные О.П.Соборнова [7]	
			X	S				СО	СО+МСО
СТ-1А (трапп)	(1)	0,89	0,6	0,11 (среднее из 24 определений)	0,50	0,6	0,8	0,8±0,05	0,72
		0,79							
0,79									
0,82									
0,82									
Среднее:	0,82	0,6	0,53	0,7	1,2	0,80	0,72		
I ⁴ СГД-1А (габбро-эсоэкситовое)	(4)	2,4	2,5	0,28 (среднее из 20 определений)	1,65	1,8	11,0	2,5±0,1	2,2
		2,4							
2,4									
2,4									
1,60									
1,62									
1,60									
1,70									
1,87									
1,70									
1,95									
1,95									
1,82									
Среднее:	2,4	2,5	1,75	2,1	8,9	2,5	2,2		
СГ-1А (альбитизированный гранит)	63,0	67,1	77,3	3,3 (среднее из 27 определений)	-	-	68,0	64,9±0,3	58,2
		66,8							
66,3									
64,0									
69,6									
Среднее:	66,5	77,3	-	-	68,1	64,9	58,2		

Примечания: см. примечания к таблице 3

Т а б л и ц а 2

Результаты определения тория в стандартных образцах, г/т

Стандартный образец	Данные аттестата	Нейтронно-активационный анализ, ИГиГ		Гамма-спектрометрия, ИГиГ		Колориметрический анализ, ИГиГ	Рентгено-спектральный анализ, ГЭ	Данные О.П.Соборнова (?)	
		\bar{x}	S	\bar{x}	S			СО	СО+МСО
СТ-1А	(3)	1,64	0,14	1,5	0,19 (среднее из 24 определений)	2,5 2,3	2,0 3,9 4,2 2,6 2,2 6,1	2,6±0,1	2,7
	Среднее: 1,64			1,5		2,4	3,5	2,6	2,7
СГД-1А	9±1	8,86	0,24	7,8	0,62 (среднее из 20 определений)	9,0 9,5 9,5	10,4 11,0 11,2 10,0 10,5 8,8	8,6±0,2	8,9
	Среднее: 8,86			7,8		9,25	10,3	8,6	8,9
СГ-1А	120	138	6,0	134,6	4,26 (среднее из 27 определений)	-	129,5 126,1 127,0	140±1,0	145
	Среднее: 138			134,6		-	127,5	140	145

Примечания: см. примечания к таблице 3

Т а б л и ц а 3

Результаты гамма-спектрометрического определения калия в стандартных образцах

Стандартный образец	Данные аттестата	Гамма-спектрометрия		Данные О.П.Соборнова [7]	
		\bar{x}	s	СО	СО+МСО
СТ-1А	$0,577 \pm 0,012$	0,60 (среднее из 24 определений)	0,03	$0,58 \pm 0,01$	0,57
СГД-1А	$2,46 \pm 0,04$	2,68 (среднее из 20 определений)	0,10	$2,47 \pm 0,02$	2,44
СГ-1А	$3,44 \pm 0,05$	3,39 (среднее из 27 определений)	0,35	$3,42 \pm 0,02$	3,39

Примечания: ТФ СНИИГГИМС - Томский филиал СНИИГГИМС

ИГиГ - Институт геологии и геофизики СО АН СССР

ГЭ - геологическая экспедиция Мингео СССР

 \bar{x} - среднее арифметическое s - среднее квадратичное отклонение

СО - данные при калибровке по отечественным стандартам

СО + МСО - данные при калибровке по отечественным и международным стандартам.

спектрального анализа, резко отличается от значений, полученных другими методами; по-видимому, в данном случае завышение содержания урана связано с влиянием на результаты анализа повышенного содержания стронция - 0,23%.

При определении тория разногласия методов не столь резкие. Возможно, гамма-спектрометрическое определение тория в ИГиГ дает несколько заниженные цифры, как уже указывалось ранее [2]. Необходимо продолжить исследования, чтобы решить, можно ли отдать предпочтение нейтронно-активационному анализу как "первичному" методу определения тория, не связанному с калибровкой по стандартным образцам. Для альбитизированного гранита выделяется цифра 77,3 г/т урана, полученная гамма-спектрометрическим методом в ИГиГ - мы пока не можем объяснить причины этого несоответствия. Для тория в альбитизированном граните все методы дают несколько более высокие значения, чем указанные в аттестате. Что касается калия, то несколько неожиданным является отклонение результатов гамма-спектрометрического анализа габбро эссекситового от значений, указанных в аттестате. Поскольку в процессе анализа в качестве эталона используется красная кровяная соль, гамма-спектрометрический метод в этом случае является "первичным" и дает очень хорошее приближение к аттестату при анализе стандартов ГДР [2]. В альбитизированном граните, при высоких концентрациях урана и тория, очевидно, возрастает погрешность определения калия. Но завышение калия в габбро эссекситовом мы пока затрудняемся объяснить.

ЛИТЕРАТУРА

1. ВЕРТМАН Е.Г., МЕЩЕРЯКОВ Р.П., СТОЛБОВ Ю.М. Экспрессный неразрушающий метод определения кларковых содержаний урана и тория в геологических объектах по запаздывающим нейтронам. - В кн.: Ядерно-физические методы в геологии. Новосибирск, 1975, с. 54-63.

2. ГАВШИН В.М., БОБРОВ В.А., МАЛЯСОВА З.В. Определение радиоактивных элементов в стандартных образцах горных пород. - В кн.: Ядерно-геохимические методы. Новосибирск, 1976, с. 69-75.

3. ЖУРАВЛЕВ Р.С., ОСИПОВ Д.К., ГЛАДКИХ З.В. Распределение урана и тория в нефелиновых породах горы Горячей и вопросы их генезиса.- "Геохимия", 1965, № 6, с. 762-766.

4. МАЛЯСОВА З.В. Определение микроколичеств урана в породах и минералах.- В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. ч. П. Тезисы докладов Всес. совещ. в г. Новосибирске, Новосибирск, 1972, с. III.

5. ЛЕНИН С.С., СЕРИКОВ И.В., ТОПОРСКИЙ В.Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ радиоактивных элементов.- В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. Новосибирск, "Наука", 1975, с. 250-252.

6. ПАРХОМЕНКО В.С., ПОГРЕБНЯК В.Ф. Первичная обработка гамма-спектров с помощью ЭВМ.- В кн.: Ядерно-геохимические методы. Новосибирск, 1976, с. 76-85.

7. СОБОРНОВ О.П. Радиоэлементы в стандартных образцах горных пород.- "Геохимия", 1977, № II, с. I700-I710.

8. Abbey S. "Standard Samples": How "Standard" Are They? - "Geostandards newsletter", 1977, vol.1, №1, pp. 39-45.

9. Engels J.C., Ingamells C.O. Geostandards - A New Approach to their Production and Use. - "Geostandards newsletter", 1977, vol.1, №1, pp. 51-60.

10. Govindaraju K., de la Roche H. Rapport (1966-1976) sur des Eléments en Traces Dans Trois Roches Standards Géochimiques Du CRPG: Basalte BR et Granites GA et GH. -"Geostandards newsletter", 1977, vol.1, №1, pp. 67-95.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ЖЕЛЕЗА И МАГНИЯ ПО АКТИВАЦИИ БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ

Определение железа в пробах горных пород обычно ведется гамма-гамма, нейтронно-гамма- или рентгено-радиометрическими методами (ГГМ, НГМ, РРМ) [2-4]. Как сказано в монографии [4], в принципе, железо может определяться нейтронно-активационным методом (НА) с использованием ядерных реакций, идущих на железе-56 и марганце-55 соответственно на быстрых и тепловых нейтронах, причем раздельное определение этих элементов возможно при соотношении концентраций железо:марганец $\geq 100:1$.

Определение магния может проводиться методом НА с использованием нейтронных генераторов или ампульных нейтронных источников с большим выходом (10^8-10^9 нейтр/сек). Раздельное определение магния и натрия также может быть осуществлено с использованием реакций, идущих на магнии-24 и натрии-23 (табл. 1 и 2).

Пороги чувствительности на железо и магний по ГГМ, НГМ и РРМ составляют десятые доли процента. Нами исследована возможность нейтронно-активационного определения железа и магния в пробах горных пород с использованием ампульного плутоний-бериллиевого источника нейтронов с выходом около 10^7 нейтр/сек. Для этого на установке, описанной в работе [1], была проведена серия экспериментов с порошковыми пробами осадочно-метаморфических пород. Соотношение железа и марганца в этих породах составляло 30+90. В качестве эталонов применялись пробы с известными данными химического анализа (двукратного). При этом из десяти имеющихся проб было выбрано четыре, у которых сходимость химического анализа по всем определяемым нами элементам наиболее хорошая (табл. 3). При проведении экспериментов также использовались следующие химические реактивы: гидрат окиси железа, двуокись марганца, углекислый натрий, окиси магния, алюминия и кремния. Навески проб - эталонных и исследуемых - по возможности брались одинаковыми, по 330 г.

Как известно, для раздельного определения элементов, образующих при облучении быстрыми и тепловыми нейтронами один и тот

Т а б л и ц а I
Ядерные реакции, идущие на быстрых нейтронах,
для некоторых порообразующих элементов

Изотоп (рас- прост- ранен- ность, %)	Тип реакции	Порог реакции, E_p , МэВ	Сечение реакции, $\text{см}^2/\text{г}$	Период полу- распада, Т	Энергия гамма-излу- чения, МэВ, (выход, %)
^{24}Mg (78,6)	$^{24}\text{Mg}(n,p)^{24}\text{Na}$	4,92	$4,76 \cdot 10^{-3}$	15 час	1,368 (100) 2,75 (100)
^{27}Al (100)	$^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Mg}$	2,1	$1,5 \cdot 10^{-3}$	9,45 мин	0,843 (70) 1,015 (30)
^{27}Al (100)	$^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$	2,4	$2,8 \cdot 10^{-3}$	15 час	1,368 (100) 2,75 (100)
^{28}Si (92,97)	$^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$	3,9	$4,95 \cdot 10^{-3}$	2,3 мин	1,78 (100)
^{29}Si (4,68)	$^{29}\text{Si}(n,p)^{29}\text{Al}$	3,3	$2,8 \cdot 10^{-3}$	6,56 мин	1,28 (94) 2,43 (6)
^{56}Fe (91,68)	$^{56}\text{Fe}(n,p)^{56}\text{Mn}$	5,0	$2,0 \cdot 10^{-4}$	2,56 час	0,846 (98) 1,81 (25)

же изотоп, требуется двойное облучение пробы. Эти облучения проводились в различных блоках. Так, блок для облучения проб быстрыми нейтронами представляет собой полый цилиндр из листового винипласта диаметром и высотой по 25 см, в который устанавливаются шесть кадмиевых стаканов с пробами. Стаканы располагаются вокруг источника нейтронов, также помещенного в кадмиевый чехол. Цилиндр устанавливается в бак, заполненный водой, которая служит отражателем нейтронов и одновременно - защитой.

При облучении тепловыми нейтронами пробы помещаются в стаканы из оргстекла, и пространство между ними и источником нейтронов заполняется водой.

Временные режимы при облучении проб быстрыми нейтронами таковы: время облучения - $t_{\text{обл}} = 24$ час, время перерыва $t_{\text{пер.}} = 1$ час, время измерения наведенной активности - $t_{\text{изм}} = 9$ мин,

Т а б л и ц а 2

Некоторые параметры ядерных реакций (σ, T)
для основных пороодообразующих элементов

Изотоп (распро- странен- ность, %)	Сечение реакции, $\text{см}^2/\text{г}$	Период полурас- пада, T	Энергия гамма-излу- чения, МэВ (выход, %)
^{23}Na (100)	$1,42 \cdot 10^{-2}$	15 час	1,368 (100) 2,75 (100)
^{26}Mg (11,29)	$7,05 \cdot 10^{-5}$	9,45	0,843 (70) 1,015 (30)
^{27}Al (100)	$4,69 \cdot 10^{-3}$	2,3 мин	1,78 (100)
^{30}Si (3,05)	$6,73 \cdot 10^{-5}$	2,64 час	1,26 (0,07)
^{48}Ca (0,185)	$2,55 \cdot 10^{-5}$	8,75 мин	3,1 (90) 4,05 (10)
^{55}Mn (100)	$1,5 \cdot 10^{-1}$	2,56 час	0,846 (98) 1,81 (33,3) 2,1 (17,5)
^{63}Cu (69,04)	$4,05 \cdot 10^{-2}$	12,8 час	0,51 (38) 1,34 (0,5)
^{65}Cu (30,96)	$1,64 \cdot 10^{-2}$	5,1 мин	1,064 (9)

и $t_{\text{изм}} = 39$ мин; при облучении тепловыми нейтронами - $t_{\text{обл.}} = 15$ час, $t_{\text{пер}} = 1$ час, $t_{\text{изм}} = 9$ мин и $t_{\text{изм}} = 29$ мин. Перерыв в один час необходим для исключения влияния магния-27, образующегося из алюминия (см. табл. I) и мешающего идентифицировать фотопик марганца-56. 9-минутные замеры - регистрация наведенной активности в области фотопика марганца-56; 39- и 29- минутные - в области фотопика натрия-24. Измерение наведенной активности

Т а б л и ц а 3

Данные двойного химического анализа эталонных проб

№№ пп	№№ пробы	Na ₂ O		MgO		MnO		Fe	
		1	2	1	2	1	2	1	2
1	386	3,5	3,5	2,6	3,15	0,11	0,11	2,79	2,88
2	389	3,85	3,8	3,02	2,74	0,10	0,09	3,25	3,45
3	399	3,15	3,3	1,17	1,41	0,07	0,06	1,28	1,14
4	415	3,8	3,8	3,7	3,9	0,08	0,10	3,71	3,68

Примечание: пробы 386, 389, 399 – алевролит, проба 415 – алевропелит.

в области фотопика натрия-24 после облучения пробы быстрыми нейтронами начинается сразу же после проведения 9-минутных замеров, т.е. спустя два часа после окончания облучения. Перерыв между окончанием облучения и началом 29-минутных измерений после облучения проб тепловыми нейтронами составляет 5 часов.

Формула для расчета концентраций железа определяется путем решения системы из двух уравнений:

$$N_1 = P_{Fe} \cdot N_{Fe} + P_{MnO} \cdot N_{MnO} \quad (1)$$

$$N_2 = P_{Fe}^{Cd} \cdot N_{Fe}^{Cd} + P_{MnO}^{Cd} \cdot N_{MnO}^{Cd} \quad (2)$$

Здесь: N_1 – скорость счета от пробы, облученной тепловыми нейтронами, N_2 – то же быстрыми нейтронами, P_{Fe} P_{MnO} – концентрации железа и марганца, N_{Fe} N_{MnO} – скорости счета на 1% железа и окиси марганца после облучения тепловыми нейтронами, N_{Fe}^{Cd} и N_{MnO}^{Cd} – то же быстрыми нейтронами.

Формула имеет вид (без поправки на влияние алюминия):

$$P_{Fe} = \frac{N_2 - N_{MnO}^{Cd} \cdot N_1 / N_{MnO}}{N_{Fe}^{Cd} (1 - N_{Fe} / N_{MnO})} \quad (3)$$

Значения скоростей счета на 1% железа и окиси марганца определялись эмпирически по данным двойных измерений наведенной активности эталонных проб.

Как показали измерения, проведенные с химическими реактивами железа и алюминия, в области фотопика марганца-26 имеется комптоновский вклад от натрия-24, образующегося из алюминия по реакции (п, γ) (1% Al_2O_3 эквивалентен 0,24 % Fe), и его влияние необходимо учитывать при концентрациях алюминия более 1-2%. Тогда формула (3) с поправкой на влияние алюминия принимает вид:

$$P_{Fe} = \frac{N_2 - 0,01N_1}{700} - 0,24 \cdot P_{Al_2O_3}, \quad (4)$$

где $P_{Al_2O_3}$ - содержание алюминия в пробе.

Аналогично формуле (3) получается формула для расчета концентрации магния. При этом также необходимо учитывать влияние алюминия, образующего тот же изотоп - натрий-24. Установлено, что 1% Al_2O_3 эквивалентен 0,5 % MgO, и формула для расчета содержания магния после введения эмпирических коэффициентов, характеризующих скорости счета на 1% магния и натрия после облучения быстрыми или тепловыми нейтронами, представляется в следующем виде:

$$P_{MgO} = \frac{N_2 - 0,0025 \cdot N_1}{2000} - 0,5 \cdot P_{Al_2O_3}. \quad (5)$$

В табл. 4 приводится сравнение результатов нейтронно-активационного определения железа и магния в 23 пробах с данными химического или спектрального анализов. Как видно из таблицы, относительные расхождения имеют значения от первых процентов до нескольких десятков.

Средние арифметические относительные погрешности для железа - 32,8, для магния - 33,4%. Для всей совокупности проб абсолютные погрешности составляют соответственно 0,44 и 0,1%.

В этой же таблице приводятся данные НА на натрий и марганец. Сходимость результатов определения натрия нейтронно-активационным и пламенно-фотометрическим методами вполне удовлетворительная; марганца - хуже.

Таким образом, нейтронно-активационный метод может применяться для полуколичественного определения железа, магния и марганца с относительной погрешностью около 30%. При этом, как показали наши предыдущие работы по определению алюминия, кремния и натрия тем же методом [1], крупность зерен проб не играет

Т а б л и ц а 4

Сопоставление данных химического анализа и нейтронно-активационного определения железа, магния, марганца и натрия в пробах горных пород

№№ ПП	№ проб	Содержание Fe %, общ.				Содержание MgO, %				Содержание MnO, %		Содержание Na ₂ O, %	
		Хим. анализ	НА	ΔP	δ, %	Хим. анализ	НА	ΔP	δ, %	Хим. анализ	НА	Плам. Ф.-м.	НА
	I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
I	396	1,85	1,6	0,25	13,5	1,87	1,7	0,17	9,0	0,08	0,1	3,87	3,8
2	398	2,2	3,0	-0,8	36,3	3,1	2,3	0,8	25,8	0,06	0,11	4,15	4,1
3	402	2,08	3,7	-1,6	77,8	1,62	2,9	-1,28	79,0	0,11	0,11	3,8	3,7
4	410	1,62	1,6	-0,02	1,2	2,8	2,4	0,4	14,2	0,06	0,1	4,2	4,0
5	418	2,2	2,3	-0,1	4,5	2,42	2,0	0,42	17,3	0,1	0,11	4,1	4,1
6	684	4,73	5,7	-1,0	20,5	3,74	3,6	0,14	3,7	0,1	0,11	4,28	4,1
7	685	2,07	1,7	0,37	17,8	1,74	3,5	-1,76	101,1	0,21	0,1	3,44	3,4
8	695	2,44	3,4	-1,0	40,9	2,41	2,2	0,21	8,7	0,06	0,09	3,84	3,5
9	696	4,38	5,6	-1,22	27,8	3,65	4,3	-0,65	17,8	0,17	0,09	3,56	3,3
10	713	1,69	3,3	-1,6	95,2	1,16	1,9	-0,74	63,8	н.о.	0,07	3,13	3,1
11	718	3,22	3,3	-0,08	2,4	3,49	3,2	0,29	8,3	0,11	0,09	3,84	3,8
12	723	1,38	2,2	-0,82	59,4	1,0	0,6	0,4	40,0	0,16	0,09	3,27	3,4
13	788	2,07	4,2	-2,13	102,8	1,08	1,3	-0,12	11,1	0,13	0,12	4,41	4,2
14	182	3,64	5,6	-1,96	53,8	4,47	4,5	-0,03	6,7	0,18	0,12	-	3,7

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
15	185	3,04	4,2	-1,16	38,1	2,62	2,2	0,42	16,0	0,17	0,11	-	3,1
16	186	1,5	2,4	-0,9	60,0	4,46	4,4	0,06	13,4	0,19	0,13	-	3,4
17	189	3,29	3,5	-0,21	6,4	3,45	2,7	0,75	21,7	0,16	0,12	-	4,4
18	192	4,72	3,0	1,72	36,4	3,85	2,3	1,55	40,2	0,19	0,14	-	4,8
19	197	4,97	3,9	1,07	21,5	3,85	1,5	2,35	61,0	0,15	0,13	-	4,4
20	198	2,83	2,1	0,73	25,8	2,7	2,9	0,2	7,4	0,17	0,12	-	4,3
21	199	3,12	2,6	0,52	16,1	2,2	2,5	-0,3	13,6	0,15	0,12	-	4,4
22	203	2,73	3,3	-0,57	20,8	1,8	1,1	0,7	43,7	0,16	0,11	-	4,1
23	205	3,25	3,3	0,05	1,5	3,7	3,6	0,1	2,7	0,15	0,14	-	4,9
Среднее для со- вокуп- ности проб		2,77	3,21	0,44		2,65	2,55	0,1					

Примечание: 1. Расхождения: ΔP - абсолютные, δ - относительные; 2. По пробам 396-788 приведены средние (из двух) данные химического анализа, (для натрия - пламенно-фотометрического); по пробам 182-205 - данные спектрального анализа (для натрия данных нет).

роли, если их диаметр не превышает 6-8 мм. Можно также отметить, что определение железа и магния ведется в комплексе с полевым количественным определением основных породообразующих элементов - алюминия, кремния, натрия, фтора.

В среднем на одно элемент-определение требуется примерно 30 мин. Наличие нескольких самостоятельных блоков облучения с постоянно установленными источниками, а также двух-трех блоков регистрации может существенно снизить затраты времени. Как показали наши последние эксперименты, применение нейтронного источника на основе калифорния-252 с выходом $1,4 \cdot 10^7$ нейтр/сек дает возможность уменьшить время облучения по тепловым нейтронам до 2-3 час без существенного ухудшения статистики. Улучшение геометрии облучения по быстрым нейтронам также позволяет несколько снизить время облучения - до 12-15 час.

Основной путь повышения точности и чувствительности - применение детекторов с высоким энергетическим разрешением аналитических линий, имеющих даже небольшой относительный выход.

В заключение авторы выражают признательность Н.В. Арнаутову и Г.М. Гусеву за проведение химического и спектрального анализов.

ЛИТЕРАТУРА

1. ВАХТИН Б.С., ИВАНОВ В.С., КУЗНЕЦОВ Г.А. Нейтронно-активационная установка со сменными блоками облучения. - "Атомная энергия". 1977, Т. 43, вып. 4, с. 298-300.

2. ГАММА-методы в рудной геологии. Л., "Недра", 1976, 407с. - Авт.: Очкур А.П., Томский И.В., Яншевский и др.

3. РАЗВЕДОЧНАЯ ядерная геофизика. Справочник геофизика. М., "Недра", 296 с.

4. СИДИШОВ Е.М. Ядерная геофизика. Т. 2, Новосибирск, "Наука", 1973, 400 с.

В.А.Пономарчук, В.М.Цибульчик

НАЛОЖЕНИЕ ИМПУЛЬСОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНОМ
ИНСТРУМЕНТАЛЬНОМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОМ АНАЛИЗЕ
НА ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ ДЕТЕКТОРЕ

Судя по литературным данным, вопросу об ошибках, связанных с наложением импульсов, уделяется меньшее внимание, чем другим источникам ошибок. На наш взгляд, всегда имеются погрешности, обусловленные наложением импульсов, при работе методом ИНАА на полупроводниковом детекторе (ППД). Их величина зависит от применяемой аппаратуры, ее настройки, так и от активности и компонентного состава анализируемой пробы, а также времени "охлаждения" образца. Не учитывая этих факторов, можно прийти к результатам, подобным работе [10]. Авторы указанной работы с большой аккуратностью подошли к вопросу анализа аттестованных международных геохимических стандартов методом ИНАА, и тем не менее, почти все значения содержаний определяемых элементов получились заниженными относительно рекомендованных [7,8]. По нашему мнению, имеются весьма веские основания считать, что авторы указанной работы не учли погрешностей, связанных с наложением импульсов. Обычно, чтобы уменьшить подобные погрешности, аналитики устанавливают верхний предел загрузки спектрометрической установки, или для эталонировки используют стандарты с компонентным составом, близким к исследуемой пробе, либо в крайнем случае [9], используют подсветку, при помощи которой выравнивают "мертвые" времена, обусловленные импульсной загрузкой от пробы и эталона.

Кроме этих мер учета влияния матрицы, в работах [5,6] рекомендуется использовать генератор точной амплитуды, пик от которого фиксируется вместе со спектром пробы. Изменения площадей пиков от генератора, зафиксированные совместно с пробой и без пробы, соответствуют изменению площадей фотопиков из-за эффекта наложения. Однако сфера применимости этого метода ограничилась однокомпонентным анализом [5]. В данном случае сигналы, относящиеся к фотопику, подвергаются воздействию со стороны сигналов, относящихся к комптоновскому распределению этого же фотопика. В работе [12] предложена формула (которая использовалась для однокомпонентного анализа [11]) введения поправки на основе экспериментально определяемых параметров: временного разрешения системы, "живого" и обычного времени, однако при этом не учитывается зависимость эффекта наложения от энергетической области в спектре. В связи с этим поиск методов учета эффекта наложения в многокомпонентном ИНАА представляется важной задачей.

Общая физическая картина явления изложена в работе [4]. Здесь же мы остановимся лишь на отправных для наших дальнейших рассуждений моментах.

Рассмотрим механизм наложения импульсов применительно к многокомпонентному ИНАА на ППД. В гамма-спектрометрическом анализе на ППД обычно используется биполярная форма сигнала, вид которого представлен на рис. 1. Подобный сигнал формируется в спектрометрическом усилителе, содержащем дифференцирующие и интегрирующие цепочки. Сигналы, поступающие с такого усилителя в анализатор, статистически распределены во времени.

Введем обозначения: E_1 - сигнал от первого импульса с максимальной амплитудой E_1 , который должен записаться в памяти анализатора в канале K_1 ; E_2 - то же для второго импульса, K_2 - соответствующий ему канал; t_1 - длительность положительной части амплитуды первого импульса, t_2 - то же для второго импульса; Δt_1 - временной интервал восстановления нулевого потенциала после прохождения первого импульса, Δt_2 - то же для второго импульса; T_1 - время обработки анализатором первого импульса, T_2 - то же для второго импульса; t - интервал между поступлениями первого и второго импульсов.

Возможны следующие варианты:

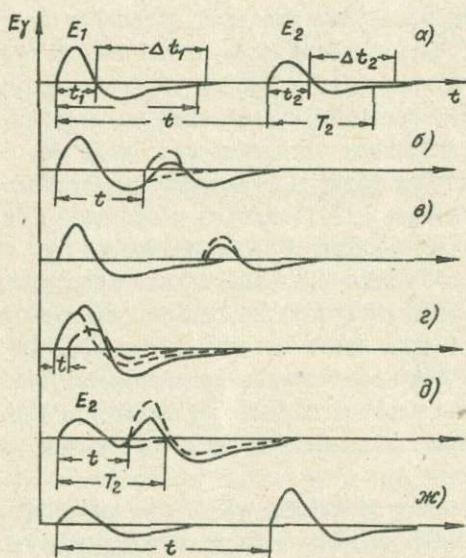


Рис. 1. Сигналы, поступающие на вход анализатора.

1. $t \gg T_1$, т.е. время поступления второго импульса намного больше времени обработки анализатором первого импульса. Оба импульса регистрируются в соответствующих их амплитудам каналах K_1 и K_2 (рис. 1а).
2. $t_1 + \Delta t > T_1 > t$. Зарегистрируется только первый импульс в канале K_1 (рис. 1б).
3. $t_1 + \Delta t > t > T_1$. Зарегистрируется первый импульс в канале K_1 , а второй в канале K_2 , т.е. адрес второго импульса будет искажен (рис. 1в).
4. $t_1 > t$ Происходит искажение первого импульса, и он запишется в канале $K_1 > K_2$, (рис. 1г).
5. $t = 0$. Полное наложение импульсов, регистрация импульса происходит в канале $K_1 + K_2$.

6. $t_2 + \Delta t_2 > T_2 > t$. Зарегистрируется только второй импульс в канале K_2 (рис. 1е).

7. $t > T_2$. Зарегистрируются оба импульса без искажений (рис. 1ж).

Вариант, когда $t_2 + \Delta t_2 > t > T_2$, приводит к искажению первого импульса, и он зафиксирован в канале $K_1 < K_2$. Из представленной схемы понятен двойственный характер искажения адреса импульсов. Это определяется знаком мгновенного остаточного потенциала от предыдущего импульса: в случае отрицательного — амплитуда последующего сигнала уменьшается, в случае положительного — увеличивается. Соотношение между долей импульсов с завышенной амплитудой и долей импульсов с заниженной амплитудой относительно некоторой фиксированной зависит от соотношения длительностей положительной и отрицательной частей импульсов. Более короткие длительности положительной и отрицательной части биполярного импульса приводят к меньшей вероятности наложения. К сожалению, возможности аналитика в выборе формы сигнала ограничены имеющейся аппаратурой. Кроме того, на сигнал накладывается условие: выбранная форма должна обеспечивать лучшее разрешение. Процедура определения разрешения общеизвестна, чего нельзя сказать о выявлении степени наложения. Наличие фактора наложения сказывается в возрастании разрешения по мере увеличения статистической загрузки аппаратуры. Разрешение, как правило, определяется по линиям 667 кэВ (цезий-137) или 1332 кэВ (кобальт-60). Предельную частоту поступления импульсов устанавливают в соответствии с выбранным интуитивно максимально допустимым увеличением разрешения для этих линий.

Из рис. I и пояснений к нему следует, что отрицательный остаточный потенциал, величина которого ограничена вполне определенными рамками для реального спектра, неодинаково искажает импульс с различной амплитудой: относительное искажение малых по амплитуде импульсов выше, чем импульсов с большой амплитудой. Для реальных спектров это означает, что отсутствие уширения фотопиков цезия-137 (667 кэВ) и кобальта-60 (1333 кэВ) вовсе не свидетельствует о том, что уширение пренебрежимо, например, для церия-141 (145 кэВ) или самария-153 (103 кэВ). На этот факт, судя по литературным данным [5,12], совершенно не обращается внимание.

Для исследования эффекта наложения авторы работ [6,5] предлагают использовать генератор точной амплитуды, сигнал от которого вводится во время набора спектра в предусилитель. Амплитуда устанавливается такой, чтобы пик от генератора находился на некотором расстоянии (в энергетических единицах) от самого жесткого фотопика спектра пробы. Искажение амплитудного спектра генератора ("развал" пика генератора) в случае добавления сигналов от активированной пробы характеризует степень влияния наложения импульсов. Однако и такой способ не дает объективной оценки для всего диапазона регистрируемого гамма-спектра. Спектр пробы, полученный при измерении совместно с сигналами генератора, отличается от спектра, измеренного без сигналов от генератора. Это отличие тем существеннее, чем выше амплитуда и частота генератора. Использованием невысокой частоты импульсов генератора (~ 100 Гц) достигается малое искажение спектров. Более того, искажение не отражается на результатах, полученных при сравнении спектров, измеренных при неизменной амплитуде и частоте генератора.

На рис. 2 представлен спектр образца активированного хильного кварца из золоторудного месторождения, регистрируемый одновременно с сигналом генератора. Экспозиция и геометрия измерения для двух спектров одинаковы, но нагрузка для спектра "А" составляла 9044,5 имп/сек, а для спектра "Б" - 1011,3 имп/сек. Вершина пика генератора, относящегося к спектру "Б" (граница обозначена стрелкой), в 3 раза выше вершины пика генератора, относящегося к спектру "А". Справа и слева вблизи пика генератора видны так называемые импульсы утечки из пика генератора, обусловленные наложением импульсов. Счет в каналах, расположенных в более высокоэнергетической части, обусловлен суммированием импульсов от генератора с импульсами, относящимися к активированной пробе. Для рис. 1 это соответствует позиции "Г". Импульсы, распределенные слева от пика генератора - ориентировочно до 2700 канала - обусловлены тем обстоятельством, что во время поступления импульса от генератора мгновенный остаточный потенциал от предыдущего импульса оказался отрицательный. Фактор наложения импульсов приводит к развалу как пика генератора, так и каждого фотопика в спектре. Для пика от генератора имеется воз-

возможность определить истинное число импульсов суммированием по большому числу каналов, причем сумма совпадает с величиной $F \cdot t$, где F — частота генератора, t — время экспозиции. Определить таким образом истинное число импульсов в фотопике при многокомпонентном анализе не представляется возможным. Этому мешает: а) сложная форма комптоновского распределения (если рассматривается большой участок спектра), б) соседние близко расположенные фотопики относительно исследуемого фотопика.

При однокомпонентном анализе, взяв ширину фотопика достаточно большой, можно учесть значительную долю искаженных по амплитуде импульсов. В работе [13] исследовалась зависимость величины фотопика от количества каналов, по которым обсчитывался фотопик. Рассматривался чистый фотопик золота-198 (4II, 8 кэВ) и этот же фотопик, расположенный на комптоновском распределении от фотопика кобальта-60. Авторами работы [13] установлено, что в обоих случаях для полного обора искаженных по амплитуде импульсов при подсчете площади фотопика достаточно ограничиться 100 каналами. При выборе одиннадцати каналов при подсчете площади фотопика потери за счет наложений импульсов при отсутствии подсветки кобальта-60 составляют 45 и 66% при введении такой подсветки. Калибровка анализатора соответствовала 0,5 кэВ на канал. Разрешение спектрометрического тракта составляло 4 кэВ по линии 1333 кэВ кобальта-60.

Для того, чтобы перейти от качественных оценок к количественным, введём меру потерь импульсов пика генератора. Учтем, что исходные сигналы генератора имеют разброс по амплитуде. В связи с этим ширина пика генератора составляет одиннадцать каналов. Общий счет импульсов в этих одиннадцати каналах с максимумом пика в середине обозначим S_1 . Число искаженных импульсов, расположенных слева от пика генератора, обозначим S_2 , а справа — S_3 . Полное количество импульсов генератора определится выражением $S_g = S_1 + S_2 + S_3 = F \cdot t$. В качестве меры искажения для импульсов генератора с пониженной амплитудой примем отношение $S_2 \cdot 100\% / S_g$, а для импульсов генератора, оказавшихся в высокоэнергетической части — $S_3 \cdot 100\% / S_g$. Изменяя общую активность пробы, а также компонентный состав, по величинам $S_2 \cdot 100\% / S_g$, $S_3 \cdot 100\% / S_g$ можно судить об относительной степени влияния

эффекта наложения. Необходимо подчеркнуть условный характер этих определений. Связь между утечкой импульсов из фотопика и утечкой импульсов из пика генератора устанавливается следующим соотношением:

$$\Delta S_{\Sigma} \cdot 100\% / S_g = a(E_k) \cdot (S_2 + S_3) 100\% / S_g, \quad (I)$$

где ΔS_{Σ} — общие потери импульсов фотопика, имеющего энергию E_k и находящегося в канале k , S_k — истинное число импульсов в фотопике, $a(E_k)$ коэффициент, зависящий от местонахождения фотопика, выбора его границ и общего спектрального состава.

К сожалению, для того чтобы выяснить характер зависимости потерь в пике от номера канала, одного генератора и активированной пробы недостаточно, так как из-за соседних фотопиков и комптоновского распределения точный учет импульсов утечки из пика генератора невозможен. Выяснить характер изменения пика генератора в зависимости от номера канала помогает установка, блок-схема которой представлена на рис. 3. Блоки 1, 3, 4 представляют собой электронную часть обычного спектрометрического тракта, обрабатывающего сигналы ППД. Блоки 6-9 необходимы для того, чтобы сформировать статистически распределенные импульсы, по форме не отличающиеся от импульсов детектора с минимальным разбросом по амплитуде. В дальнейшем комплексе блоков 6-9 назовем шумовым генератором (Ш.Г.), а блок 2 — опорным генератором (О.Г.). Из ранее отмеченного следует, что процессы, происходящие с импульсами в спектрометрическом тракте (блоки 1, 3, 4), остаются прежними при замене германий-литиевого детектора шумовым генератором. Меняя амплитуды О.Г. и Ш.Г. друг относительно друга, проследим за утечкой импульсов О.Г. в зависимости от местоположения пика Ш.Г. При этом, если отождествлять сигнал опорного генератора с исследуемым фотопиком в спектре пробы, а под сигналом шумового генератора подразумевать какой-либо другой фотопик спектра, то получим качественную картину процессов, происходящих в области исследуемого фотопика. На рис. 5б изображен пик опорного генератора в том случае, когда шумовой генератор отключен. Следует обратить внимание, что масштаб оси счета в канале такой же, как у остальных рисунков, а масштаб оси каналов увеличен в 2 раза. На рис. 4 — позиции а, б, в — представлены

спектры шумового и опорного генераторов. Пик опорного генератора расположен в 106 канале (калибровка 1 кэВ/канал), вершина пика шумового генератора последовательно перемещается с 1824 канала (рис. 4а) в 859 канал (рис. 4б) и далее в 206 канал (рис. 4в). Время набора для этих спектров одинаково. В таблице I в соответствии с этими рисунками показаны величины потерь в пике опорного генератора. В соответствии с рис. I и пояснениями к нему, максимальные потери счета (33%) наблюдаются тогда, когда амплитуда шумового генератора максимальна. На рис. 4 г, д, е представлены спектры шумового и опорного генератора, причем пик опорного генератора зафиксирован в 234 канале. Следует заметить, что общий характер искажений остается прежним, т.е. чем больше амплитуда Ш.Г., тем больше степень искажения О.Г. Из сопоставления упомянутых спектров (рис. 4) можно предположить, что степень искажения уменьшается по мере роста амплитуды опорного генератора. Проведенные прямые эксперименты подтвердили этот факт (таблица I, рис. 4-а). В других экспериментах амплитуда шумового генератора оставалась постоянной, а амплитуда сигнала опорного генератора изменялась в широком диапазоне. Анализ данных таблицы показывает, что при такой расстановке амплитуд генераторов искажения пиков опорного генератора незначительны в случае малой величины амплитуды сигнала шумового генератора. Взаимосоотношение между низкоэнергетической и высокоэнергетической долями искаженных импульсов в зависимости от расположения генераторов разное, но общий вывод, который вытекает из описанной ранее физической модели (рис. 4, 5, 6, табл. I), следующий: если номер канала сигнала шумового генератора (К.Ш.Г.) больше номера канала сигнала опорного генератора (К.О.Г.), потери обусловлены только утечкой импульсов в низко-

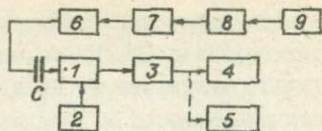


Рис.3. Блок-схема установки. 1-предусилитель (Р С-74I, или БУС 2-0I-I), 2-генератор точных амплитуд (МГО-4I), 3-формирующий усилитель (МАР-4I, или БУС 2-47), 4-анализатор " " - 4000, 5-осциллограф СИ-I7, 6-формирующая ячейка, 7-генератор Г5-3Б, 8-спектрометрическая установка СЭС 2-03, 9- e()-детектор.

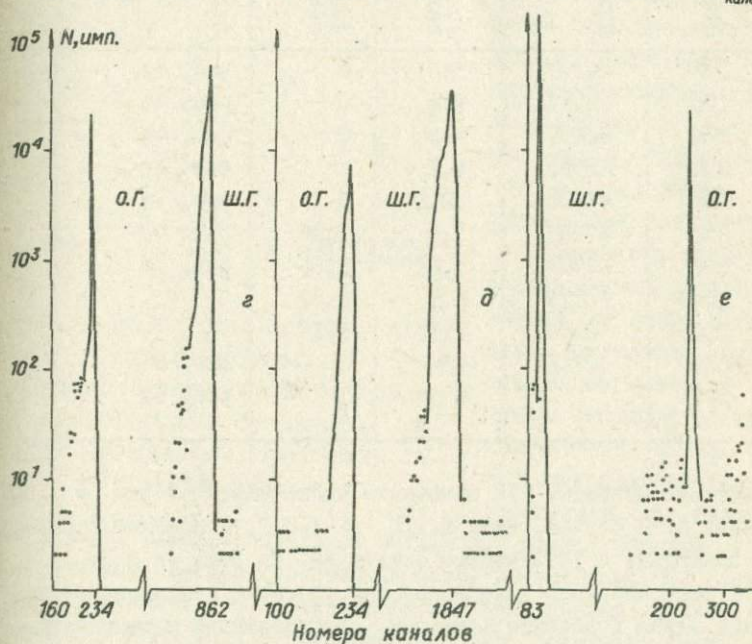
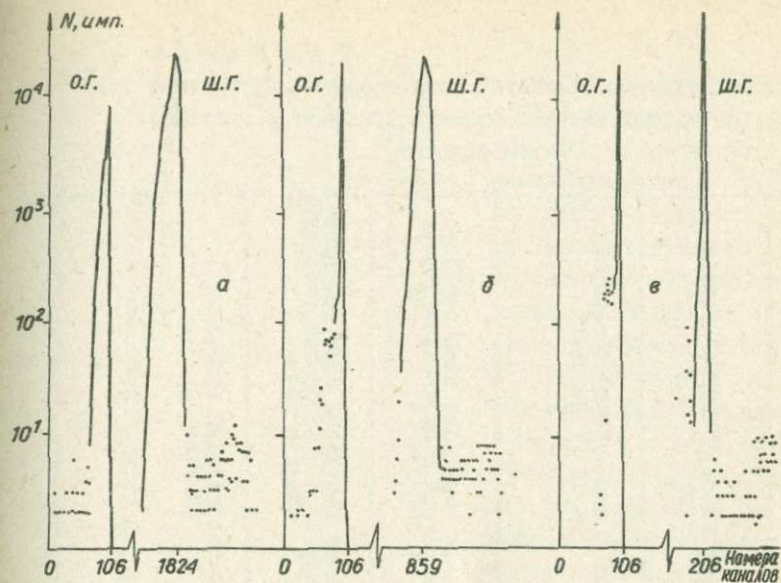


Рис. 4. Относительное изменение амплитудного спектра опорного генератора в зависимости от местоположения шумового генератора.

Т а б л и ц а I

Зависимость "развала" пика опорного генератора
от взаимного расположения шумового и опорного
генераторов

Номер канала генератора шума	Номер канала опорного генератора	Счет в пике опорного генератора по II каналам	Утечки импульсов пика опорного генератора в низкочастотную область (%)	Утечки импульсов пика опорного генератора в высокочастотную область (%)	Соответствующий график на рисунке
1824	I06	46279	33	0	рис. 4а
859	I06	66357	4,6	0	рис. 4б
206	I06	66454	4,3	0	рис. 4в
862	234	66558	4,2	0	рис. 4г
1847	234	48390	30,2	0	рис. 4д
71	234	67682	3,5	1,08	рис. 4е
83	500	67931	3,22	1,05	рис. 5а
83	I009	68279	2,9	1,07	
83	2026	68588	2,7	1,16	
2528	236	37721	46	0	рис. 6
	I45		0	0	рис. 5б

энергетическую область. Это положение иллюстрируется рис. 4 а, б, в, д, е, рис. 6. В случае, если $K.Ш.Г. < K.О.Г.$ - появляются импульсы, связанные с увеличением амплитуды. На рис. 4е и 5а справа от пика опорного генератора присутствуют импульсы; более того, даже виден дополнительный пик, обусловленный суммированием максимумов амплитуд шумового и опорного генератора.

Резюмируя вышесказанное, приходим к заключению, что для одного и того же реального спектра следует ожидать: 1) влияние явления наложения больше сказывается для низкоэнергетических фотопиков по сравнению с высокоэнергетическими; 2) количество искаженных импульсов с пониженной амплитудой определяется общим количеством импульсов, но влияние на них высокоэнергетических импульсов сказывается более существенно, чем низкоэнергетических; 3) количество выбывших из фотопиков импульсов с повышенной амплитудой при всех прочих равных условиях определяется общим количеством импульсов.

Ранее уже упоминалось о зависимости явления наложения от формы сигналов. Далее на основе экспериментальных факторов попытаемся разобраться во взаимоотношении формы сигнала, получающегося при этом разрешении, и наложением

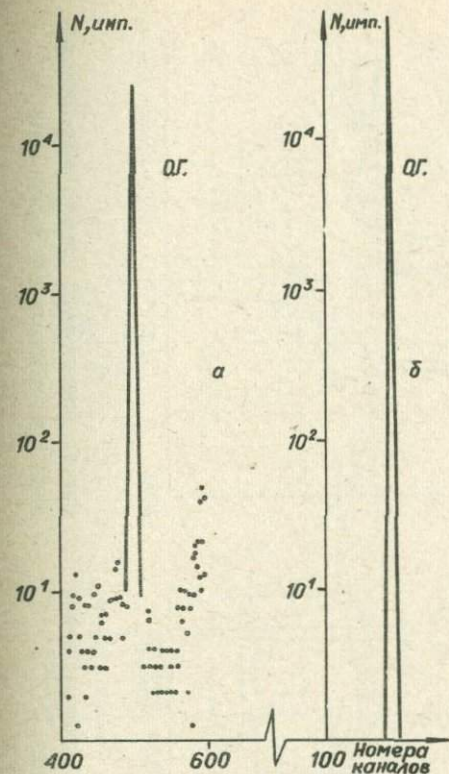


Рис. 5. Амплитудные спектры опорного генератора.

а) вершина пика шумового генератора находится в 83 канале, б) импульсы шумового генератора отсутствуют.

импульсов. Экспериментальной установкой служил обычный спектрометрический тракт с германий-литиевым детектором. На детектор устанавливалась облученная проба жильного кварца (рис. 2) с продолжительностью "охлаждения" 12 дней. Загрузка тракта при этом составляла 1300 имп./сек. Для каждого вновь сформированно-

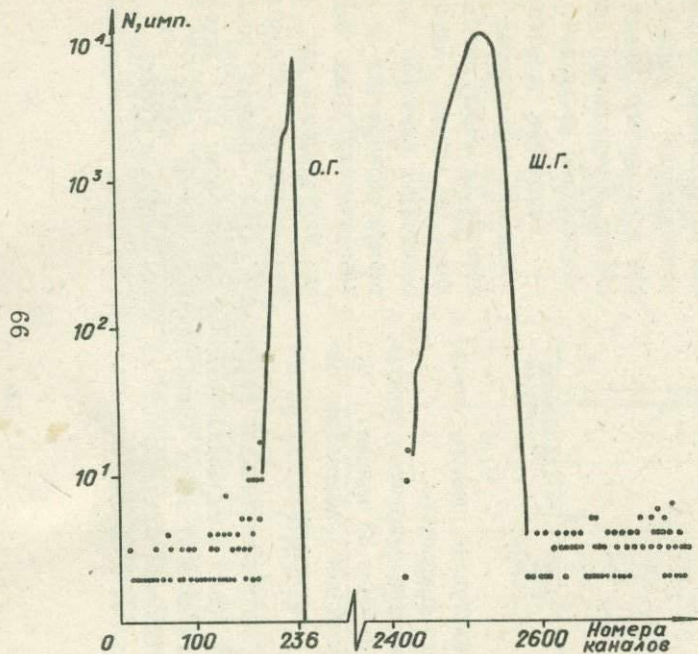


Рис.6. Амплитудный спектр опорного генератора в случае, когда шумовой генератор расположен в высокоэнергетической части.

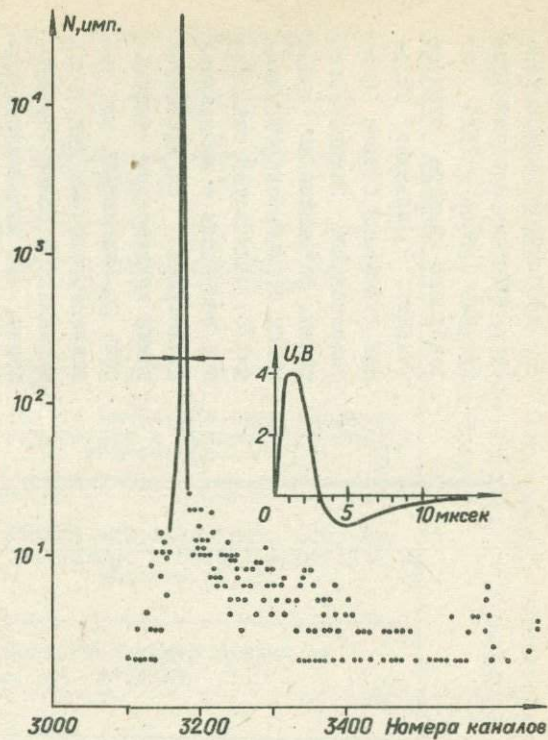


Рис.7. Амплитудный спектр пика генератора при оптимальной форме сигнала.

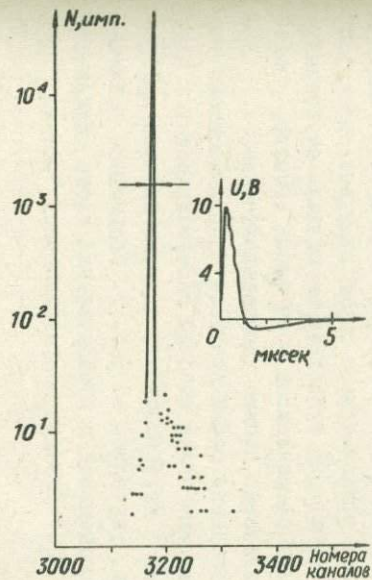


Рис.8. Амплитудный спектр пика генератора при укороченной форме сигнала.

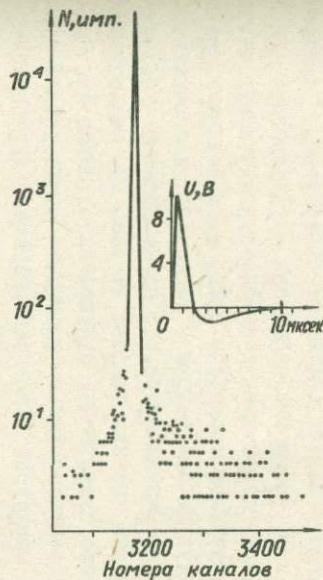


Рис.9. Амплитудный спектр пика генератора при указанной здесь форме импульса.

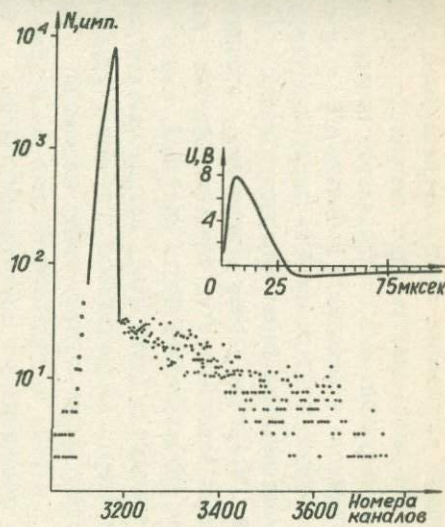


Рис.10. Амплитудный спектр пика генератора и соответствующая форма сигнала.

го импульса определялось разрешение спектрометрического тракта. На рисунках 7-12 представлены спектры пика генератора, а также соответствующая форма импульса. Для всех спектров номера каналов вершины пика генератора и фотопиков кобальта-60, а также время измерения, одинаковы. Спектры проб не воспроизводятся. На рис. 7 представлена оптимальная форма импульса с точки зрения разрешения - 3,5 кэВ. Стрелками у пика генератора обозначена высота, соответствующая основанию в II каналов. Попытка уменьшить длительности как положительной части импульса, так и отрицательной (рис. 8), приводит к форме пика, весьма близкой к форме пика чистого генератора, но разрешение при этом ухудшается до 12 кэВ. Промежуточная форма сигнала между сигналами, представленными на рис. 7 и рис. 8, показана на рис. 9. В этом случае число импульсов, оказавшихся в низкоэнергетической части амплитудного пика генератора, больше соответствующих чисел импульсов для амплитудных спектров пиков от генератора, которые показаны на рис. 7 и 8. Остальные параметры - разрешение (6,5 кэВ) и число импульсов, перешедших в высокоэнергетическую часть - находятся в промежуточном состоянии между аналогичными параметрами, которые получены при работе с сигналами, изображенными на рис. 7 и 8. Сформированный импульс с более длинной положительной и отрицательной частями показан на рис. 10. Амплитудный спектр пика генератора существенно отличается от пиков на предыдущих рисунках. В соответствии с изложенной ранее точкой зрения возросло число импульсов в низкоэнергетической и высокоэнергетической частях за счет импульсов, которые должны быть в центре пика. Разрешение для такой формы импульса составляет 10 кэВ. Из всех вариантов наиболее примечательна форма импульса, представленная на рис. 11. Несмотря на существенное отличие от предыдущих сигналов, и, пожалуй, самое важное - от формы сигнала, показанной на рис. 7, разрешение весьма удовлетворительное - 3,8 кэВ. Но применение указанной формы импульса в практической работе приведет к неизмеримо более высоким систематическим погрешностям по сравнению с погрешностями, которые имеются при работе с формой сигнала, указанной на рис. 7. Дальнейшее увеличение длительности положительной и отрицательной части импульса, как показано на рис. 12, приводит к существенному "развалу" пи-

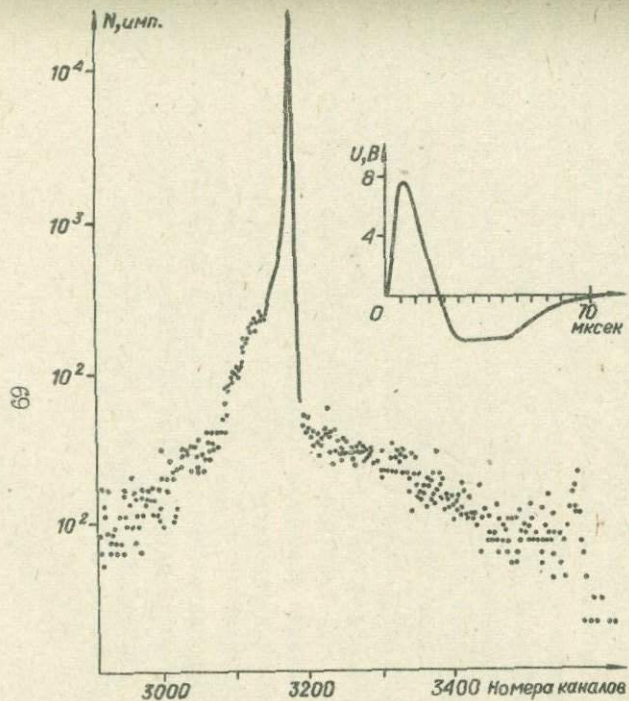


Рис. 11. Амплитудный спектр пика генератора при соответствующей форме импульса.

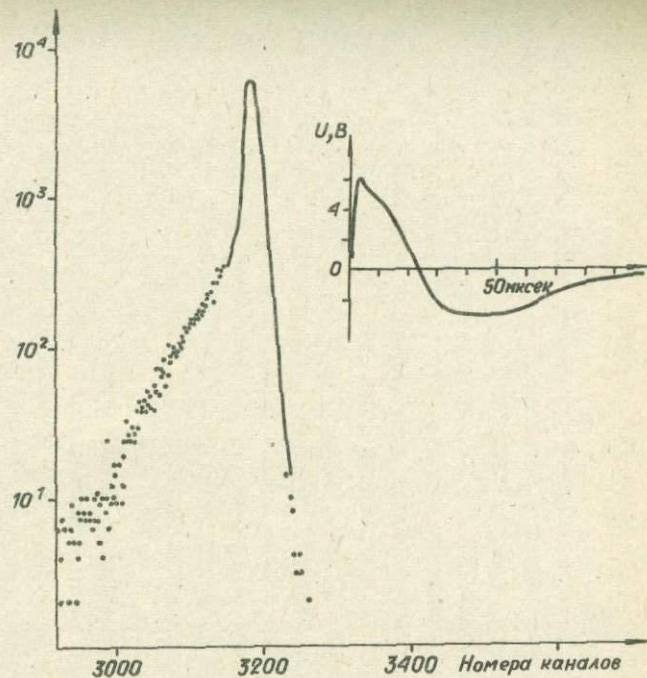


Рис. 12. Амплитудный спектр пика генератора и соответствующая ему форма сигнала.

ка генератора, хотя разрешение системы удовлетворительное и составляет 6,1 кэВ.

Наряду с исследованием указанного спектрометрического тракта проводились работы с установкой, состоящей из германий-литиевого детектора, предусилителя БУС 2 - ОI-I, блока спектрометрического усиления БУС 2 - 47, анализатора "Didac" - 4000, генератора точных амплитуд. Отметим, что принципиального отличия между двумя спектрометрическими установками по отношению к эффекту наложения нет, за исключением того, что "развал" пика генератора для установки СЭС 2-03 более существенен. Для полноты картины следовало бы привести такую же серию спектров при последовательном уменьшении номера канала пика генератора, но, как уже указывалось, точной оценке мешает комptonовское распределение от фотопиков. Тем не менее, общая тенденция поведения пика генератора, исходя из физических соображений, следующая: по мере приближения пика генератора к началу спектра при данной форме сигнала число импульсов, вышедших из пика генератора и оказавшихся в низкоэнергетичной части, возрастает, а оказавшихся в высокоэнергетичной части - постоянно. Это проверялось на спектрах геологической пробы. Методика проверки заключалась в следующем: проба золоторудного кварца (рис. 2) промерялась неоднократно совместно с генератором в течение длительного времени по мере уменьшения активности золота в пробе. Загрузка анализатора на 22 день "охлаждения" составляла 830 имп/сек. Вообще говоря, действие эффекта наложения проявляется и при таких низких скоростях счета, но оно менее существенно для спектра этой пробы с меньшим временем "охлаждения". Условно примем замер на 22 день "охлаждения" истинным относительно ранее замеренных спектров. По этому последнему спектру разметим границы фотопиков и фона к ним, которые сохраняются при обсчете всех спектров. Сравнивая одинаковые фотопики в спектрах с различными временами "охлаждения", попытаемся выяснить динамику явления наложения. Обозначим величины фотопиков на 22 день "охлаждения" - S_{22} , а на любой другой день охлаждения S_1 ($1 < 22$). При постоянных геометрических и временных условиях количественной мерой потерь в фотопике является величина

$$\Delta S \cdot 100\% / S = (S_1 \cdot e - S_{22}) \cdot 100\% / S_{22}, \quad (2)$$

где e - множитель, учитывающий распад изотопа, соответствующий

данному фотопику. На рис. 13 представлены графики потерь счёта для некоторых фотопиков пробы, а также в пике генератора в зависимости от времени "охлаждения". На основе результатов, полученных в работах [6,5], следовало бы сделать заключение, что все кривые потерь не должны отличаться от кривой потерь в пике от генератора. Однако мы получили приблизительное совпадение только для фотопиков некоторых элементов. Для низкоэнергетических фотопиков имеется существенное отличие от кривой, относящейся к пику генератора. Подчеркнем, что на графике приведены кривые для элементов с периодом полураспада более 8 дней. Выяснение точных концентраций этих элементов возможно после длительного "охлаждения". Однако для короткоживущих изотопов (для наших условий это лантан-140, самарий-153, нептуний-239, калий-42, натрий-24, золото-198 и т.д.) такая возможность предоставляется только в том случае, если при одинаковых временах охлаждения и геометрии измерения потери в фотопиках пробы и эталона имеют одинаковую величину. Это указывает на необходимость равенства общего компонентного состава пробы и эталона (стандарта), что далеко не всегда возможно.

В практике многокомпонентного ИНАА большое распространение получил компараторный способ определения концентраций, поэтому учет эффекта наложения импульсов для этого способа представляется исключительно важной задачей.

Вернемся вновь к спектрометрическому тракту, показанному на рис. 3. Предположим, что сигналы от каждого генератора имеют точную амплитуду и по времени распределены статистически. Самосовпадением сигналов от генератора пренебрегаем. Допустим, что амплитуда одного сигнала из генератора соответствует каналу m , другого n , а интенсивности счёта I_m, I_n - в случае влияния наложения импульсов, I'_m, I'_n - когда наложения сигналов отсутствуют. Связь между I'_n и I_n следующая:

$$I'_n = I_n + j_n, \quad (3)$$

где $j_n \cdot t$ - число выбывших из канала импульсов из-за действия процессов наложения за время набора спектра t . В первом приближении скорость счёта двойных совпадений определяется в соответствии с формулой $\Delta I = (t_n + t_m) I'_n \cdot I'_m$, где t_n, t_m - длительности импульсов [2,1]. Однако при выводе этой формулы сделано

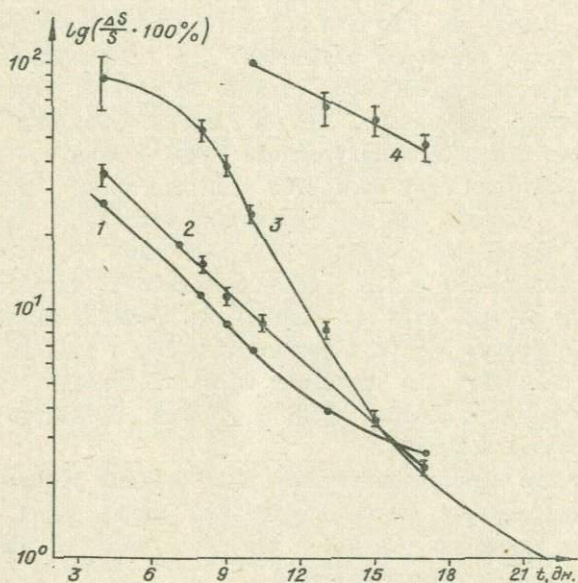


Рис. 13. Потери счета фотопика в зависимости от времени охлаждения.

1 - кривая, относящаяся к генератору, а также к фотопику 1384,2 кэВ ^{110m}Ag , 2 - кривая, относящаяся к фотопикам 657,7 кэВ, ^{110m}Ag , 1099,2 кэВ ^{59}Fe , 1173 кэВ ^{60}Co , 3 - кривая, относящаяся к фотопику 264 кэВ ^{75}Se , 4 - кривая, относящаяся к фотопику 364,5 кэВ ^{131}I .

допущение, что форма импульса прямоугольная. В нашем случае с учетом амплитуд и фаз сигналов формула выглядит следующим образом:

$$\Delta I_{(m-1),n} = R_{m,n}^{(m-1)} \cdot I_m' \cdot I_n' \quad (4)$$

Величина $I_{(m-1),n}$ показывает, какое количество импульсов в единицу времени окажется в канале $(m-1)$ вместо канала m из-за наложений с импульсами, поступающими в канал n . Значение $R_{m,n}^{(m-1)}$ представляет собой вероятность этих событий. Величина $R_{m,n}^{(m-1)}$ представляет собой трехмерный тензор. Максимальные значения m и n совпадают с максимальным числом используемых каналов в анализаторе, в то время как $(m-1)$, судя по рис. 4,5, гораздо меньше максимального числа каналов анализатора. Укажем на некоторые свойства тензора: во-первых, $R_{m,n}^{(n-1)} \neq R_{n,m}^{(n-1)}$; во-вторых, $R_{m,m}^{(m-1)}$ характеризует самосовпадения, и, наконец, в третьих, тензор целиком и полностью определяется спектрометрическим трактом. Изменение любого компонента этого тракта влечет за собой изменение числовых значений тензора. Постоянство при определенной настройке величины $R_{m,n}^{(m-1)}$ открывает возможность экспериментального определения всех его значений с помощью двух генераторов точной амплитуды. В этом случае, используя формулы (3) и (4), можно восстановить истинный спектр - т.е. очистить спектр от эффекта наложения.

Рассмотрим реальный спектр многоэлементной пробы как состоящий из числовых данных в отдельных каналах, причем эти данные претерпели изменение из-за наложения сигналов. Предположим, что максимум исследуемого фотопика находится в канале m . Основание фотопика ограничим каналами от $m-1$ до $m+1$. Другие каналы спектра обозначим индексом n . Интенсивность импульсов, выбывающих из канала m , получим, воспользовавшись (3) и (4), суммированием по i, n :

$$\begin{aligned}
 J_m &= \sum_i \sum_n R_{m,n}^{(m-1)} \cdot I_m^* \cdot I_n^* = \sum_i \sum_n R_{m,n}^{(m-1)} \cdot (I_m + J_m) \cdot (I_n + J_n) = (5) \\
 &= (I_m + J_m) \cdot \left(\sum_i \sum_n R_{m,n}^{(m-1)} \cdot I_n \right).
 \end{aligned}$$

Последнее выражение формулы (3) учитывает то, что вышедшие под действием эффекта наложения импульсы из канала n распределяются вблизи в большую, так и в меньшую сторону. Если учесть, что $R_{n,m}^C \approx R_{n,m}^C$ для соседних n' и n , то при замене $I_n + J_n$ на I_n под знаком суммирования погрешность пренебрежимо мала, так как выбывшие из одних каналов импульсы все равно участвуют в сумми-

ровании, но в других каналах. Воспользовавшись (3), перейдем от интенсивностей к числу импульсов в канале. Умножая равенство (5) на t - время экспозиции, получим:

$$\Delta N_m = (N_m + \Delta N_m) \cdot \left(\sum_i \sum_n R_{m,n}^{(m-1)} \cdot N_n \right) / t; \quad (6)$$

где N_m - содержание канала m , ΔN_m - потери, обусловленные наложением сигналов. Преобразуем формулу (6) в следующее выражение:

$$\frac{\Delta N_m}{N_m} = \frac{\sum_i \sum_n R_{m,n}^{(m-1)} \cdot N_n}{t \left(1 - \sum_i \sum_n R_{m,n}^{(m-1)} \cdot N_n / t \right)} = B(m). \quad (7)$$

Истинный счет в канале m с учетом (7) и (1) должен быть

$$N_m^* = N_m + \Delta N_m = N_m \cdot (1 + B(m)). \quad (8)$$

Определим $B(m)$ с помощью следующей процедуры. Подберем эталон элемента с энергией E_m , максимум фотопика которого находится в канале m . В пробе аналогичный элемент присутствует. Произведем три измерения при одинаковых геометрических и временных условиях: пробы, пробы вместе с эталоном, эталона. Тогда при измерении пробы вместе с эталоном из формулы (3) получаем:

$$\frac{j_m}{I_m} = \frac{j_m + j_m^e}{I_n + I_n^e} = \frac{\sum_i \sum_n R_{m,n}^{(m-1)} \cdot I_m}{1 - \sum_i \sum_n R_{m,n}^{(m-1)} \cdot I_m} \cdot (9)$$

Знак e относится к эталону, знак тильды (\sim) относится к символам, относящимся к совместным измерениям пробы и эталона. Активность эталона необходимо ограничить так, чтобы интенсивность счета от него по крайней мере на порядок была ниже интенсивности многоэлементной пробы.

Относительно эталона можно заметить следующее: вообще говоря, комптоновские импульсы могут служить причиной наложения, так что на самом деле счет в фотопике окажется ниже, чем в случае отсутствия эффекта наложения. Но даже если этот эффект имеется, то влияние его одинаково как в эталоне, так и на этот же элемент в анализируемой пробе, в связи с чем сама по себе активность эталона может быть достаточно высокой. (разумеется, что постоянство спектрометрического тракта гарантировано). С учетом

сделанных замечаний и того, что определяющей является активность пробы по сравнению с эталоном, равенство (9) перейдет в следующую:

$$\frac{j_m}{\tilde{I}_m} = \frac{\sum_i \sum_n R_{m,n}^{(m-1)} \cdot I_n}{1 - \sum_i \sum_n R_{m,n}^{(m-1)} \cdot I_n} = B(m). \quad (10)$$

Из формулы (10) с помощью простых выкладок, с учетом $j_m = B(m) \cdot I_m$, получим:

$$\frac{j_m^e}{I_m^e} = B(m); \quad I_m'^e = I_m^e + j_m^e, \quad (11)$$

т.е. на интенсивность счета эталона в канале m влияние эффекта наложения от пробы такое же, как и на соответствующий фотопик в пробе. Подставляя в выражение $\tilde{I}_m = I_m + I_m^e$ формулу (11), выведем соотношение:

$$(\tilde{I}_m - I_m) / I_m'^e = 1 / (1 + B(m)) = 1 - K(m). \quad (12)$$

Если во всех трех замерах суммирование по каналам при определении фотопика производится любым, но одинаковым образом, то получим такое же равенство для фотопиков:

$$(\tilde{S}_m - S_m) / S_m'^e = 1 / (1 + B(m)) = 1 - K(m), \quad (13)$$

где $\tilde{S}_m, S_m, S_m'^e$ - величины фотопиков для замеров соответственно пробы вместе с эталоном, пробы, отдельно эталона. Известно [3], что метод сравнения с эталоном является наиболее точным в активационном анализе. Формула для обсчета следующая (поправки на распад, геометрию и т.д. учтены):

$$C_x = C_e \cdot S_x' / S_e', \quad (14)$$

где C_x, C_e - концентрация элемента соответственно в пробе и эталоне. В повседневной практике влияние эффекта наложения не учитывается, что выражается в применении вместо истинных фотопиков S_x', S_e' , фотопиков S_x и S_e . Подставляя в (4) тождество $S_x' = S_x + S_x^e = S_x(1 + B(m))$, а также формулу (13), получим концентрацию элемента в пробе, но с поправкой на эффект наложения:

$$C_x = C_e \cdot S_x / (S_x - S_x^e) = S_x / S_e. \quad (15)$$

Единственное отличие данной формулы от (I4) состоит в том, что активность эталона определяется не сама по себе отдельно, а вместе с исследуемой пробой. Заметим, что вместо изотопа можно использовать и генератор точной амплитуды, пик которого устанавливается в исследуемом участке спектра, но при этом неизбежны погрешности, связанные с неадекватностью выбора каналов суммирования пика генератора и фотопика. Вопрос о выборе каналов суммирования, как уже указывалось, является принципиальным. Это объясняется следующим. Ограниченная выбранными каналами величина счета определяется равенством:

$$S_{n+f} = S_n' - \Delta S + S_f = S_n + S_f, \quad (I6)$$

где S_n, S_n' - счет в фотопике при влиянии эффекта наложения и без него, S_f - счет фона под фотопиком, ΔS - часть импульсов фотопика, оказавшихся за пределами выбранных каналов. Если предположить отсутствие интерферирующих фотопиков, то фон в области фотопика состоит из трех компонент: а) импульсов, относящихся к комптоновскому распределению; б) импульсов, вышедших из соседних каналов (фотопика) под воздействием эффекта наложения; в) по этой же (б) причине образовавшиеся импульсы из определяемого фотопика. Первые две компоненты (обозначим их S_f), как правило, мало меняются в области рассматриваемого фотопика, в то время как третья компонента ΔS зависит от выбора каналов при обсчете фотопика и фона. Величину фотопика определим с помощью (I6):

$$S_n = S_{n+f} - (S_f + \Delta S) = S_n' - 2\Delta S. \quad (I7)$$

Видно, что искаженные импульсы вносят двойную ошибку: во-первых, когда не учитываются при счете пика совместно с фоном и, во-вторых, когда вычитываются из S_{n+f} . При проведении массового анализа на тантал, гафний, цирконий в геологических образцах авторами уделялось значительное внимание влиянию эффекта наложения. Обобщая накопленный опыт, приходим к следующему выводу: систематическое отклонение в величине фотопиков возрастает по мере повышения концентрации таких элементов, как скандий, железо, кобальт, европий. Величина отклонения составляет до 10-15% для линии 1221,4 кэВ + 1231 кэВ (тантал-182), до 20% для линии 756,7 кэВ (цирконий-95), до 25% для линии 482,2 кэВ (гафний-181),

до 35% для линии 133,1 кэВ + 136,2 кэВ + 136,9 кэВ (гафний-181), до 50% для линии 67,8 кэВ (тантал-182).

Резюмируя вышеизложенное, отметим следующие основные положения.

1. По результатам экспериментов изложена физическая сущность явления наложения импульсов для многокомпонентного ИНАА на ППД.

2. Погрешности анализа, обусловленные наложением импульсов, объясняются сложной зависимостью явления от различных факторов (аппаратуры, компонентного состава, активности, времени "охлаждения" пробы, рассматриваемой энергетической областью, способа обсчета фотопика).

3. Предложена методика эталонирования, способствующая устранению влияния ошибки на результаты анализа.

В заключение авторы выражают благодарность В.С. Пархоменко и Ю.Г. Шипицину за неоднократные дискуссии по данному вопросу. Особую благодарность авторы выражают В.А. Боброву за просмотр рукописи и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОЛЬДАНСКИЙ В.И., КУШЕНКО А.В., ПОДГОРЕЦКИЙ М.И. Статистика отсчетов при регистрации ядерных частиц. М., Физматгиз, 1959, 411 с.
2. КАЛАШНИКОВА В.И., КОЗОДОВ М.С. Детекторы элементарных частиц. М., "Наука", 1966, 407 с.
3. КУЗНЕЦОВ Р.А. Активационный анализ. М., Атомиздат, 1974, 343 с.
4. СОВРЕМЕННАЯ ядерная электроника. Т. I, М., Атомиздат, 1974, 303 с.
5. Anders O.A. Experiences with the Ge(Li)-detector for high resolution gamma-ray spectrometry and practical approach to the pulse pile-up problem. - "Nucl. Instr. and Meth." 1969, Vol. 68, pp. 205-208.
6. Bolotin H.H., Straus M.G., McClure D.A. Simple technique for nuclear pulse processing systems. - "Nucl. Instr. and Meth.", 1970, Vol. 83, №1, pp. 1-12.

7. Flanagan F.J. 1972 values for international geochemical reference samles. - "Geochim. Cosmochim. Acta"., 1973, V. 37, pp. 1189-1214.
8. Flanagan F.J. U.S. Geological Standards-first compilation of data for the newe U.S.G.S. rocks. "Geochim. Cosmochim. Acta"., 1969, Vol. 33. pp. 81-120.
9. Lievens P., Versick J., Cornels R., Hoste L. The distribution of trace elements in normal human liver determined by semi-automated radiochemical neutron activation analysis. In preprint. Modern trends 76. Proceedings 1976 International Conference Modern Trends in Activation Analysis. Vol. 2. Munchen. (1976) p. 453-457.
10. Rosenberg R.J., and Zilliacus Z.Z. Impruving accuracy in routine instrumental activation analysis. - Ibid. pp. 1250-1258.
11. Sterlinski S., Hammer W. Simple methods for dead time and pile-up corrections in analitical gamma-ray spectrometry. - "J. Rad. Chem.", 1976, Vol. 31, pp. 235-257.
12. Wittenbach A. Coincidence losses in activation analysis. - "J. Rad. Chem.", 1971, Vol. 8, pp. 335-343.
13. Yule H.P. Computation of lithium-drifted germanium detector peak areas for activation analysis and gamma-ray spectrometry. - "Anal. Chem.", 1968, Vol. 40, N10, pp. 1480-1490.

В.Г.Цимбалист, Р.Д.Мельникова, Н.В.Андросова,
А.А.Васильева, Л.М.Гиндин

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
В ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ БЕСПЛАМЕННОЙ АТОМНО-
АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

В последние годы в практике аналитической химии широкое распространение получил метод атомно-абсорбционной спектроскопии, и это не случайно. Атомно-абсорбционный метод (АА) открывает широкие возможности для аналитиков: упрощается в значительной степени анализ, имеется возможность снизить пределы обнаружения при определении микроколичеств в том числе и благо-

родных металлов в природных объектах [1,4]. В литературе имеется достаточно много работ, посвященных определению благородных металлов методом АА спектрофотометрии, в основном в пламенном варианте [1,5,7]. Применение этого варианта к изучению геохимии золота, платины, палладия, родия, рутения, осмия, иридия ограничено, поскольку в объектах исследований содержание этих элементов очень мало: распространенность платиновых металлов лежит в пределах $n \cdot 10^{-6}$ - $n \cdot 10^{-8}\%$.

При определении благородных металлов весьма перспективен беспламенный вариант метода [3,6,9,11,12], преимущества которого таковы: 1) пределы обнаружения снижаются на 1-2 порядка (до 10^{-12} г); 2) в значительном диапазоне концентраций отсутствует взаимное влияние элементов друг на друга. Однако при анализе сложных геохимических проб применение беспламенного атомизатора полностью не снимает вопроса о неселективном поглощении света, вызванном высокой концентрацией солей в растворе после разложения проб. Поэтому анализ на благородные металлы связан с проблемами отделения определяемых элементов от неблагородных, содержащихся в относительно больших количествах, а также с концентрированием элементов.

Как способ отделения благородных металлов от неблагородных в последние годы широкое распространение получила экстракция [1, 2,5,7,8], достоинства которой общеизвестны. Предложен ряд экстрагентов, позволяющих отделять одновременно все благородные металлы: дифенилтиомочевина [2], *n*-октил (алкил) анилин [7,8] (при анализе технических продуктов).

Здесь уместно отметить, что трудности анализа природных материалов на благородные металлы обусловлены сложной химией платиновых элементов. Химические свойства всех платиновых металлов и золота довольно близки. Все элементы обладают переменной валентностью, способны и склонны к комплексообразованию. Для всех элементов этой группы характерной особенностью является легкость гидролиза их соединений, приводящая к образованию нерастворимых гидроксидов. Процесс гидролиза может быть серьезным источником ошибок при определении элементов. При видимой схожести свойств все элементы отличаются друг от друга: так, общепринятый метод растворения платины и палладия смесью кислот азотной и соляной

(царской водкой) не эффективен для других платиновых металлов и пр.

В последние годы достигнуты значительные успехи в химии процессов, протекающих в растворах: изучены ионные формы элементов; равновесия гидролиза, окислительно-восстановительных реакций, комплексообразования; кинетика процессов [1]. Однако химия микроконцентраций остается пока мало изученной; при анализе сложных по составу образцов все еще трудно предсказать поведение благородных металлов, характер и степень влияния других элементов, присутствующих в образцах в разных количествах и соотношениях. Поэтому в анализе на благородные металлы сложных и разнообразных природных материалов решающую роль играют эмпирические приемы.

Целью наших методических исследований являлась разработка атомно-абсорбционного метода определения микроколичеств золота, палладия, платины, родия, рутения в геохимических объектах (иридий и осмий не определяли). Основной упор был сделан на беспламенный вариант. Решались такие задачи:

I. Количественное переведение благородных металлов в раствор.

II. Количественное отделение элементов от макроосновы пробы и их концентрирование.

III. Выбор оптимальных условий определения элементов в органических растворах-экстрактах методом беспламенной АА спектрофотометрии.

Экспериментальная часть. Все благородные металлы, как правило, содуютствуют друг другу в геохимических пробах. Они могут находиться в самостоятельной фазе - в металлическом виде, в виде многочисленных сплавов и соединений как друг с другом, так и с неблагородными элементами. Объектами наших исследований были минералы - хромиты, сульфиды; породы - габбро-долериты, базальты, глубинные ксенолиты; природные термальные воды и газовые конденсаты.

I. При анализе твердых образцов для переведения в раствор были опробованы:

A. Кислотное разложение (навеску 0,5-10 г обрабатывали смесью концентрированных кислот: соляной, азотной, фтористоводородной,

хлорной; нерастворимый остаток отфильтровывали, раствор анализировали). Разложение проводили в стеклянной и стеклоуглеродной посуде.

Б. Окислительное сплавление с перекисью натрия в соотношении навеска:плавень = 1:5, температура сплавления 750-800°C, время сплавления 30 мин. Сплав выщелачивали водой с добавлением соляной кислоты, раствор анализировали.

В. Спекание пробы со смесью перекиси натрия и безводного карбоната натрия в соотношении 3:1, 3:2, 4:1 при 450-480°C в течение 1,5-2 часов. Пек выщелачивали водой с добавлением соляной кислоты. Сплавление и спекание проводили в никелевых, корундовых и алундовых тиглях.

В результате целой серии экспериментов оказалось, что для всех материалов при условии тонкого измельчения полнота извлечения всех благородных металлов достигается способами Б и В. Как сплавление, так и спекание небольших навесок дает возможность получать совершенно прозрачные растворы. Экспериментально было установлено также, что предварительно пробы с высоким содержанием кремнезема необходимо обрабатывать фтористоводородной кислотой, а сульфидные материалы - подвергать обжигу при температуре 700-800°C.

Из таблицы I видно, что сплавление и спекание дают идентичные результаты. Несмотря на широкую распространенность способа разложения сплавлением, мы остановились на низкотемпературном спекании пробы с перекисью натрия и безводным карбонатом натрия (в соотношении 4:1) потому, что, во-первых, окислительная плавка с перекисью натрия значительно разрушает материал корундовых, алундовых, стеклоуглеродных тиглей, и, во-вторых, выщелачивание плава при сплавлении навесок более 1 г затруднено тем, что приходится брать более 5 г перекиси натрия, плав расплывается по стенкам и через края тигля.

П. На стадии отделения благородных металлов от макроосновы, а также с целью концентрирования была испытана экстракция платиновых металлов и золота *n*-октил (алкил) анилином.

В отличие от работ [7,8], мы экстрагировали микроколичества золота и платиновых 10^{-5} - 10^{-7} М, поэтому нам пришлось исследовать ряд зависимостей с целью выбора оптимальных условий кон-

Т а б л и ц а 1
 Результаты анализа некоторых продуктов
 при различных способах их разложения ($n \cdot 10^{-5}\%$)

Элемент Способ разлож.	х р о м и т			с у л ь ф и д			п о р о д а		
	А	Б	В	А	Б	В	А	Б	В
золото	1,8	1,7	1,5	5,1	4,8	5,4	1,9	1,2	1,7
платина	1,0	7,2	0,89	20,6	19,0	16,0	1,8	3,2	2,6
палладий	0,9	1,2	1,1	76,0	68,0	64,0	0,6	0,84	0,96
родий	н/об	0,14	0,17	0,1	0,36	0,4	0,1	0,61	0,54
рутений	н/об	0,18	1,6	0,1	0,21	0,16	0,1	0,12	0,16

Т а б л и ц а 2
 Зависимость экстракции от концентрации
 элементов $\lambda=1$, $C_{aa}=0,5$ М, $C_{HCl}=3$ М, время экстракции 3 мин

C_{Me} , мкг/мл	Определено в органической фазе, мкг/мл				
	золото	платина	палладий	родий	рутений
0,01	0,0098	0,011	0,008	0,008	0,008
0,1	0,106	0,099	0,102	0,098	0,097
0,5	0,504	0,51	0,49	0,485	0,49
1,0	1,03	1,07	0,996	0,98	0,98
5,0	5,14	5,02	4,97	4,93	4,98
10,0	10,02	9,88	9,96	9,81	9,78

центрирования: кислотность раствора, соотношение фаз, концентрации экстрагента — как на модельных растворах элементов, так и на реальных пробах.

Было проверено извлечение платиновых металлов и золота при изменении концентрации их от 0,01 до 10 мкг/мл (соотношение фаз $V_{\text{водн.}} : V_{\text{орг}} = 1 = \lambda$, концентрация алкиланилина $C_{aa} = 0,5$ М) и установлен количественный переход их в органическую фазу (табл. 2).

Зависимость извлечения элементов от кислотности раствора показана на рис. 1, откуда видно, что максимальное извлечение достигается в области 2,5–3 М.

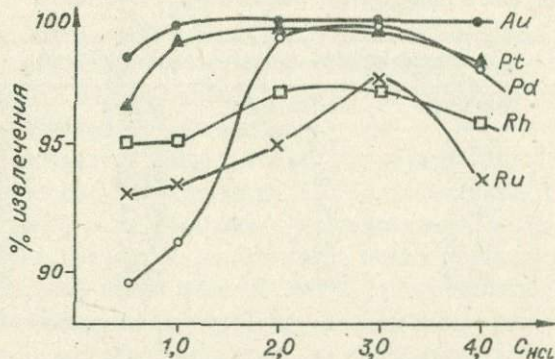


Рис. 1. Извлечение благородных металлов в зависимости от концентрации соляной кислоты ($V_B: V_0 = 1$, время перемешивания 3 мин., $C_{экстр.} = 0,5$ М, $C_{ме} = 0,1$ мкг/мл).

Результаты, приведенные в табл. 3, показывают, что оптимальное значение $\lambda \approx 5$, увеличение λ более 10 резко сказывается на извлечении родия и рутения.

Опыты, проведенные с целью выяснения оптимальной концентрации экстрагента, показали, что извлечение повышается с ростом $C_{эа}$ до 0,1 М, а в интервале 0,1–0,5 М оно меняется незначительно (были исследованы растворы экстрагента в толуоле с концентрацией 0,01; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5 М).

Таким образом, оптимальными условиями для экстракционного отделения платиновых металлов и золота и их концентрирования можно считать следующие: концентрация соляной кислоты 2,5–3 М, концентрация экстрагента 0,5 М, соотношение объемов водной и органической фаз 5–10, время перемешивания 3 мин.

В выбранных условиях было проверено извлечение микроконцентраций благородных металлов на растворах хромита и сульфида,

Т а б л и ц а 3

Извлечение благородных металлов
в зависимости от величины λ

($C_{HCl} = 3 M$, $C_{Me} = 0,1$ мкг/мл, $C_{aa} = 0,5 M$)

λ	Извлечено в органическую фазу, %				
	золото	платина	палладий	родий	рутений
1	~100	99,8	100	98,2	97,6
2	~100	99,5	99,8	97,8	96,2
5	~100	98,2	99,5	97,1	96,1
10	~100	96,8	98,7	92,2	90,5
20	~100	90,9	92,1	75,2	86,8

Т а б л и ц а 4

Влияние макроосновы пробы
на извлечение микроконцентраций благородных металлов
(опыты "зведено-найдено")

Элемент	Определено в экстракте, мкг					
	х л о р и т ы			с у л ь ф и д ы		
	в пробе	добавлено в пробу	проба+ добав.	в пробе	добавлено в пробу	проба+ добав.
Золото	0,14	0,5	0,7	0,23	0,2	0,60
Платина	0,07	1,0	0,98	0,14	0,5	0,49
Палладий	0,08	0,1	0,16	0,32	0,1	0,46
Родий	0,016	0,1	0,3	0,12	0,1	0,19
Рутений	0,13	0,14	0,21	0,2	0,14	0,28

содержащих никель, кобальт, хром, алюминий, кальций, магний, железо, свинец. Как видно из табл. 4, прямое определение из раствора весьма удовлетворительно совпадает с данными после учета введенной добавки.

Ш. Все определения микроколичеств благородных элементов в экстрактах производились на приборе фирмы "Перкин-Элмер"-503 с

графитовым атомизатором HGA-74 с использованием дейтериевого корректора фона. Экспериментально были подобраны оптимальные температурные и временные параметры термической обработки вводимой в атомизатор пробы. Температурный режим работы графитовой кюветы должен включать такие стадии термической обработки: 1) испарение органического растворителя - толуола; 2) испарение (удаление) алкиланилина; 3) озоление твердого остатка, разложение соединений; 4) атомизация.

Температура первой стадии задавалась близкой к температуре испарения толуола - порядка 120°C ; длительность цикла менялась от 10 до 30 сек. Дальнейшие исследования показали, что стадии испарения толуола и алкиланилина можно объединить. Оптимальной температурой можно считать 350°C , длительность цикла - 10 сек. При указанной температуре происходит испарение избытка алкиланилина, а толуол испаряется без разбрызгивания анализируемого раствора, о чем свидетельствует воспроизводимость пиков поглощения.

Температура стадии озоления и разложения остатка была выбрана путем построения кривых зависимости пиков поглощения абсорбции от температуры (рис. 2).

На рис. 3 показана полученная экспериментально зависимость величины абсорбции от температуры атомизации. Из рисунка видно, что для платины, родия, рутения максимально возможную температуру накала трубки 2700°C нельзя считать оптимальной (на графике наблюдается рост величины абсорбции с увеличением температуры), поэтому пришлось увеличить время стадии атомизации до 20 сек для родия и до 25-30 сек для платины и рутения.

Поскольку алкиланилин является групповым экстрагентом на благородные металлы, и из литературы [10,11,13] известно, что существуют взаимные влияния платиновых металлов при их определении в графитовом атомизаторе, необходимо было изучить эти влияния. Для этого готовили искусственные растворы, содержащие постоянные количества каждого из определяемых элементов: золота - 0,01; платины - 1,0; палладия - 0,1; родия - 0,2; рутения - 0,1 мкг/мл, и такие же растворы, но содержащие переменные количества других благородных металлов. Переменные концентрации металлов превышали концентрацию определяемого элемента в 2,5,

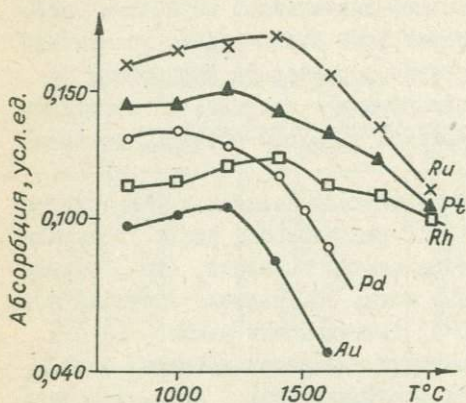


Рис.2. Абсорбция золота, палладия, платины, родия, рутения в зависимости от температуры озолнения ($T_{\text{озол.}} - 350^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{атомизации}}: \text{A} - 2400^{\circ}\text{C}$, $\text{P}, \text{P}, \text{P}, \text{P} - 2650^{\circ}\text{C}$).

10 и 50 раз. Взаимных влияний платиновых металлов при анализе органического экстракта в графитовой кювете не наблюдается вплоть до $C_{\text{д}}/C_{\text{о}}=50$ ($C_{\text{д}}$ -добавляемый, $C_{\text{о}}$ - определяемый элемент).

Оптимальные условия анализа проб приведены в таблице 5. При этих условиях были построены калибровочные кривые для определяемых элементов (рис. 4+8), а также подсчитаны ошибки определений в зависимости от концентраций (табл. 6).

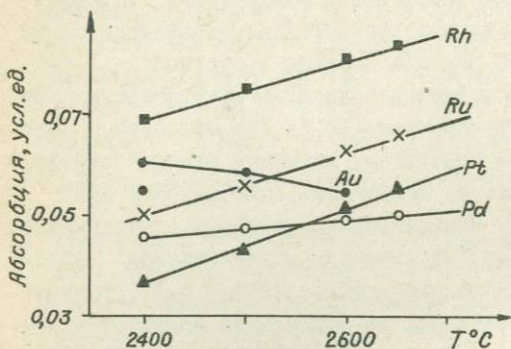


Рис.3. Абсорбция золота, палладия, платины, родия, рутения в зависимости от температуры атомизации ($T_{\text{сушки}} - 350^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{озолнения}}: \text{A} - 1200^{\circ}\text{C}$, $\text{P} - 100^{\circ}\text{C}$, $\text{P} - 1300^{\circ}\text{C}$, $\text{P}, \text{P} - 1400^{\circ}\text{C}$).

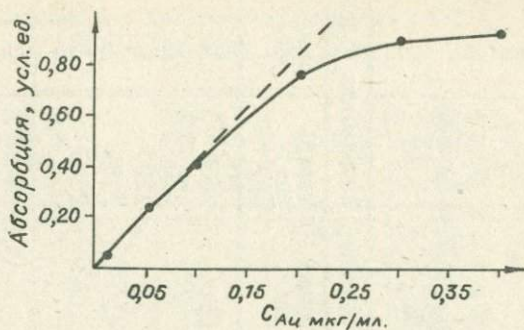


Рис.4. Калибровочная кривая для золота.

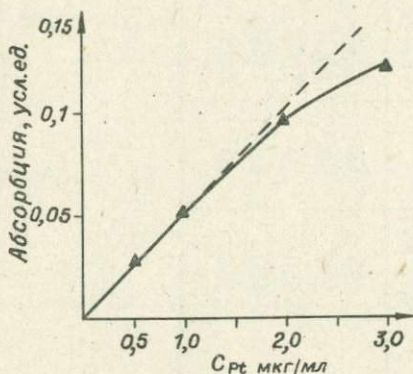


Рис.5. Калибровочная кривая для платины.

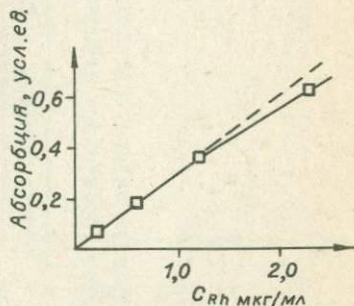


Рис.6. Калибровочная кривая для родия.

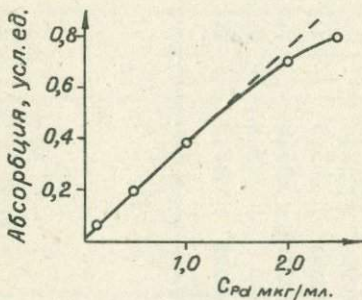


Рис.7. Калибровочная кривая для палладия.

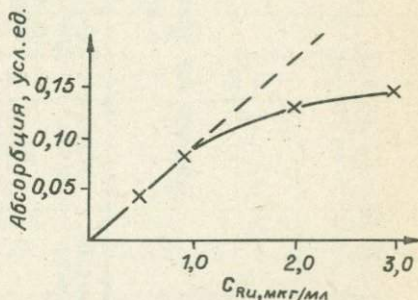


Рис.8. Калибровочная кривая для рутения.

Т а б л и ц а 5

Оптимальные условия определения золота, платины, палладия, родия и рутения
с использованием графитового атомизатора HGA-74

Определ. элемент	Аналит. линия, nm	Ширина щели мо- нохрома- тора, Å	Ток лампы, mA	Сушка образца		Разложение образца		Атомизация образца	
				темпе- рату- ра, °C	время, сек.	темпе- рату- ра, °C	время, сек.	темпе- рату- ра, °C	время, сек.
Золото	242,8	0,7	6	350	10	1200	10	2400	10
Платина	265,9	0,7	20	350	10	1300	10	2700	25
Палладий	247,6	0,2	15	350	10	1000	10	2700	10
Родий	243,5	0,2	6	350	10	1400	10	2700	20
Рутений	349,9	0,2	20	350	10	1400	10	2700	30

Т а б л и ц а 6

Относительная квадратичная ошибка (V)
в зависимости от концентрации определяемого элемента

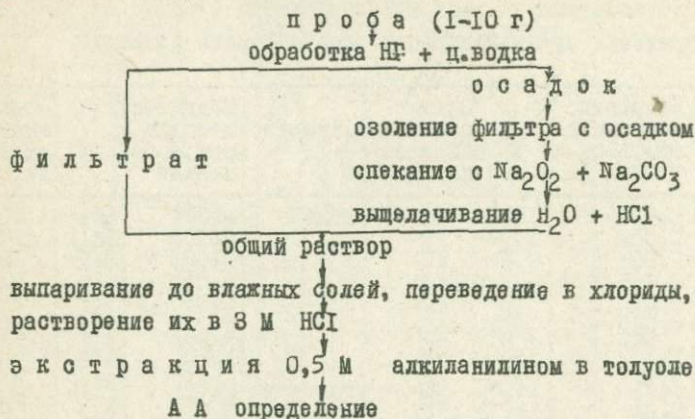
Элемент	Концентр. металла в орг. р-ре, мкг/мл	V %	Объем анализ. экстракта, мкл	Элемент	Концентр. металла в орг. р-ре, мкг/мл	V %	Объем анализ. экстракта, мкл		
Золото	0,0005	15,0	50	Родий	0,001	14,4	50		
	0,001	8,9	20		0,003	12,1	50		
	0,002	7,2	20		0,006	8,4	50		
	0,005	5,2	20		0,01	4,8	20		
	0,01	3,2	20		0,03	3,7	20		
	0,025	3,1	20		0,06	3,3	20		
	0,05	3,0	20		0,125	3,1	20		
	0,1	3,6	20		0,575	2,8	20		
	Платина	0,01	16,8		50	Рутений	0,01	11,6	50
		0,02	14,3		50		0,03	8,3	20
0,05		4,9	50	0,1	3,6		20		
0,1		4,6	20	0,3	3,4		20		
0,2		4,2	20						
0,5		3,9	20						
Палладий	1,0	4,1	20						
	0,001	17,1	50						
	0,005	8,1	50						
	0,01	6,2	20						
	0,05	4,5	20						
	0,1	3,4	20						
0,5	3,2	20							

Т а б л и ц а 7

Воспроизводимость определений внутри одной навески
(анализировались аликвотные части
после разложения пробы)

Определ. элемент	713			723		
	\bar{x} (n.10 ⁻⁵ %)	n	V %	\bar{x} (n.10 ⁻⁵ %)	n	V %
Золото	1,9	5	9,7	1,6	5	7,6
Платина	1,1	5	8,2	0,92	5	6,5
Палладий	0,72	5	7,6	1,04	5	6,1
Родий	0,4	5	11,7	1,5	5	8,2
Рутений	1,9	5	6,9	1,5	5	7,6

Для определения благородных металлов в природных объектах предлагается следующая схема анализа:



При анализе малых навесок до 1 г схема анализа упрощается за счет исключения кислотной обработки.

На примере хромитов, содержащих повышенные, по сравнению с кларковыми, количества благородных металлов, была исследована воспроизводимость определений. В табл. 7 показана воспроизводимость определений внутри одной навески (спекали 5 навесок по 0,5 г, растворы после выщелачивания объединяли в один, экстракцию проводили из пяти параллельных аликвот), где относительная средняя квадратичная погрешность (V%) суммирует погрешности экстракции и атомно-абсорбционного определения элементов в экстракте. В таблице 8 приведена воспроизводимость определений из разных навесок, и здесь V% включает еще и погрешность за счет разложения навески и распределения элементов в образце. Вопрос представительности навески для определения благородных металлов нами не исследовался, величина навески зависела от пределов обнаружения элементов на приборе.

Кроме хромитов, схема анализа на благородные металлы была опробована на сульфидах, породах, природных водах.

При определении золота и платиноидов в природных водах схема анализа сводится к следующему: определенный объем воды 20-1000 мл, подкисленный до 2М свежереприготовленной царской водкой, упаривается до влажных солей, соли переводятся в хлориды, раст-

Т а б л и ц а 8

Воспроизводимость определений внутри одной пробы (определения
из разных навесок)

№ пробы	золото			платина			палладий			родий			рутений		
	$n \cdot 10^{-5}\%$ X	n	V%	$n \cdot 10^{-5}\%$ X	n	V%	$n \cdot 10^{-5}\%$ X	n	V%	$n \cdot 10^{-6}\%$ X	n	V%	$n \cdot 10^{-6}\%$ X	n	V%
608	1,3	4	21,5	1,0	4	22	0,6	4	23,5	1,7	4	17	1,3	4	14,7
609	2,7	4	15,8	1,6	4	22,5	0,95	4	25	1,5	4	18	1,8	4	12
701	2,1	4	9,5	0,98	4	19,3	1,2	4	18,6	2,4	4	14,6	1,4	4	15,9
704	1,9	4	24,2	1,4	4	17,5	1,2	4	15,2	2,5	4	13,4	1,6	4	12,4
713	1,7	4	22	1,2	4	18,6	0,7	4	24,7	0,28	4	13	1,7	4	14,4
723	1,5	4	20	1,0	4	14,1	1,1	4	22,7	0,17	4	28	1,6	4	11,4
724	1,6	4	13	1,8	4	12	0,9	4	17,2	2,2	4	8,5	1,5	4	11,5
809	2,1	4	18,8	1,6	4	21	1,2	4	21,6	2,2	4	16,4	2,0	4	19,1
0-5	2,7	4	18,9	1,2	4	21,5	1,3	4	14,0	2,8	4	19,6	0,5	4	28,6

воряются в 2,5-3 М HCl, проводится экстракция 0,5 М раствором алкиланилина в толуоле, и в экстрактах определяются благородные металлы методом АА спектрофотометрии.

Анализ природных вод, особенно на микроэлементы, осложняется тем, что при хранении их состав и концентрация элементов меняются. При определении микроконцентраций элементов приходится отбирать большие объемы воды и перевозить их зачастую за тысячи километров. Поэтому мы опробовали приведенную выше схему для концентрирования Au и платиноидов непосредственно в полевых условиях через 6-10 часов после отбора пробы воды. Полученные экстракты герметично упаковывали и анализировали в стационарных условиях методом АА спектрофотометрии. Так были определены благородные металлы в термальных водах источников вулк. Эбеко (о-в Парамушир) и в конденсатах магматических газов Большого Трещинного Толбачикского Извержения (вул. Толбачик, Камчатка).

В ы в о д ы

I. Найдены условия количественного перевода благородных металлов в раствор из пород, минералов и руд.

II. Подобраны оптимальные условия концентрирования микроколичеств золота и платиноидов из сложных по составу растворов.

III. Выбраны оптимальные температурные и временные параметры АА определения благородных металлов в органических растворах-экстрактах с использованием графитового атомизатора HGA-74.

IV. Предложены схемы определения микроконцентраций золота, платины, палладия, родия, рутения в породах, рудах, термальных водах.

ЛИТЕРАТУРА

1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ химия элементов. Платиновые металлы. М., "Наука", 1972, 355 с.- Авт.: Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др.

2. К ЭКСТРАКЦИИ благородных металлов с дифенилтиомочевинной

с целью группового концентрирования и последующего спектрального определения - "ЖАХ", 1974, т. 29, № 3, с. 497-505.- Авт.: Воробьев Г.А., Золотов Ю.А., Изосенкова Л.А. и др.

3. МАКАРОВ Д.Ф., МАКАРОВА Т.А., ДЕРЕВСКАЯ Г.М. Определение микроколичеств платиновых металлов в графитовой кювете атомно-абсорбционным методом.- В кн.: X Всесоюзное совещание по химии, анализу и технологии благородных металлов. Тезисы докладов, ч.2, Новосибирск, 1976, с. 267.

4. ПРАЙС В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. Пер. с англ., М., "Мир", 1976, 355 с.

5. УСПЕХИ экстракционного концентрирования в анализе веществ.- "Завод. лаб.", 1977, т. 43, № 1, с. 1-25.- Авт.: Кузьмин Н.М., Власов В.С., Красильщик В.З., Ламбрав В.Г.

6. ФИШКОВА Н.Л., ВИЛЕНКИН В.А. Применение графитовой кюветы для атомно-абсорбционного определения благородных металлов.- В кн.: X Всесоюзное совещание по химии, анализу и технологии благородных металлов. Тезисы докладов, ч. 2, Новосибирск, 1976, с. 266.

7. ЭКСТРАКЦИЯ ароматическими аминами в аналитической химии платиновых металлов.- "Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук", 1977, № 4, вып. 2, с. 65-71.- Авт.: Васильева А.А., Гиндин Л.М., Шульман Р.С. и др.

8. ЭКСТРАКЦИОННО-спектральное определение платиновых металлов и золота в технических продуктах.- "Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук", 1977, № 4, вып. 2, с. 71-75.- Авт.: Рахлина М.Л., Ломехов А.С., Юделевич И.Г. и др.

9. ADRISENSENS F., KNOPP P. The investigation of optimal conditions determination of Ir, Pt and Rh by flameless atomic absorption spectrophotometry.- "Anal. Chim. Acta", 1974, v.68, № 1, p. 37-39.

10. ELLIOTT E.V., STEVER K.R. Technical noter problem in determining the noble metals in ores. Atomic absorption. - "News - letter", 1976, v.12, № 3, p.60.

11. EVERETT G.L. The determination of the presious metals by flameless atomic absorption spectrophotometry. -"Analyst", 1976, v.101, № 1202, p. 248-355.

12. JANOWSKOVA I., NEHASILOVA M., SYCHARA V. The determination of Pt with the HGA-70 graphite furnace. Atomic absorption. - "News-letter", 1973, v.12, № 6, p.161.

13. ROWSTON W.R., OTTAWAY I.M. - In: 7-th Intern. Conf. Atom. Spectrosc. Czechoslovakia, 1977. Prague, 1977, p.549.

В.М.Гавшин, Л.Н.Смертина

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ, ЦИНКА, КОБАЛЬТА,
НИКЕЛЯ И МАРГАНЦА В СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ ГОРНЫХ ПОРОД
В СВЯЗИ С ЗАДАЧАМИ ТОПОГЕОХИМИИ

В 1932 г. А.Е.Ферсманом сформулированы задачи топогеохимии: "Изучение распределения и сочетания химических элементов в разрезах определенных областей, частей земной коры ..." [1]. Очевидно, задачи топогеохимии, в постановке А.Е.Ферсмана, включают исследование соотношений между рассеянным распределением элементов в горных породах и концентрированными формами их нахождения, которые могут рассматриваться как рудные тела. Именно на этом пути создаются конкретные представления об источниках рудного вещества. В полной мере развитие топогеохимии становится возможным лишь сейчас, когда прогресс физических методов анализа вещества в сочетании с внедрением стандартных образцов горных пород позволяет получать достоверные статистические оценки рассеяния химических элементов в геологических формациях.

Одна из важных задач топогеохимии - оценка меденосности красноцветных формаций, с которыми связаны стратифицированные месторождения медистых песчаников. В такой постановке вопроса А.И. Перельман и Е.Н.Борисенко в 1962 г. пришли к заключению, что "породы красноцветной формации в общем случае не обогащены рассеянной медью и содержат ее обычно в кларковых количествах. Но на фоне этих безрудных красноцветов выделяются участки с заметно повышенным против кларка содержанием меди. К таким участкам часто приурочены месторождения медистых песчаников. Возмож-

но, что образование этих месторождений произошло за счет перераспределения меди красноцветов". Авторы цитированной статьи построили свои выводы на основе 870 спектральных и 292 химических анализов красноцветных пород Средней Азии, Приуралья и Донбасса [2]. Среди множества других публикаций, посвященных медистым песчаникам, лишь единичные статьи содержат сведения о рассеянии меди в породах красноцветной формации, однако эти указания, как правило, не сопровождаются оценкой достоверности аналитических данных.

С целью статистической характеристики рассеянной меденосности красноцветных осадочных формаций Сибири в Институте геологии и геофизики СО АН СССР поставлено атомно-абсорбционное определение меди в горных породах. 1 грамм измельченной породы обрабатывается в стеклоглеродной чашке смесью кислот: 30 мл концентрированной плавиковой, 5 мл серной (1:1) и 20 мл царской водки при длительном нагревании. После высушивания и прокаливания к пробе добавляется 10 мл соляной кислоты (1:1), затем следует упаривание и растворение в 20 мл соляной кислоты; раствор переводится в колбу на 50 мл и разбавляется дистиллированной водой. В полученном растворе на атомно-абсорбционном спектрофотометре "Черкин-Элмер - 503" в воздушно-ацетиленовом пламени, кроме меди, определяются цинк, никель и марганец, а в графитовом атомизаторе - кобальт. Воспроизводимость и "правильность" атомно-абсорбционных определений оценивалась по стандартным образцам Института геохимии СО АН СССР и Сибирского филиала ВНИИФТРИ [3,4], включавшимся в течение нескольких месяцев в каждую партию проб, предназначенных для анализа (табл. I).

Как показывает практика, достигнутая чувствительность, воспроизводимость и экспрессность анализа удовлетворяют требованиям топогеохимического исследования рассеянной меденосности осадочных формаций.

Т а б л и ц а I
 Статистические оценки результатов атомно-абсорбционного анализа
 стандартных образцов в сравнении с аттестатом

Элемент	Медь, г/т		Цинк, г/т		Кобальт, г/т		Никель, г/т		Марганец, г/т	
	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s
	СГД-IA (габбро-эссекситовое)									
Аттестат	68	3,5	120	5	40	2,5	50	2,5	1300	50
Наши данные	60	6,0	147	11	49	6,4	51	5,5	1320	62
Кол-во одн.	14		16		17		17		14	
	СТ-IA (трапп)									
Аттестат	220	10	150	5	46	2,5	90	3	1660	25
Наши данные	218	28	148	8	56	8,0	92	7	1634	93
Количество определенных	14		14		13		14		14	

Примечания: \bar{x} - среднее арифметическое; s - среднее квадратичное отклонение.

ЛИТЕРАТУРА

1. ФЕРСМАН А.Е. Геохимия.- Избр. труды, т. У. М., Изд-во АН СССР, 1959, 858 с.

2. ПЕРЕЛЬМАН А.И., БОРИСЕНКО Е.Н. Очерки геохимии меди в зоне гипергенеза.- В кн.: Вопросы геохимии, т. Ш. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 30-99. (Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 70).

3. СВИДЕТЕЛЬСТВО на стандартный образец СГД-1А "габбро эссекситовое". Иркутск, Ин-т геохимии СО АН СССР, 1974.

4. СВИДЕТЕЛЬСТВО на стандартный образец СТ-1А "трапп". Иркутск, Ин-т геохимии СО АН СССР, 1974.

В.А. Бобров

К ВОПРОСУ АНАЛИЗА МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В НЕФТЯХ (нейтронно-активационным методом)

С развитием новых высокочувствительных методов анализа расширяются возможности обнаружения следовых элементов в нефтях, сведения о которых пытаются использовать в распознавании механизма миграции и образования нефтей.

К настоящему времени имеется ряд работ, достаточно убедительно иллюстрирующих хорошие возможности нейтронно-активационного анализа с и р ы х нефтей [3, 4, 5]. Авторам указанных работ удалось в калифорнийских, иракских, ливанских и венесуэльских нефтях определить от 17 до 28 малых элементов с порогом чувствительности от $1 \cdot 10^{-10}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ г/г. Список этих элементов (в зависимости от надежности обнаружения) таков: ванадий, никель, натрий, хлор, бром, сера, аргон, кобальт, железо, цинк, хром, алюминий, марганец, медь, цезий, барий, селен, ртуть, мышьяк, молибден, вольфрам, золото, лантан, скандий, сурьма, самарий, рений, европий, кальций, калий. Из всего этого условного ряда элементов в литературе широко освещена роль только двух: вана-

дия и никеля. Оба элемента наиболее распространены в нефтях. Известно, что они связаны преимущественно с металлопорфириновыми комплексами. В отношении других элементов много неясного.

Понятие "сырая нефть" не раскрыто, несмотря на то, что этот термин широко используется в работах зарубежных авторов. Для нас смысл этого термина отражает природную нефть, т.е. систему из нефти и воды без визуальных признаков их расслоения на эти две фазы в момент отбора на поисковых или промышленных скважинах нефтяных месторождений. Такое понятие "сырая нефть" не исключает присутствия механических примесей и загрязнений, природа которых скорее случайна и, по-видимому, зависит от состояния ствола скважины и дебита. Именно случайный характер примесей и связанных с ними групп микроэлементов предопределяет невозможность использования их в геохимии. Поэтому операция фильтрования сырых нефтей является обязательным условием в момент подготовки их к анализу. Центрифугирование с целью отделения воды из сырой нефти может привести к расслоению самой нефти и отгонке тяжелых фракций, с которыми, как известно, связана основная часть микроэлементов. Более целесообразен, на наш взгляд, такой прием:

1) исследование состава и количеств микроэлементов в сырой нефти;

2) исследование состава и количеств микроэлементов водной фазы, полученной в результате естественного расслоения сырой нефти со временем (этот факт наблюдается для большинства исследованных нами нефтей Западно-Сибирских месторождений) или в результате центрифугирования.

Такой прием позволяет выделить микроэлементы как специфические для органической (собственно нефтяной) и для водной фаз сырой нефти, так и общие для обеих фаз.

Именно в таком плане проведено исследование гамма-спектров конкретных образцов сырой нефти, их водных фаз, пластовой воды в пределах одного и того же месторождения (например, Западный Сургут, пласт В₁). Кроме того, были исследованы: 1) сухие остатки водных фаз, пластовых вод, приготовленные В.И.Симоновой; 2) зола нефтей, приготовленные группой В.М.Арбузова по методике, описанной в работе [1].

Анализ гамма-спектров проведен на спектрометре, его характеристики даны В.С.Пархоменко [2].

На рис. 1 представлен типичный для Западно-Сибирских месторождений гамма-спектр сырой нефти. Исследуемый объем 1 мл. Облучение произведено в канале Томского реактора ВЭК-2 с воздушным охлаждением при температуре $+68^{\circ}\text{C}$; интегральный поток $1,5 \cdot 10^{17}$ нейтр/см². Время "остывания" 50 дн. Спектр указывает на присутствие в образце селена, никеля, цинка, железа и кобальта. Длительное остывание образца привело к исчезновению в спектре гамма-линий натрия, брома, однако характерный подъем в средне- и низкоэнергетической частях спектра за счет тормозного гамма-излучения от образующегося радиоизотопа фосфора-32 в процессе облучения серы (в нефти) остается еще очень значительным. Статистический шум от непрерывного спектра тормозного излучения фосфора-32 является основным препятствием к обнаружению микроколичеств золота, хрома, титана (по скандию-47) на уровне тех концентраций, которые, видимо, характерны для исследованных образцов нефтей (месторождения Усть-Балык, Западный Сургут, Солкиноское, Мамонтовское, Федоровское, Самогтор, Южно-Черемшанское, Сергеевское, Михайловское, Четырман, Шкапово).

Рис. 2 иллюстрирует гамма-спектр водной фазы сырой нефти. время остывания образца 35 дн. Так же, как и в случае спектре сырой нефти, здесь отсутствуют гамма-линии натрия и брома, однако состав радиоизлучателей совершенно иной: барий-131, стронций-85, цезий-134, цинк-65. Нет в этом спектре столь ощутимого для спектров сырой нефти вклада тормозного излучения от фосфора-32.

На рис. 3 показан спектр пластовой воды (условия облучения оходные с первыми двумя случаями), время остывания 23 дн., Из-за непродолжительного времени остывания видны гамма-линии брома-82 и скандия-47. Преобладание в спектре бария-131, стронция-85, цезия-134 позволяет проводить аналогию между водной фазой сырой нефти и пластовой водой.

На рис. 4 показан гамма-спектр золы из 10 мл сырой нефти с относительно низким содержанием в исходном образце натрия ($6 \cdot 10^{-6}$ г/мл). Облучение произведено в канале ВЭК-4 интегральным потоком нейтронов $10 \cdot 10^{17}$ нейтр/см²; время остывания 14,5 дн.

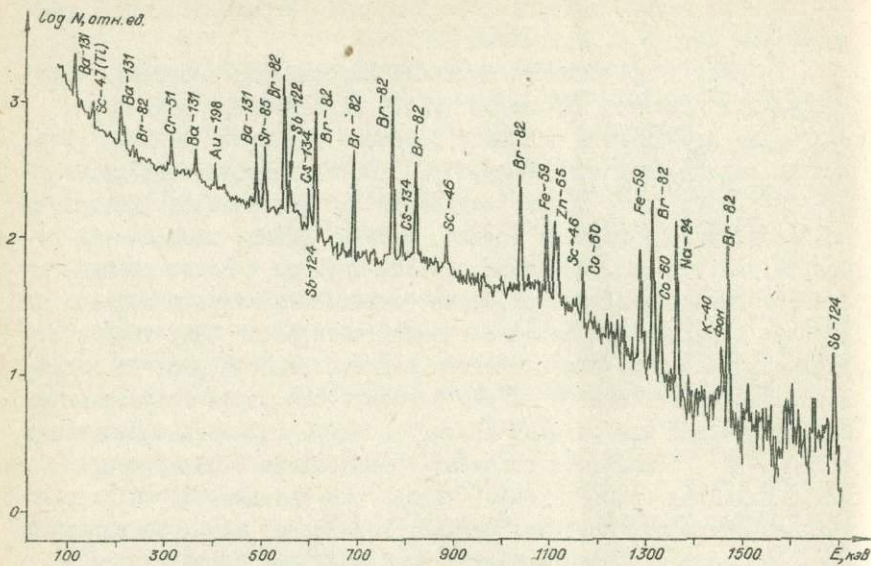


РИС.5. СПЕКТР СУХОГО ОСТАТКА ВОДНОЙ ФАЗЫ НЕФТИ. ЗАПАДНЫЙ СУГУТУТ.
 $T_{\text{холл}} = 8,7$ ДН.

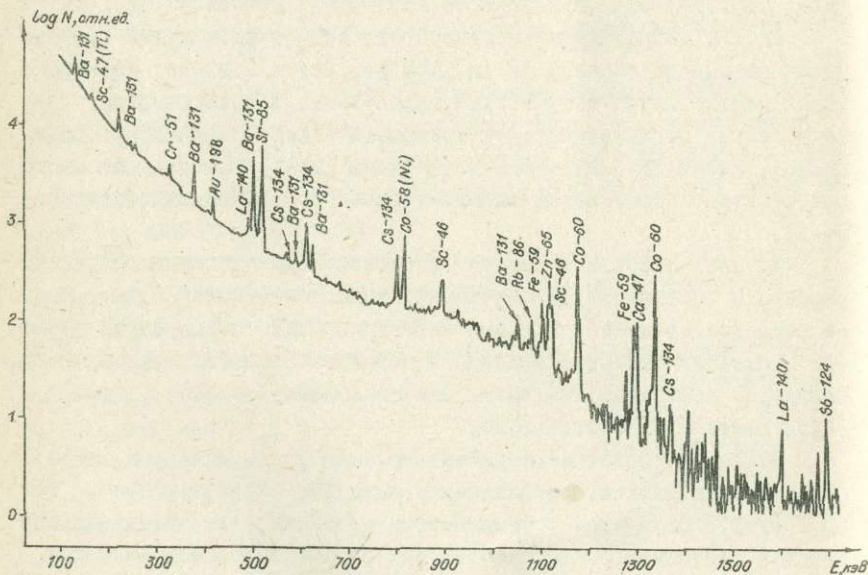


РИС.6. СПЕКТР ЗОЛЫ СЫРОЙ НЕФТИ, СОДЕРЖАЩЕЙ В СВОЕМ СОСТАВЕ
 МИНЕРАЛИЗОВАННУЮ ВОДУ. ЗАПАДНЫЙ СУГУТУТ. $T_{\text{холл}} = 18,7$ ДН.

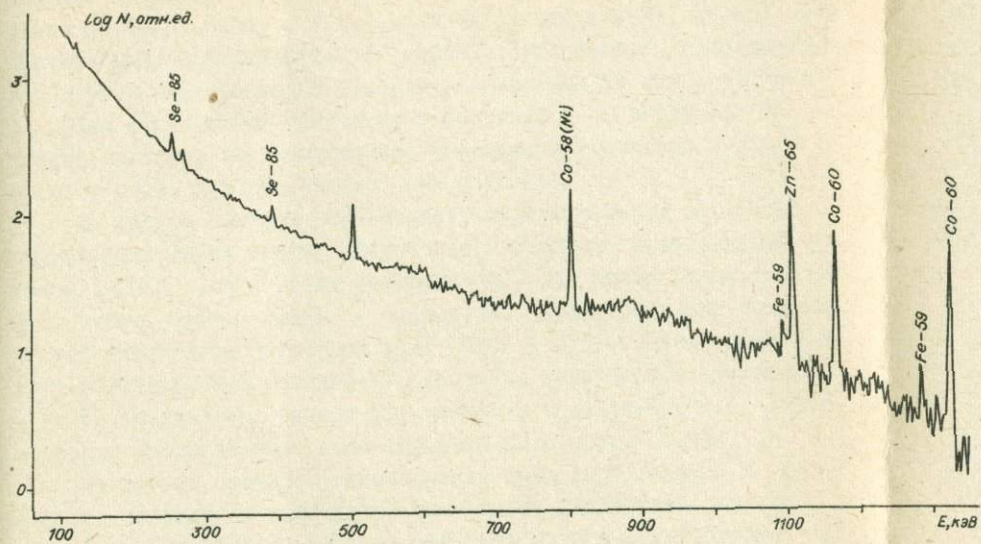


РИС.1. СПЕКТР "СЫРОЙ" НЕФТИ. ЗАПАДНЫЙ СВРТУТ. $T_{\text{охл}} = 50$ ДН.

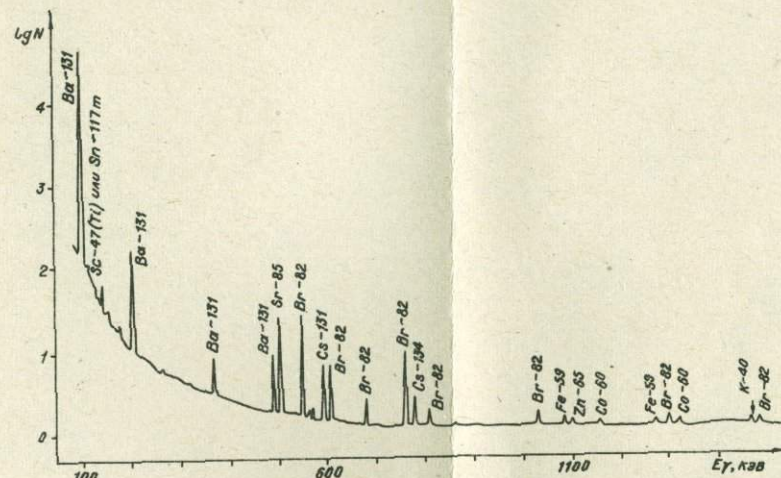


РИС.3. СПЕКТР ПЛАСТОВОЙ БОДЫ. $T_{\text{охл}} = 23$ ДН.

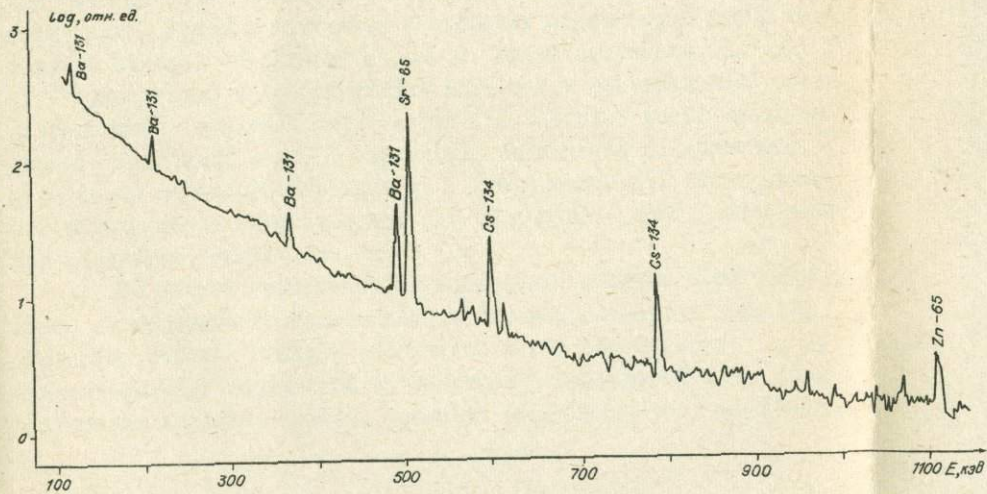


РИС.2. СПЕКТР ЖИДКОЙ ФАЗЫ СЫРОЙ НЕФТИ. ЗАПАДНЫЙ СВРТУТ. $T_{\text{охл}} = 35$ ДН.

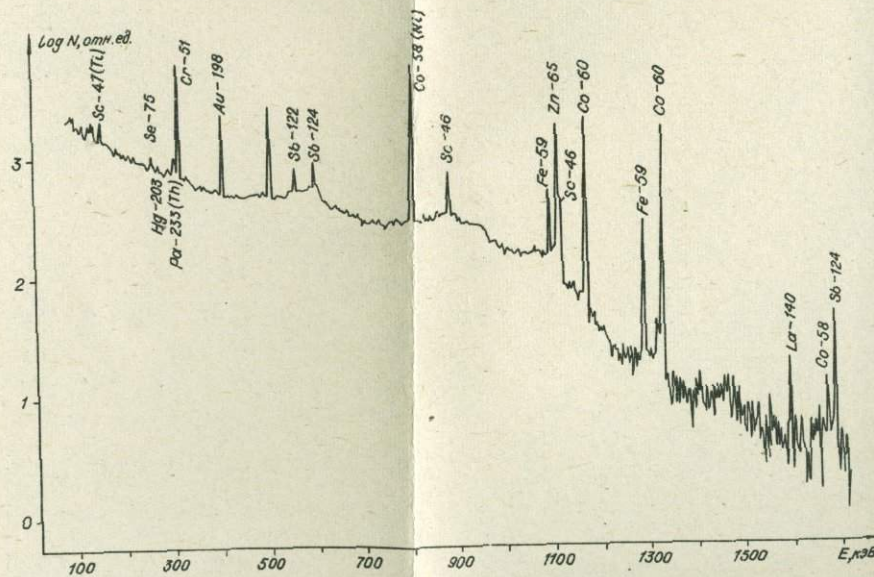


РИС.4. СПЕКТР БОДЫ "ЧИСТОЙ" НЕФТИ. ЗАПАДНЫЙ СВРТУТ. $T_{\text{охл}} = 14,5$ ДН.

Помимо обнаруживаемых непосредственно в образцах сырых нефтей никеля, кобальта, селена, цинка, железа в спектре видны гамма-линии хрома-5I, золота-198, сурьмы-122, сурьмы-124, скандия-46, лантана-140, протактиния-233 (тория). Обнаружение дополнительной группы радиоизотопов оказалось возможным не только благодаря более длительному облучению в реакторе и большому объему исходной навески, но исчезновению "мешающих" элементов в виде брома и серы, которые "летят" при озонении.

На рис. 5 показан гамма-спектр сухого остатка из 1,5 мл водной фазы сырой нефти, облученной в реакторе интегральным потоком $5 \cdot 10^{17}$ н/см²; время остывания 8,7 дн. Кроме бария, стронция, цезия, брома, натрия - элементов, характерных для спектров водной аликвоты и пластовой воды (рис. 2 и 3), здесь присутствуют радиоизотопы: скандий-47, хром-5I, золото-198, сурьма-122 и -124, скандий-46, железо-59, цинк-65, кобальт-60, т.е. радиоизотопы, свойственные гамма-спектрам золь сырых нефтей.

На рис. 6 приведен гамма-спектр золь сырой нефти, в которой при визуальном наблюдении отмечались капли воды, полного устранения которой не удалось получить группе В.М.Арбузова по принятой методике подготовки (центрифугировании). Материал после озонения представляет собой смесь золь и сухого остатка неустранимой водной части образца сырой нефти. Поэтому гамма-спектр имеет набор элементов (радиоизотопов), характерный как для "чистых" золь нефтей, так и сухих остатков водных фаз (пластовых вод). Условия облучения и исходный объем сырой нефти аналогичны случаю, описанному к рис. 4. Время остывания 18,7 дн.

Приведенный иллюстрационный материал и значительный объем исследованных образцов сырой нефти (50 образцов из 11 месторождений), пластовых вод (20 образцов), водных фаз (5 образцов), золь сырой нефти (20 образцов из 6 месторождений), сухих остатков водных фаз и пластовых вод (15 образцов) - дают основание для следующего заключения.

I. По данным нейтронно-активационного анализа сырых нефтей можно с уверенностью судить лишь о четырех элементах: никеле, кобальте, селене, ванадии (последний легко определяется при кратковременных облучениях на реакторе). Исследования по распределению ванадия, никеля, кобальта между водной и органичес-

кой фазами одной и той же сырой нефти, выполненные В.П.Козицким атомно-абсорбционным методом, с вероятностью 95% подтвердили однозначную принадлежность их к органической фазе.

2. Для пластовых вод (водных фаз) характерны барий, стронций, цезий, рубидий. Теми же исследованиями В.П.Козицкого подтверждена с 95% вероятностью их принадлежность к водной фазе сырых нефтей. Следовательно, данные по концентрациям этих элементов в "чистых" нефтях должны быть взяты под сомнение. Наличие их скорее свидетельствует об остаточной воде, от которой не освобождают принятые процедуры подготовки нефти.

3. Использование золы нефтей и сухих остатков вод позволяет преодолеть ряд технических трудностей, т.е. увеличить время облучения и тем самым повысить чувствительность на порядок и более. Становится доступным обнаружение таких элементов, как золото, титан, лантан, скандий, сурьма; более уверенно определяются хром и железо. Эти элементы, в свою очередь, становятся "видимыми" не только за счет повышения чувствительности, но и за счет искусственно снимаемого физического препятствия с потерей брома и серы из пробы. Нет уверенности, что отсутствуют потери еще и других элементов при открытом озолении, и, в то же время, опасность загрязнения анализируемого материала или пробы в момент подготовки совершенно не исключена. Поэтому данные по микроэлементам в золах, сухих остатках должны использоваться в геохимии с большой осторожностью. При этом одновременное присутствие таких элементов, как скандий, лантан, сурьма, европий, торий, уран, гафний может служить в первом приближении признаком загрязнения, ибо этот набор элементов является характерным для любого типа пород и всегда проявляется в их гамма-спектрах.

4. Геохимическая роль таких элементов, как кобальт, железо, цинк, хром, золото, ртуть, титан, а также натрий, хлор, бром, мышьяк, иод, марганец, алюминий, может быть выявлена только на основе анализа чистых (свободных от воды) нефтей.

ЛИТЕРАТУРА

1. АРЕУЗОВ В.М., ИВАНЦОВ В.П., КОМОВ В.Д. Методика нейтронно-активационного анализа озолённых нефтей с использованием централизованного пункта облучения.- В кн.: Ядерно-геохимические методы. Новосибирск, 1976, с. 55-63.

2. ПАРХОМЕНКО В.С. Определение микроэлементов в стандартах горных пород.- См. статью наст. сб.

3. Al-Shahrastani H., Al-Atyia M.J. Determination and geochemical significance of trace elements in Iraqi crude oils using instrumental neutron analysis.-"J. Radioanal. Chemistry". 1973, v. 14, pp. 401.

4. Buenafama H.D., Lubkowitz J.A. The stability of trace metals suspensions in heavy crudes as determining by neutron activation analysis.-"Modern Trends in Activation Analysis". München, 1976, september, pp. 13-18.

5. Shah K.R., Filby R.H., Haller W.A. Determination of trace elements in petroleum by neutron activation analysis.-"J. Radioanal. Chem.". 1970, v. 6, p. 413.

В.И.Волегжанин, В.Я.Жаворонков, С.Т.Шестель

О ТОЧНОСТИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩИХ ФЛЮИДОВ

Неоднородность нейтронного потока по сечению пеныла с облучаемыми пробами существенным образом сказывается на точности активационного анализа [1]. Этот эффект особенно проявляется при анализе проб, содержащих водород в макроколичествах. С целью получения количественных оценок было проведено изучение неоднородности нейтронного потока по пенылу с водородосодержащими про-

бами для вертикального канала ВЭК-10 реактора ИРТ-2000 (г.Томск).

Для работы использовались: многоэлементный эталонный раствор, содержащий ванадий, алюминий, медь, и эталонный раствор хлора. Эталонные растворы были расфасованы в полиэтиленовые ампулы. Точность дозировки тестовых элементов, как это видно из табл. I, например, для эталона хлора, не хуже 1% в доверительном интервале 0,95. Семь ампул либо многоэлементного эталона, либо эталонного раствора хлора облучались одновременно в фиксированной геометрии в канале с потоком тепловых нейтронов $5 \cdot 10^{10}$ нейтр. см²/сек (см. рис. 1а).

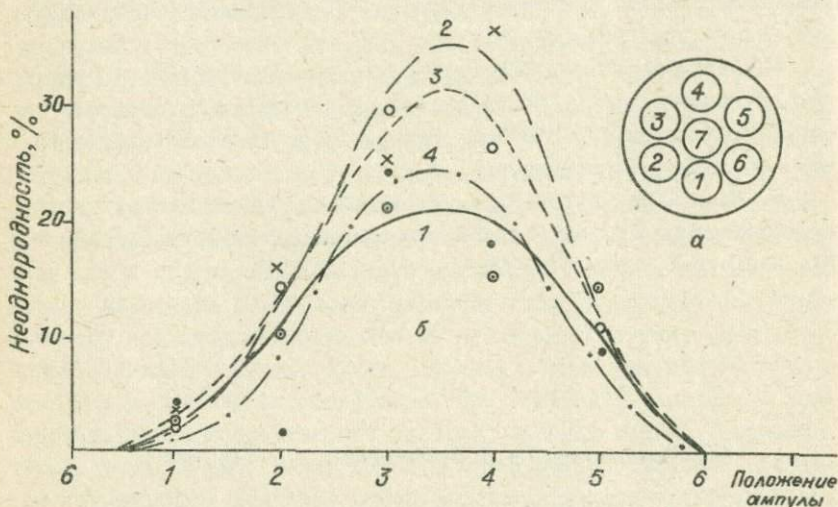


Рис.1. Зависимость неоднородности потока от расположения ампул в пенале.

а - схема расположения проб в пенале, б - неоднородность потока: 1 - по ванадию-52, 2 - по алюминию-28, 3 - по хлору-38, 4 - по меди-65.

Время облучения для многоэлементного эталона составляло 30 сек., а для хлора - 3 минуты. Время остывания - соответственно 2 и 4 мин. Активность образовавшихся изотопов измерялась спектрометром, в состав которого входил германий-литиевый детектор ДГДК-

60 В, спектрометрический усилитель "Лангур", анализатор импульсов АИ-4096-2-АВ-100. Суммарное разрешение системы составляло 5,5 кэВ. Время измерения многоэлементного эталона равнялось 50 сек., интервал между началом измерения двух проб составлял 1 мин. При измерении хлора эти времена соответственно равнялись 160 сек и 3 мин. В связи с тем, что измерялась активность короткоживущих изотопов, начало измерения каждой пробы фиксировалось, и в дальнейшем вводился коэффициент, учитывающий распад изотопов.

Как показали исследования, величина активности существенным образом зависит от положения ампулы в контейнере. Активность одной из ампул, расположенных на периферии пенала, принимает минимальное значение, а диаметрально противоположная ампула, как правило, имеет максимальную активность. При этом номера ампул, дающих экстремальные значения активностей, изменяются случайным образом при повторении циклов облучения, что свидетельствует о случайной ориентации пенала в горизонтальной плоскости к внешней неоднородности падающего на него потока нейтронов. На рис. 1 б приведена величина неоднородности потока для случая, когда минимальная активность соответствует ампуле в гнезде № 6. Как видно из рисунка, максимальная величина разности активностей может достигать 21% для ванадия, 36% для алюминия, 24% для меди, 26% для хлора.

При измерениях с использованием относительного метода необходимо сравнивать активности пробы и эталона, размещенных в разных точках пенала. Естественно, точность измерений будет зависеть от их взаимного расположения. В таблице 2 приведены максимальные величины ошибок для различных случаев расположения пробы и эталонов. При этом использованы следующие обозначения: А - диаметрально противоположное размещение пробы и эталона на периферии пенала; Б - пробы на периферии пенала, эталон в центре (поз. 7, рис. 1а); В - проба в центре, два эталона на периферии в диаметрально противоположных точках; Г - проба и два эталона в соседних с ней ячейках на периферии пенала; Д - проба на периферии пенала и 3 эталона в соседних с ней ячейках, включая центральную; Е - проба в центре и 3 эталона на периферии; Ж - проба в центре и 6 эталонов на периферии пенала. Как видно из

Т а б л и ц а I
Точность дозировки тестовых растворов

№ пп	№ ампулы	Вес ампулы с пробой, г	Вес ампулы, г	Вес пробы, г	P-P _{ор.}
I	531	1,9471	0,4526	1,4945	0,0013
2	532	1,9372	0,4515	1,4857	0,0101
3	533	1,9616	0,4729	1,4887	0,0071
4	534	1,9860	0,4882	1,4978	0,0020
5	535	1,9806	0,4804	1,5002	0,0044
6	536	2,0218	0,5302	1,4916	0,0042
7	537	1,9704	0,4686	1,5018	0,0060
8	538	2,0047	0,5123	1,4924	0,0034
9	539	2,0017	0,4894	1,5123	0,0165
10	540	1,9595	0,4756	1,4839	0,0119
11	541	1,9917	0,4883	1,5034	0,0076
12	542	2,0019	0,5106	1,4913	0,0045
13	543	2,0146	0,5158	1,4988	0,0030
14	544	1,9936	0,4980	1,4956	0,0002
15	545	2,0033	0,5042	1,4991	0,0033
Среднее:			0,4892	P _{ор.} = 1,4958 ± 0,0147	

табл. 2, случаи А и Б характеризуются значительными ошибками измерений. Хотя при взаимном расположении проб и эталонов в случаях В, Е, Ж ошибка за счет неоднородности потока мала, использование такой геометрии на практике ограничивает экспрессность методики и увеличивает трудоемкость анализа. При анализе проб удобно использовать геометрию Г, которая позволяет облучать одновременно 3 пробы и 4 эталона. Она характеризуется максимальными ошибками за счет неоднородности потока в пределах 10±13% при средних ошибках 5±7%, что вполне соответствует ординарной точности относительного метода анализа. Случай Д, также позволяющий работать с тремя пробами и четырьмя эталонами, менее предпочтителен, в сравнении с Г, так как обеспечивает несколько меньшую точность и требует больших затрат труда при обработке результатов.

Т а б л и ц а 2
Неоднородности потока

Взаимное расположение ампул	№ пози- ции	Величина разности, %			
		V	Al	Cu	Cl
А	1	15	41	29	41
	2	5	3	8	2
	3	21	25	24	22
	4	13	29	23	29
	5	4	3	7	2
	6	26	33	31	29
Б	1	13	20	13	17
	2	5,6	0,0	8,4	3,0
	3	7,8	13	16	13
	4	1,6	15	13	16
	5	1,0	3,3	0,8	0,7
	6	16	16	10	12
В	1	5	0,5	1,8	2,5
	2	3,2	1,6	4,3	1,8
	3	2,6	0,7	4,7	1,6
Г	1	2,2	12	3,0	9,1
	2	4,1	0,7	12	2,8
	3	9,6	5,3	13	9,2
	4	2,2	10	5,1	8,5
	5	5,1	5,5	3,6	5,0
	6	8,7	4,2	3,7	3,8
	Средн.	5,3	6,3	6,7	6,4
Д	1	5,8	14,4	6,2	12
	2	4,7	0,51	11	2,8
	3	9,0	7,8	14	7,7
	4	0,9	12	7,7	13
	5	3,0	4,7	2,7	3,6
	6	11	8,0	6,0	6,7
	Средн.	5,7	7,9	7,9	7,6
Е	1	1,3	1,6	2,2	0,35
	2	5,8	1,3	0,8	1,9
Ж	1	3,6	0,1	0,73	0,8

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты вариации при определении ванадия
в различных образцах нефти

№№ пп	№ пробы	№ облуч.	Содержание, 10^{-5} г/г	Среднее содержание, 10^{-5} г/г	Коэфф. варианц. %
1	2	3	4	5	6
I	275	206 27	3,5 3,8	3,6	6,2
2	170	204 12	4,8 4,4	4,6	6,15
3	167	239 11 8 204	6,1 6,2 6,1 6,6	6,2	3,95
4	134	44 214	4,1 4,3	4,2	3,36
5	171	13 204 239	4,3 4,2 4,3	4,3	1,6
6	169	12 240 206	4,0 4,1 4,2	4,1	2,4
7	103	39 236 211	3,7 3,7 3,3	3,6	1,8
8	115	40 213	4,5 4,7	4,6	2,2
9	154	47 238	5,4 5,2	5,3	1,9
10	168	12 208	5,6 5,8	5,7	2,5
11	272	26 69 210	5,1 5,1 5,6	5,3	5,5
12	177	15 16	4,4 4,3	4,35	1,6
13	178	15 17 208 113	5,6 6,4 5,8 6,4	6,0	2,9
14	270	26 69	6,4 6,3	6,35	1,1

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6
15	185	185 205	3,8 3,6	3,7	3,8
16	179	15 17	4,4 4,5	4,45	1,6
17	180	17 113	4,6 4,8	4,7	3,0
18	175	14 16 205	3,3 3,7 3,3	3,4	1,6
19	181	113 62	6,3 7,0	6,6	7,5
20	89	38 213	6,0 6,2	6,1	2,3
21	277	28 71 206	4,3 4,2 4,2	4,2	0,12
22	151	237 46 211	3,1 2,94 3,2	3,1	4,5
23	312	92 211	5,3 5,7	5,5	3,6
24	200	24 67	5,3 5,5	5,4	1,8
25	202	25 68	5,7 5,1	5,4	5,5
26	195	22 66	5,9 5,7	5,8	2,43
27	201	24 209 36	6,4 7,2 6,7	6,8	5,9
28	203	25 209	6,4 6,3	6,35	1,1
29	309	91 211	5,6 5,8	5,7	2,5
30	310	92 239	6,7 6,5	6,6	2,1
31	27	36 212	6,7 6,2	6,4	4,4
32	199	24 209	5,9 6,3	6,1	4,6
33	193	22 65	6,3 6,6	6,4	2,5

Т а б л и ц а 4

Воспроизводимость результатов анализа сырых нефтей

№ пробы	№ облучения	Содержание 10^{-5} г/г; Р.	Р-Р _{ср.}	№ пробы	№ облучения	Содержание 10^{-5} г/г; Р.	Р-Р _{ср.}
	Нефть 802				Нефть 10 к.		
45	I	3,05	0,035	65	II9	6,3	0,294
45	II4	2,93	0,085	66	II9	7,3	0,706
46	I	3,50	0,485	68	II9	6,6	0,006
46	II4	3,50	0,485	70	I20	7,2	0,606
47	2	3,37	0,355	72	I20	6,6	0,006
48	2	2,90	0,115	74	I2I	6,1	0,494
49	2	3,30	0,285	75	I2I	6,6	0,006
49	II5	3,04	0,025	76	I2I	7,0	0,406
50	3	2,94	0,075	77	I22	7,2	0,606
50	II5	2,80	0,215	78	I22	6,4	0,194
51	3	3,10	0,085	79	I22	6,0	0,594
52	3	2,94	0,075	80	I22	6,7	0,106
53	5	2,90	0,115	81	I23	6,2	0,394
53	II6	2,60	0,415	82	I23	6,3	0,294
54	5	2,90	0,115	66	8	6,3	0,294
54	II6	3,10	0,085	66	II	6,7	0,106
55	5	3,30	0,285				
56	6	2,80	0,215				
56	II6	2,70	0,315				
57	6	3,30	0,285				
57	II7	3,00	0,015				
58	6	3,04	0,025				
59	II7	2,70	0,315				
60	II7	3,10	0,085				
61	II8	2,90	0,115				
62	II8	2,80	0,215				
84	I23	2,90	0,115				
83	I23	2,90	0,115				

Среднее: Р_{ср.} = 6,59_± 0,81Среднее: Р_{ср.} = 3,015_± 0,46

Представляет интерес оценка точности метода при повторном анализе одних и тех же проб. В табл. 3 представлены результаты повторных определений содержания ванадия в 33 различных пробах сырых нефтей. Существенным является то, что при повторении анализируется та же самая проба, так как анализ является неразрушающим. Статистический анализ приведенных в таблице результатов свидетельствует, что коэффициент вариации повторных измерений не хуже 6% в доверительном интервале 0,95. Эта оценка хорошо согласуется со средней величиной ошибки за счет неоднородности потока при принятой нами геометрии размещения проб и эталонов (Г). Величину ошибки повторных измерений при необходимости можно уменьшить в несколько раз, вращая пенал в процессе облучения, либо используя большее количество эталонов, как это отмечалось выше (см. табл. 2; в, ж).

Воспроизводимость результатов анализа исследовалась на примере определения содержания ванадия в 28 пробах нефти 802 (месторождение Федоровское, пласт БС 10) и в 16 пробах нефти 10 к (месторождение Западный Сургут, пласт БС 2+3). Результаты анализов представлены в табл. 4. Из таблицы видно, что относительная погрешность параллельных анализов 15,4% для нефти 802, 12,2% - для нефти 10 к в доверительном интервале 0,95. Полученные оценки более, чем в 2 раза отличаются от оценки точности повторных измерений. Это, по всей вероятности, свидетельствует о неоднородности состава исходной пробы, которая вносит существенную ошибку при параллельных определениях. Учет подобных ошибок весьма сложен при анализе сырых нефтей, так как к настоящему времени отсутствует устоявшаяся процедура препарирования проб для инструментального нейтронно-активационного анализа.

В заключение авторы считают своим долгом поблагодарить Л.С.Коренбит за участие в обработке результатов измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dugain. Contribution to improvement in accuracy and reproducibility of routine activation analysis. Preprint of contributed condensations. The 1968 Intern. Modern Trends in activation analysis, Nat. Bureau stand. Maryland, pp. 474-482.

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В НЕФТЯХ

Определение содержания микроэлементов в нефтях и продуктах их переработки приобретает в последние годы все большее значение. При сжигании нефтепродуктов содержащиеся в них металлы попадают в атмосферу. На выброс многих элементов сейчас существуют весьма жесткие ограничения. Некоторые элементы, содержащиеся в нефтях, отравляют катализаторы крекинга. По концентрациям металлов в смазочных маслах можно определять износ двигателей и механизмов без их разбора. В то же время различия в содержании элементов в нефтях могут использоваться для идентификации нефтяных пластов и рекомендаций по эксплуатации скважин, а знание соотношений ванадий/никель, ванадий/хром [3] позволяет вывести некоторые геохимические заключения.

Если анализ нефтепродуктов с целью определения загрязнения среды или износа механизмов проводится достаточно широко и не встречает особых интерпретационных проблем, то анализ сырой нефти на микроэлементы вырастает в сложную проблему. Нефть в месторождении находится во взаимодействии и динамическом равновесии с вмещающей породой и нефтяными водами. Кроме того, нефть, поступающая из скважины, содержит в себе твердые, взвешенные частицы породы, захваченную попутную воду, эмульгированную воду и растворенную воду. Очевидно, что могут быть элементы, их соединения и соли различно распределяющиеся между фазами, например, находящиеся только в нефтях, распределяющиеся между нефтью и водной фазой или находящиеся только в водной фазе. Корректный анализ нефтей должен относиться только к нефтяной фазе или учитывать соотношения фаз и концентрации определяемых элементов в каждой из них. Однако на практике проводится анализ так называемых "сырых" нефтей, т.е. нефтей, поступающих из скважин. Интересно, что при анализе таких нефтей иногда наблюдается разброс данных, достигающий для некоторых элементов величины двух или трех порядков даже для одного и того же месторождения и при аккуратном пробоотборе [16].

Видимо, по этой причине затруднены сравнение и систематизация количественных данных по содержаниям элементов в нефтях, а интерпретация имеющихся в настоящее время данных стала возможной лишь для некоторых элементов, присутствующих количественно только в органической фазе, таких как ванадий и никель [3] и некоторых других, а особенно для соотношения их концентраций — параметра, не зависящего от наличия переменного количества водной фазы [2] (при определении из одной навески).

При написании настоящего обзора ставилась задача систематизации методик атомно-абсорбционного определения микроэлементов в нефтях с целью рассмотрения возможностей метода, выбора и последующей отработки лучших методик определения для дальнейшего развития метода применительно к анализу микроэлементов в нефтях.

Метод атомно-абсорбционного спектрального анализа (ААСА) еще не получил широкого распространения для анализа нефтей. Всего опубликовано менее двух десятков работ, в которых метод используется для анализа нефтей. Большинство работ имеют аналитико-методический характер, а случайно выбранные нефти анализируются в качестве примера. К анализу же смазочных масел относится около семи десятков работ, в которых определялось содержание металлов, вносимых в масло с присадками или попадающих в масло в результате работы механизмов и их износа. Около шестидесяти работ относятся к определению содержания металлов в легких и тяжелых топливах, асфальтенах и остатках дистилляции. В кратком обзоре мы рассмотрим работы, в которых нефть анализируется методом ААСА, и часть работ по анализу нефтепродуктов, в которых используются методические приемы, полезные для разработки методик анализа нефтей.

Прежде всего будут представлять интерес данные о том, какие элементы периодической системы определялись в нефтепродуктах и нефтях методом ААСА. Мы составили эти элементы в ряд в порядке уменьшения количества работ, в которых выполняется их определение:

свинец, никель, медь, железо, цинк, серебро, кальций, магний,
хром, натрий, барий, кадмий, олово, марганец \geq 6 работ $>$

алюминий, ртуть, кобальт, калий, бериллий, литий, сурьма, молибден, селен, сера, стронций, кремний, висмут, фосфор, титан. Большое количество работ, в которых производилось определение свинца (33), объясняется анализом бензинов на тетраэтилсвинец. Определение марганца встречается в 6 работах и титана — в одной. Подчеркнуты элементы, которые определялись также в нефтях. Фосфор определялся в смазочных маслах по методу молекулярной эмиссии в пламени.

Методом атомно-абсорбционного анализа можно определять более 75 элементов, но как следует из приведенных выше данных, возможности метода при анализе нефтепродуктов, а особенно нефтей, не использовались даже на треть. Атомно-абсорбционный спектральный метод анализа осуществляется с помощью относительно недорогой аппаратуры, выпускаемой для продажи во многих странах. По чувствительности и экспрессности определения ряда элементов метод ААСА превосходит нейтронно-активационный метод анализа. От спектрального атомно-эмиссионного метода анализа он выгодно отличается большей точностью. Для анализа нефтепродуктов он выгодно отличается еще тем преимуществом, что пробы могут анализироваться непосредственно в жидком состоянии без длительной предварительной обработки.

Аппаратура атомно-абсорбционного метода анализа состоит из двух принципиальных частей — атомно-абсорбционного спектрофотометра, который осуществляет измерение степени резонансного поглощения света атомными парами, и атомизирующего устройства, в котором элементы вводимой пробы атомизируются до парообразного атомарного состояния под воздействием высокой температуры. Метод сравнительный; поглощение атомизируемых образцов сравнивается с поглощением света для стандартов известной концентрации.

Согласно литературным данным для анализа нефтепродуктов использовались следующие атомизирующие устройства: горелки разных конструкций с пламенами: закись азота — ацетилен, воздушно-ацетиленовое, воздушно-пропановое, воздушно-водородное, водородно-кислородное, водородно-азотное (диффузное) и пламя сгорания реактивного топлива TC-I; CFA (carbon-filament atomizer) — тонкий угольный стержень, нагреваемый электротокком. В центре сверху выполнено углубление, куда помещается небольшое количест-

во, около 1 мкл образца; CRA (carbon-rod atomizer) - представляет собой угольный стержень, средняя часть которого, перпендикулярно к стержню, выполнена в виде небольшой трубочки со сквозным отверстием. В трубочку вводится до 20 мкл пробы. HGA (heated graphite atomizer) - графитовая трубка, внутрь которой вводится проба, до 100 мкл.

Все указанные графитовые атомизаторы нагреваются электрическим током, пропускаемым через графит. Силой тока регулируется температура; возможен выбор довольно сложных температурных программ, включающих последовательные стадии - испарение растворителя, сушка пробы, озоление, атомизация. Температура графитового атомизатора может достигать 3000°C , и для предотвращения сгорания в кислороде воздуха графит обдувается или защищается током азота или аргона.

По нашему мнению, наиболее сложной проблемой при анализе нефтепродуктов является обеспечение соответствующими стандартными растворами сравнения. Водные стандартные растворы не обеспечивают равного абсорбционного сигнала с растворами на основе органических растворителей. При пламенной атомизации такая замена раствора приводит к изменению состава газов пламени и его температуры; в графитовых атомизаторах имеет место различие в смачивании графита и как следствие различие в образовании облака атомных паров - абсорбционный сигнал от органического стандартного раствора чаще меньше, чем от водного, той же концентрации.

Разработан ряд приемов для обеспечения корректной калибровки прибора. Лучший из них - использование в качестве стандартов растворов металлоорганических солей или соединений в том же органическом растворителе, который используется для разведения анализируемых образцов, например, в ксилоле, метилизобутилкетоне, тетрагидрофуране и др. [14, 20, 24, 33]. При анализе же масел и нефтей, когда разведения проб не производилось, в качестве стандартов применялись растворы металлоорганических соединений в масле, очищенном от следов металлов [4, 5, 6, 13].

Для приготовления стандартных растворов использовались металло-органические соединения разных органических радикалов, по нашей систематизации насчитывается более 25 таких органических

радикалов. Наиболее часто используемые соли: циклогексанбутираты, нафтенаты и капраты. В ряде стран коммерчески доступны готовые головные стандартные растворы на основе масел или органических растворителей. Например, стандарты Национального Бюро Стандартов, США. Стандартные растворы "Коностан", Континентал Ойл Компани [12] выпускаются на следующие 29 элементов: литий, бериллий, натрий, магний, калий, кальций, титан, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, иттрий, молибден, серебро, кадмий, олово, сурьма, барий, лантан, свинец, цинк, бор, алюминий, кремний, фосфор, висмут. Они представляют собой растворы металлоорганических соединений, с исходной концентрацией 5 г металла/литр, в парафиновом углеводородном масле, растворимом в кетонах, ароматических и предельных углеводородах без выпадения солей в осадок. Растворы совместимы между собой и выпускаются также смешанные стандарты Д-12, Д-20, С-20 на 12 и 20 элементов в одном растворе. С другой стороны, капраты металлов, видимо, являются достаточно удобными основными веществами для приготовления самостоятельно в лаборатории стандартов в органических растворителях. Синтез капратов, состав и устойчивость стандартных растворов на основе капратов детально исследованы в работе [15].

Трудности приготовления металлоорганических стандартов и работы с ними искусно обходятся рядом авторов. Индийские исследователи предложили метод использования водных стандартных растворов на основе солей минеральных кислот при определении железа [37] и меди [38] в нефтях и несмешивающихся с водой нефтепродуктах. Метод основан на допущении, что если через пневматический распылитель одновременно пропускать анализируемую пробу нефтепродукта (разбавленную в 5 раз метилизобутил-кетонем) и водный раствор, то образуется тонкая эмульсия, которая поступает в пламя с тем же соотношением компонентов, как и в распылитель. Для этого использовался Т-образный капилляр, один конец которого присоединялся к распылителю, а два остальных, равных по длине конца опускались — один в органический раствор, другой — в водный. Калибровался прибор при засасывании холостого органического раствора и стандартного водного. При засасывании воды и органического раствора пробы производились требуемые из-

мерения. В результат вводилась поправка на соотношение вязкос - тей водного и органического растворов. Метод весьма перспекти - вен, хотя, по нашему мнению, требует дальнейшего эксперимен - тального обоснования.

Известен и другой, но более трудоемкий метод, открывающий ту же возможность использовать водные растворы в качестве стан - дартных растворов сравнения. Это - эмульгирование образцов мас - ла в воде при определении цинка, кальция, бария и магния [19]. Вествуд [40] к 1 мл масла добавлял 2 мл эмульгатора (алкил-фе - ниловый эфир полиэтиленгликоля или нефтяной сульфонат натрия), эмульгировал перемешиванием смеси на магнитной мешалке, разво - дил водой до 200 мл, добавлял хлорид калия и азотную кислоту. Далее эмульсия, как водный раствор, распылялась в пламя закись азота-ацетилен для определения магния, кальция и бария и в пла - мя воздух-ацетилен - для определения цинка. Автор также пришел к выводу, что свинец в бензине значительно удобнее определять в водной эмульсии, чем в органических растворителях.

Авторы работы [1] исследовали возможность уравнивания вли - яния различных матриц путем использования органических кислот в качестве растворителей. В органических кислотах растворялись как образцы смазочных масел, так и неорганические соли метал - лов для приготовления стандартных растворов. Пропионовая кисло - та дала наилучшие результаты. С той же целью авторы работ [17, 18] использовали смесь растворителей: 5 объемных частей цикло - гексана, 3 части бутанола и 2 части метилового спирта. Смесь объемом 100 мл может растворить до 10 мл водного раствора и 0,3 грамма нефти. При анализе смазочных масел рекомендуется добав - лять 1 объем концентрированной соляной кислоты на 20 объемов растворителя для растворения частиц металлов в масле.

Авторы работы [21], чтобы исключить влияние органической матрицы, предпочитали реэкстрагировать легкие элементы из мазу - тов смесью органического растворителя с разбавленной соляной кислотой с последующим определением лития, натрия, калия, каль - ция, алюминия и селена в водной фазе, используя подходящие пла - мена. Авторы работы [9] реэкстрагировали свинец из бензинов 40% азотной кислотой с последующим определением свинца в водной фа - зе с помощью атомизации в GRA. В то же время, авторы работы [11],

после извлечения свинца в водный раствор иодмонохлорида, экстрагировали свинец обратно в органическую фазу с помощью метилизобутил кетона для атомизации в воздушно-ацетиленовом пламени.

Большие затруднения при анализе смазочных масел вызывало обстоятельство, что загрязняющие металлы присутствуют в отработанных маслах в виде частиц металлов микронного размера. Моделирование процессов распыления и атомизации частиц металлов переменного размера, взвешенных в маслах, показали очень малую эффективность их атомизации, в том числе и в высокотемпературных пламенах [39]. Процент открытия железа равен соответственно 3,6% для частиц размером 1,2 микрон и 1,5% для частиц железа 3,0 микрон в пламени воздух-ацетилен [8]. Эмиссионный спектральный анализ также не эффективен в данном случае и дает процент открытия железа 24 и 28% соответственно. Решение проблемы найдено путем добавления соляной кислоты в растворители, используемые для разведения проб [17,18,26].

Другим затруднением при анализе нефтепродуктов на некоторые металлы при атомизации в пламенах явилось влияние анионов металло-органических соединений на величину абсорбционного сигнала металла, который связан с анионом. В большинстве случаев это можно объяснить разной скоростью сгорания различных соединений, особенно, в низкотемпературных пламенах, получающихся при поступлении органических растворов в пламя. Добавление галогенов в органический раствор полностью уравнивает эффект влияния различных анионов [22,23]. При этом соединения KJ , NaJ , J_2 дают равный эффект и более значительный, чем остальные галогены и их соединения.

Влияние больших содержаний алюминия, бария, фосфора и ванадия, которые, как известно, образуют труднодиссоциирующие окислы, на определение кальция в воздушно-ацетиленовом и закись азота-ацетилен пламенах было подавлено добавлением заметных количеств лантана в виде капрата лантана [28]. Метод рекомендуется для определения содержания кальция в нефтях, где может быть много ванадия, и в смазочных маслах, где может быть много бария и фосфора за счет присадок к маслам.

Многие авторы предпочитали полное термическое разложение проб нефтепродуктов с озолением, кислотным растворением остатка

и последующим атомно-абсорбционным определением металлов в водном растворе. Очевидно, что эти методики длительны и очень трудоемки; могут наблюдаться как потери элементов при разложении нефтепродуктов, так и, что еще более опасно, загрязнения проб вносимые с реактивами и со стенок посуды. Поэтому прямые методы определения элементов в нефтях, особенно в беспламенных графитовых атомизаторах, очень привлекательны.

В 1971 году Оддо [29] и Оманг [30] опубликовали работы по определению никеля и ванадия в нефтях путем атомизации проб в НБА. Оманг использовал в качестве стандартов сравнения водные растворы ванадата аммония и сульфата никеля. Пробы нефтей перед вводом в атомизатор разводились ксилолом. Органические пробы вводились в объемах не более 10 мкл, иначе отмечались большие отклонения от водных стандартов. Озоление проб в открытых платиновых чашечках привело к потерям никеля (около 15%), потери ванадия не отмечены. Из работы [30] остается неясной величина уменьшения сигнала при вводе объема 10 мкл органического раствора. Если она заметна, то можно допустить, что потеря ванадия при методе озоления (и уменьшение абсорбционного сигнала) компенсировалась уменьшением сигнала при определении ванадия в исходном органическом растворе; т.е. была потеря ванадия при озолении, и, аналогично, потеря для никеля была более отмеченных 15%.

Автором для приготовления стандартных растворов использовалась экстракция никеля и кобальта дитизоном, а ванадия, железа, молибдена, алюминия, кальция и магния 8-оксихинолином в толуоле при определении элементов в нефтях в атомизаторе НБА и пламени воздух-ацетилен.

При атомизации проб масел в СГА атомизаторе наблюдалось большое влияние посторонних элементов. Адлер и Вест [4] значительно улучшили метод СГА, инструментальным приемом освободив его от помех, введя ограничение луча света узкой щелью, непосредственно над углублением в угольном стержне, в котором помещается анализируемая проба. При определении серебра и меди в смазочных маслах 0,65 мкл масла наносилось непосредственно на стержень [4]. Стандартами сравнения служили растворы 2-этилгексаноата серебра и нафтената меди в масле SAE-10 без металлов.

Помехи от большого избытка в пробах серебра, меди, железа, хрома, свинца, цинка, фосфора, серы и бария были незначительны (кроме кальция). Чувствительность определения (на 1% абсорбции) была $0,13 \cdot 10^{-10}$ г для серебра и $0,22 \cdot 10^{-10}$ г для меди. Пределы обнаружения (по 2-сигмовому критерию) - $1,05 \cdot 10^{-10}$ и $1,90 \cdot 10^{-10}$ г, соответственно для серебра и меди.

Аналогичная техника определения никеля в нефтях и тяжелых топливах при вводе пробы объемом 1 мкл показала чувствительность $1 \cdot 10^{-10}$ г никеля и предел обнаружения $8,4 \cdot 10^{-10}$ г при коэффициенте вариации $\pm 7\%$ [5]. Авторы работы [5] столкнулись с явлением образования на стержне налета типа глазури при атомизации проб при 2700°C , по которой следующая проба нефти начинала растекаться. Прожигание на воздухе в течение нескольких секунд при 3000°C снимало явление растекания и улучшало воспроизводимость. При определении серебра, меди, железа, никеля, свинца в нефтях и маслах в работе [14] наблюдалось большое влияние природы растворителей (ксилон, четыреххлористый углерод, бутилацетат, 40% азотная кислота) на величину абсорбционного сигнала. В то же время отсутствовало влияние природы органического аниона, связанного с металлом. Атомизация проводилась в CRA-61, производства фирмы Вариан-Техтрон, в котором использовался обычный, проницаемый для органических растворителей графит. Различием в степени смачивания графита и проникновения раствора внутрь его объяснен эффект влияния природы растворителя. Новая конструкция CRA-63 выполняется из плотного, пиролитического графита, как и заменившая ее CRA-90.

Исследование возможности определения элементов в нефтях с помощью CRA-63 проведено в работе [6]. Авторы модифицировали приставку для получения максимальной температуры до 3500°C и увеличения скорости нарастания температуры. Определялись кобальт, магний, натрий, олово, кадмий, цинк и алюминий. В качестве стандартов использовались растворы металлоорганических солей определяемых элементов в ксилоле и также "Констан Д-20" стандарт в масле. Авторы нашли, что стандарты в ксилоле дают те же величины абсорбции, что и стандарты на основе масла. Добавление водорода в защитный газ повышает чувствительность определения алюминия и олова, причем, увеличение для олова в 5-7 раз, что

объясняется смещением равновесия образования окиси олова. Авторы подробно изучили влияние 10-, 100- и 1000-кратных избытков разных металлов на определение исследуемых элементов. Алюминий, марганец и молибден не оказывают влияния. Кальций влияет только на определение олова в 100-кратном и более избытке. Ванадий влияет на определение кобальта в 100-кратном избытке. Олово влияет только на определение магния и натрия в 100-кратном избытке. Эффект влияния более значителен при 1000-кратном избытке. Авторы использовали и рекомендуют использовать метод добавок (внутреннего стандарта), который учитывает эффект влияния избытка посторонних элементов.

Роббинс при определении марганца в нефтях, дизельных маслах и топливе с помощью CRA-63 также использует технику метода добавок для предотвращения эффекта влияния состава пробы [33]. Следует добавить, что чувствительность систем CRA и CFA к матричному эффекту и большому избытку других катионов можно объяснить конструктивными особенностями, состоящими в том, что ток защитного газа быстро размывает облако атомного пара, делая пиковый сигнал очень чувствительным к скорости испарения анализируемого элемента. В системе HGA влияние посторонних элементов и матрицы будет значительно меньше за счет лучшего удержания и более длительного времени существования облака атомного пара. Экспериментально этот эффект для нефтей или нефтепродуктов в HGA еще не изучен.

В отличие от других работ, Роббинс [32] обнаружил влияние органического радикала на величину сигнала свинца при его определении с помощью CRA в бензине. Для атомизатора использовался не пиролитический графит. Для уравнивания сигналов Роббинс добавлял к раствору бензина в метилизобутил кетоне иод, что решило проблему.

Малая, недостаточная чувствительность для бериллия при определении в беспламенных графитовых атомизаторах объясняется свойством бериллия образовывать труднодиссоциируемый карбид бериллия. Авторы работы [34, 36] значительно увеличили чувствительность определения бериллия в нефтепродуктах (до 10 раз) в атомизаторах CRA-63 и HGA-70 с помощью покрытия внутренней поверхности трубок атомизаторов карбидами лантана и циркония. Для

этого внутрь трубок вводились растворы, содержащие 600 мкг лантана и 600 мкг циркония, проводилась атомизация при 1950°C. Образовавшиеся карбиды лантана и циркония при этой температуре устойчивы. Анализируемые пробы также затем атомизировались при температуре 1950°C для определения бериллия. Покрытие устойчиво более чем для 150 определений. Такая обработка увеличивает чувствительность определения также марганца в 2,6 раз, хрома в 1,8 раз, алюминия в 2,5 раза. Предел обнаружения в расчете на грамм нефтепродукта равен для бериллия 1,0 нг/г в HGA-70 и 10 нг/г в CRA-63. Коэффициент вариации равен 4,7% при определении 1 нг бериллия.

Интересный прием, который может быть очень полезным при анализе нефти и нефтепродуктов в беспламенных атомизаторах, использовали Кунду и Прево [27]. При определении меди в маслах в HGA-70 они на стадии озоления масла ввели в газовый поток кислород для улучшения процесса удаления матрицы. При потоке кислорода 0,6 л/мин и потоке аргона 0,3 л/мин для полного разложения 50% раствора масла в изоамилацетате, объемом 20 мкл, требуется 90 сек при температуре 490°C. В токе аргона для этого необходима температура 1100°C. Этот метод требует незначительного инструментального усовершенствования и будет незаменим при улучшении метода непламенного атомно-абсорбционного анализа и для определения в нефтях легколетучих элементов, таких как свинец (потери уже при 600°C), кадмий, цинк и др.

Известна также попытка изготовить многоканальный атомно-абсорбционный спектрофотометр на двенадцать выходных щелей и две многоэлементные лампы, предназначенный для анализа смазочных масел и нефтепродуктов [7] в пламенах ацетилен-воздух и закись азота-ацетилен. Авторы работы [31] проводили одновременное определение серебра и меди в маслах при атомизации в CRA. Прибор настраивался на длину волны между 327,4 и 328,1 нм при полосе пропускания около 0,7 нм, чтобы обеспечить одновременное пропускание аналитических линий серебра и меди. Элементы различались благодаря двухступенчатой программе атомизации: при 1000°C получали пик серебра, а при 1800°C — пик меди.

Инструментальным усовершенствованием техники ААСА следует также считать прибор для определения серы в маслах и нефтях.

Аналитическая линия серы лежит в дальнем ультрафиолете, 180,7 нм. Поэтому авторы работы [24] использовали вакуумный монохроматор, защищенное током азота пламя закись азота-ацетилен, заполненные азотом трубки в качестве световодов.

Чувствительность метода может быть также улучшена, если процедуру разложения образца сопровождать заметным концентрированием. Так при определении содержания кадмия в бензине, топливе и нефти образцы до 100 грамм разлагали с серной кислотой и затем озоляли. Остаток растворяли в 10 мл разбавленной соляной кислоты для атомизации в пламени [35]. При определении ртути в нефтях [25] проба нефти разлагалась при кипячении смесью серной и азотной кислот, затем ртуть восстанавливалась до элементарного состояния, собиралась в кислом растворе перманганата калия, и из него повторно восстанавливалась с переносом паров в специальную абсорбционную ячейку для измерения концентрации паров ртути.

Остается отметить применяемую технику дозирования проб при вводе аликвот для ААСА нефтей и нефтепродуктов. В пламенных вариантах проба засасывается через узкий капилляр пневматического распылителя, и пробы нефти или масла, по причине их большой вязкости, должны быть разбавлены органическим растворителем. Разбавление также проводится для уравнивания вязкости, а по возможности и состава проб и стандартов. На необходимость соответствия вязкости определяемых растворов и стандартов еще раз указали авторы работы [20] при определении следов железа в нефтях. Но для дозирования в непламенные атомизаторы разведение проб не обязательно. Согласно опубликованным данным, для введения нефтей и масел в непламенные атомизаторы использовались: микропипетки системы "Драммонд" со сменными стеклянными наконечниками [4,5,13], пипетки "Еппендорф" со сменными полиэтиленовыми наконечниками [27,30], шприцы производства фирмы "Гамильтон" [5,6,9,31], или прямое взвешивание [5]. Шприцы системы "Гамильтон" наилучшим образом подходят для дозирования и ввода проб нефти и масел. Эти шприцы разработаны первоначально для ввода проб в хроматографии. Отличительная их особенность в плунжере, который плотно перемещается внутри иглы. Благодаря этому исключены обычные проблемы воздушных пузырей, влияние прилипания материа-

да к стенкам дозирующего устройства, влияние различия в вязкости и плотности проб. Нефть, масло и растворы можно дозировать одинаково точно по объему, не приводя их к одинаковой вязкости. Благодаря плунжеру шприц быстро отмывается от следов предыдущей пробы для отбора следующей.

В заключение следует привести сравнительную характеристику методов.

Атомизация в HGA дает наиболее чувствительный метод определения. По пределам обнаружения эта система в среднем на порядок лучше (пределы обнаружения ниже) системы CRA и на полтора порядка лучше системы SFA. В то же время пределы обнаружения при атомизации в HGA на 2 или 3 порядка ниже пламенных вариантов атомизации, что зависит от природы определяемых элементов.

Влияние помех от органической матрицы значительно меньше в непламенных методах атомизации, так как органическая часть отгоняется на предварительных стадиях температурной программы. В случае использования атомизатора из пиролитического графита влияние органической матрицы происходит лишь за счет различия в растекании пробы внутри атомизирующей ячейки. Влияние большого избытка солей в пробе над определяемым элементом, как правило, уменьшается в ряду: пламя - SFA - CRA - HGA. Избыток солей в пламенном варианте легко нормализуется добавлением лантана. В непламенных вариантах добавление лантана также полезно для увеличения чувствительности определения ряда элементов образующих карбиды.

Атомизация в пламени воздух-ацетилен дает возможность определения лишь половины элементов из числа определяемых методом AACA. Использование более высокотемпературного пламени закись азота-ацетилен дает возможность определения остальных элементов. В то же время непламенные методы атомизации обладают большей универсальностью, они позволяют определять все доступные пламенным вариантам элементы с большей чувствительностью. Использование низкотемпературных приемов разложения проб нефти может еще более расширить возможности непламенных вариантов.

Несмотря на указанные ограничения, пламенные варианты анализа нельзя отвергать. Их преимуществом является большая экспрессность определения на приборе (из нашего опыта быстрее око-

до пяти раз), они менее утомительны для оператора. Кроме того, атомно-абсорбционной аппаратуры в пламенном варианте значительно больше, она более доступна.

Из приведенных в обзоре данных следует, что описано достаточно большое число методик, и исследователь, в зависимости от конструкции имеющегося прибора, реактивов и оборудования, имеет возможность выбора подходящего варианта анализа. Наибольшей универсальностью, однако, при анализе нефтей будет обладать следующий вариант анализа и соответствующего оборудования: атомно-абсорбционный спектрофотометр с дейтериевым корректором фона, атолизатор системы НГА, дозаторы системы "Гамильтон". Это оборудование позволит анализировать пробы нефтей без разведения, а дополнительное разведение проб в 100 раз растворителем типа ксилола (или смешанным растворителем) в сочетании с возможностью ввода 1, 3 и 10 мкл пробы позволит легко достигать концентраций паров в атолизаторе оптимальных для настройки прибора. Стандартами сравнения лучше использовать растворы металлоорганических соединений в масле, очищенном от следов металлов. Использование кислорода на стадии разложения, также как и программ с плавным ростом температуры, позволят ускорить анализ, повысить точность определения и расширить круг определяемых элементов.

Таким образом, как показывает проведенный обзор, атомно-абсорбционный спектральный метод анализа является экспрессным, точным и относительно новым методом определения микроэлементного состава в нефтях и нефтепродуктах. Возможности метода еще не использовались достаточно полно, как в отношении количества определяемых элементов, так и усовершенствования и унификации методик.

В заключение выражаю благодарность кандидату геолого-минералогических наук В.А.Боброву за постановку вопроса и помощь в подготовке рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. КАБАНОВА М.А., ЛОСЕВА Д.А., ТУРКИН У.И. Атомно-абсорбционное определение примесей в смазочных маслах без использования металлоорганических соединений для эталонирования.- "Журн. приклад. спектроскопии", 1973, т. 18, с. 378.

2. БОБРОВ В.А. К вопросу анализа микроэлементов в нефтях (нейтронно-активационным методом). См. статью в наст. сб.

3. ФЛЕГОНТОВА Е.М., КАТЧЕНКОВ С.М., КОРДУС В.И. Микроэлементы в нефтях Мангышлака.- "Труды ВНИГРИ", 1973, вып. 342, с. 114-120.

4. Alder J.F., West T.S. Atomic absorption and fluorescence spectrophotometry with a carbon filament atom reservoir. Part IX. The direct determination of silver and copper in lubricating oils.- "Anal. Chim. Acta", 1972, v. 58, p.331.

5. Alder J.F., West T.S., Atomic absorption and fluorescence spectroscopy with a carbon filament atom reservoir. Part XII. Determination of nickel in crude and residual fuel oils by atomic absorption spectrometry.- "Anal. Chim. Acta", 1972, v. 61, p. 132.

6. Araktingi Y.E., Chakrabarti C.L., Maines I.S. Determination of trace metals in crude oils by nonflame atomic absorption spectroscopy.- "Spectrosc. Lett." 1974, v. 7, p. 97.

7. Barras R.G., H.W.Smith, Atomic absorption in the petroleum industry.- "7-th World Petrol. Congr., Proc. Mexico City 1967", 1968, v, 9, p. 65.

8. Bartels T.T., M.P.Slater, Comparison of the effectiveness of emission spectrographic and atomic absorption techniques for measuring iron particles in lubricating oils.- "Atomic Absorption Newsletter", 1970, v. 9, P. 75.

9. Brätzel M.P., Chakrabarti C.L. Determination of lead in petroleum and petroleum products by atomic absorption spectrometry with a carbon rod atomizer.- "Anal. Chim. Acta", 1972 v. 61, p. 25.

10. Buenafama H.D., Lubkowitz. The stability of trace metals suspensions in heavy crudes as determined by neutron activation analysis.- "Modern Trends in Activation Analysis, München. 1976, September 13-18".

11. Campbell K., Palmer J., Determination of trace amounts of lead in petroleum products by iodine monochloride extraction and atomic absorption analysis.- "Journal of the Institute of Petroleum (London)", 1972, v. 58, p. 193.

12. Conostan Standards. - "Anal. Chem.", 1977, v. 49, № 10, p. 189.

13. Everett G.L., West T.S., Williams R.W. The determination of tin by carbon filament atomic absorption spectrometry.- "Anal. Chim. Acta", 1974, v. 70, p. 291.

14. Hall G., Bratzel M.P., Chakrabarti C.L., Evaluation of a carbon rod atomizer for routine determination of trace metals by atomic absorption spectroscopy. Applications to analysis of lubricating oil and crude oil.- "Talanta", 1973, v. 20, p. 755.

15. Hearn W.E., Mostyn R.A., Bedford. Metal caprates as analytical standards for spectrometric oil analysis.- "Anal. Chem." 1971, v. 43, p. 1821.

16. Hitchon B., Filby P.H., Shah K.R. Geochemistry of trace elements in crude oils, Alberta, Canada.- "Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints", 1973, V. 18, p. 623.

17. Holding S.T., Matthews P.H.D. Use of a mixed solvent system for the determination of calcium and zinc in petroleum products by atomic absorption spectroscopy.- "Analyst", 1972, v. 97, p. 189.

18. Holding S.T., Noar J. Mixed Solvent system for the flame analysis of petroleum materials.- "Analyst", 1970, v. 95, p. 1041.

19. Hopp H.U. Atomic absorption spectrophotometric determination of zinc, calcium, barium and magnesium in mineral oil products.- "Erdöl und Kohle, Ergas, Petrochem." 1974, v. 27, № 8, p. 435.

20. Ibrahim R.J., Sabbah. S. "Atomic Absorption Newsletter", 1975, v. 14, № 5, p. 131.

21. Kaegler S.H. "Erdöl und Kohle", 1966, v. 19, p. 897.
22. Kashiki M., Yamazoe S., Oshima S. Determination of lead in gasoline by atomic absorption spectroscopy.- "Anal. Chim. Acta", 1971, v. 53, p. 95.
23. Kashiki M., Yamazoe, S., Oshima. The halogen addition method in atomic absorption spectrophotometry of organometallic complexes.- "Anal. Chim. Acta", 1971, v. 54, p. 533.
24. Kirkbright G.F., Marshall M., West T.S. Direct determination of sulfur in oils by atomic absorption spectrometry using an inert gas shielded nitrous oxide - acetylene flame.- "Anal. Chem." 1972, v. 44, p. 2379.
25. Knauer H.E., Milliman G.E. Analysis of petroleum for trace metals. Determination of mercury in petroleum and petroleum products.- "Anal. Chem." 1975, v. 47, p. 1263.
26. Kriss R.H., Bartels T.T. Improved atomic absorption techniques for measuring iron particles in lubricating oil.- "Atomic Absorption Newsletter", 1970, v. 9, p. 78.
27. Kundu M.K., Prevot A. Oxygen rich atmosphere for direct determination of copper in oils by nonflame atomic absorption spectrometry.- "Anal. Chem." 1974, v. 46, p. 1591.
28. Mostyn R.A., Newland B.T.N., Hearn W.E., Lanthanum as a releasing agent in atomic absorption spectroscopy in organic solvents.- "Anal. Chim. Acta", 1970, v. 51, p. 520.
29. Oddo N. Determination of nickel and vanadium in mineral oil matrix by flameless atomic absorption spectrophotometry. - "La Rivista dei Combustibili", 25, 1971, p.153.
30. Omang S.H. Determination of vanadium and nickel in mineral oils by flameless graphite tube atomization.- "Anal. Chim. Acta", 1971, v. 56, p. 470.
31. Reeves, R.D., Molnar G.J., Winefordner J.D. Rapid atomic absorption determination of silver and copper by sequential atomization from a graphite rod.- "Anal. Chem." 1972, v. 44.p. 1913.
32. Robbins W.K. Determination of lead in gasoline by heated vaporization atomic absorption spectrometry.- "Anal. Chim. Acta", 1973, v. 65. p. 285.

33. Robbins W.K. Analysis of petroleum for trace metals. The determination of trace quantities of manganese in petroleum products by heated vaporization atomic absorption.-

"Anal. Chem." 1974, v. 46, p. 2177.

34. Robbins W.K., Runnels J. H., Merryfield R. Analysis of petroleum for trace metals: Determination of trace quantities of beryllium in petroleum and petroleum products by heated vaporization atomic absorption.- "Anal. Chem.", 1975, v. 47, p. 2095.

35. Robbins W.K., Walker H.H. Analysis of petroleum for trace metals: Determination of trace quantities of cadmium in petroleum by atomic absorption spectrometry.- "Anal. Chem." 1975, v. 47, p. 1269.

36. Runnels J.H., Merryfield R., Fisher H.B. Analysis of petroleum for trace metals: A method for improving detection limits for some elements with the graphite furnace atomizer.- "Anal. Chem." 1975, v. 47, p. 1258.

37. Singhal K.C., Sinha R.C.P., Banerjee B.K. Use of aqueous standards for estimation of impurities in water-immiscible organic liquids by atomic absorption employing double capillary.- "Technology", 1971, v. 8, p. 166.

38. Sinha R.C.P., Banerjee B.K. Use of aqueous standards for estimation of trace amounts of copper in naphtha by atomic absorption spectrophotometry.- "Technology", 1973, v. 10, p. 297.

39. Taylor T.H., Bartels T.T., Crump N.L. Behavior of metal particles compared to organometallic compounds measured by flame atomic absorption spectrophotometry.- "Anal. Chem." 1971, v. 43, p. 1780.

40. Westwood L.C. A new sampling method for flame photometry. - "Developments in Applied Spectroscopy", 1971, v. 9, p. 235.

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В МОРСКОЙ ВОДЕ (ОБЗОР)

На дне морей и океанов формируются месторождения полезных ископаемых и для изучения процессов их образования важно изучать распределение химических элементов в морской воде. По количественному содержанию эти элементы подразделяются на макроэлементы (натрий, хлор, сера, кальций, калий, бром, углерод) и микроэлементы — все остальные. Изучение распределения макро- и микроэлементов в морской воде важно для решения различных научных и прикладных задач, связанных с процессом переноса водных масс. На основе изучения концентраций элементов, поступающих в морскую воду из донных отложений и литосферы, можно судить о циркуляции как в придонных слоях, так и по всей толще океана.

Изучение содержания элементов в морской воде в настоящее время проводится в основном путем отбора проб с последующим анализом их в лабораторных условиях, что требует значительного времени и не всегда обеспечивает достаточно высокую точность определения. Для оперативного и точного решения целого ряда геохимических, гидрофизических и прикладных задач необходимы экспрессные методы определения микроэлементов в морской воде. Таким методом может служить нейтронно-активационный (НА) [6, II]. Это наиболее точный, прямой и экспрессный метод анализа в настоящее время; НА позволяет определять большое число микроэлементов в чистых веществах, минералах, природных материалах, геохимических, геологических, биологических объектах и т.д. с порогами чувствительности 10^{-5} – $10^{-8}\%$. В последнее время этот метод с успехом используется и для определения ряда элементов в морской воде с порогами чувствительности: $(0,3-2,3) \cdot 10^{-7}$ — на серебро, $(3-7) \cdot 10^{-9}\%$ — на кобальт, $(0,57-3,8) \cdot 10^{-7}\%$ — на никель, $(3,3-6,4) \cdot 10^{-8}\%$ — на сурьму, $(1,0-1,3) \cdot 10^{-8}\%$ — на селен [5, 6, 9, 14].

Однако число работ, посвященных определению микроэлементов в морской воде по НА, к настоящему времени еще невелико. Это

объясняется наличием в морской воде больших концентраций натрия и хлора, имеющих высокие значения сечения активации тепловыми нейтронами. Поэтому облученная морская вода имеет большой радиационный фон, который биологически опасен и создает трудности при радиометрических измерениях. Как правило, этот фон устраняется либо отделением примесей от анализируемых элементов до облучения, либо радиохимическим выделением последних из облученной воды [9].

Для широкого внедрения НА в исследования морской воды первоочередной задачей является разработка удовлетворительных способов концентрирования анализируемых элементов до облучения.

Наряду с традиционными методами радиохимического концентрирования по методике соосаждения сейчас все большее применение находят методы сорбционного извлечения микроэлементов из морской воды [3,7]. Использование селективных сорбентов для концентрирования микроэлементов из морской воды позволяет значительно упростить методику их определения.

Однако в литературе на сегодняшний день мало данных о поглотительной способности различных типов сорбентов по отношению к микроэлементам натуральной морской воды, что связано по-видимому, с малой изученностью процессов, протекающих на ионитах при сорбции.

Известно, что состояние ионов высоковалентных элементов, к каковым относятся большинство микроэлементов морской воды, существенно влияет на их реакционную способность с различными реагентами. Селективная сорбция обусловлена индивидуальной природой как ионообменника, так и сорбируемых ионов; их склонностью к комплексообразованию и формой нахождения микроэлементов в морской воде [4].

В работе [7] проведено изучение сорбции микроэлементов морской воды ионообменными смолами, выпускаемыми промышленностью. Для проведения работ была изготовлена и смонтирована специальная сорбционная установка. Полученные данные показывают, что универсальные иониты могут сорбировать ряд микроэлементов из морской воды, проявляя отличающуюся друг от друга сорбционную способность, что обусловлено их различной способностью к образованию комплексных соединений с ионами микроэлементов [7].

формы нахождения в морской воде кобальта, марганца, цинка, железа и способы их выделения рассматриваются в работе [17]. Микроэлементы концентрировались на катионе Дауэкс-50х-8. Показано, что в чистой морской воде марганец и цинк присутствуют в форме ионов: Mn^{2+} , Zn^{2+} ; кобальт в виде ионов Co^{2+} и $CoCl^+$; в меньшей степени, в виде Cl^- ($CoCl_4^{2-}$, $CoCl_3^-$, $CoCl_2^+$); хром находится в виде хромат-ионов (CrO_4^{2-}); железо присутствует в коллоидной форме. По интенсивности комплексообразования элементы располагаются следующим образом: железо > хром > цинк.

Авторы работы [19], определяя методом НА в водах Черного моря содержания марганца, железа, кобальта, ртути, селена, цинка, лантана и сурьмы, рассматривают вертикальное распределение общего количества взвеси и взвешенных железа, марганца и цинка (глубины отсчитывались от нулевого содержания O_2). Анализ вертикального распределения взвешенных микроэлементов показал, что железо в наибольшей степени связано с содержанием общего количества взвеси, и резкое изменение редокс-условий на уровне нулевого содержания O_2 не оказывает заметного влияния на его распределение. Для марганца и цинка это изменение играет важнейшую роль, приводя к образованию окиси марганца и сульфидов цинка. Скандий и лантан связаны с распределением силикатных взвесей; кобальт, сурьма и ртуть, видимо, в наибольшей степени осаждаются с окисью марганца; кроме того определенную роль играют силикатные частицы и сульфиды цинка. В распределении железа заметно влияние фитопланктона. Вертикальному распределению микроэлементов, растворенных в воде Черного моря, посвящена работа [2]. Химико-спектральным методом проведено определение растворенных в морской воде железа, меди, марганца, ванадия, кобальта, никеля, молибдена, алюминия, олова, свинца и титана. В результате проведенных исследований установлено чрезвычайно неравномерное вертикальное распределение железа, марганца и меди, и значительное — никеля, кобальта и ванадия.

В работе [18] приведены данные по концентрациям в морской воде прибрежной зоны близ Монако ряда элементов — цезия, железа, селена, гафния, стронция, золота, молибдена, никеля, цинка, рубидия, серебра, олова, бария. Использовался метод НА с радиохимическим разделением проб: пробы объемом 8 мл упаривались в

течение трех дней; остаток помещался в алюминиевый патрон и облучался в канале ядерного реактора. После проведения радиохимического разделения измерялась активность отдельных фракций и вычислялись концентрации химических элементов в исходной пробе.

Рассмотрим несколько подробнее методы определения меди, цинка, свинца. Определение концентрации этих элементов весьма важно для научных и прикладных задач; кроме того эти микроэлементы, играя существенную роль в биологическом цикле моря, значительно накапливаются в донных осадках.

МЕДЬ. Формы нахождения меди в морской воде изучены недостаточно [1]. В океанской воде могут образовываться ионы Cu^{+2} , а также CuCl^+ , $\text{Cu}(\text{OH})^+$. Наиболее нерастворимым соединением в океанской воде надо считать CuCO_3 ; хорошо растворимые комплексы дает Cu^{2+} с аминями, а также с NH_4 и NH_2 [19]. Если рассматривать формы существования меди в исследуемых растворах, то медь образует только два комплекса: в слабокислой среде — $\text{Cu}(\text{OH})^+$, а в щелочной $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$ и $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{-2}$ [1]. Медь находится в морской воде в виде взвеси. Она потребляется почти всеми морскими организмами и участвует в формировании железомарганцевых конкреций [13]. Концентрация меди в водах Мирового океана меняется от 0,5 до 17 мкг/л [19].

Для определения меди по НА чаще всего используется реакция $^{63}\text{Cu}(n, \gamma) ^{64}\text{Cu}$, идущая на тепловых нейтронах. Период полураспада образующегося изотопа $T = 12,8$ г. Согласно работы [6], медь можно выделить следующим образом: морскую воду для определения всех микроэлементов отбирают пластмассовым батометром или оатометром с эпоксидным покрытием. Затем пробу отфильтровывают через микропористый фильтр (отверстия 0,45 микрона) и пропускают через колонку, наполненную смолой дауэкс-50 (в Cl-форме, 40-70 меш). Смесь элементов, сорбированных смолой, разделяют элюированием 3,1 M HCl. Медь удерживается смолой прочнее других катионов и вымывается последней. Определяя медь среди других 16 микроэлементов в воде и морских организмах по НА, авторы [22] проводили анализы с групповым выделением их из облученной пробы в виде смешанного осадка гидроокисей и сульфидов. Наведенная активность измерялась с помощью германий-литиевого детектора. Порог чувствительности определения микроэлементов от 0,01 до 5000 мкг/л.

ЦИНК. Поведение цинка в морской воде весьма сложно ввиду того, что цинк образует органические и неорганические комплексы и участвует в сорбционных процессах. Цинк в морской воде находится в виде Zn^{2+} хлоридов и сульфатов. Часть цинка в растворенном состоянии образует ионы $Zn(OH)^+$ и $ZnCl^+$. Наиболее нерастворимым соединением цинка в морской воде является $ZnCO_3$; преобладающими формами цинка в морской воде все-таки являются Zn^{2+} и в меньшей мере $Zn(OH)$ [8,17].

Цинк играет важную физиологическую роль, он входит в карбонатгидризу крови, регулирующую дыхание [8]. По данным [2], в прибрежных, поверхностных водах Черного моря, концентрация цинка $2,8 \pm 1,67$ мкг/л и $1,3 \pm 1,5$ мкг/л в открытой части Черного моря. Для определения цинка чаще всего используется реакция ^{68}Zn (n, f) ^{69}Zn (период полураспада образующегося изотопа $T = 13,9$ ч.). Для выделения цинка из природной воды в работе [15] использовали анионит дауэкс Ix8 (Cl-форме, 100-200 меш.). Пробу морской воды объемом 1 л подкисляли концентрированной HCl и фильтровали. К фильтрату прибавляли 10 г KSCN и пропускали через сорбент дауэкс Ix8 со скоростью 140 мл/час. Смолу с сорбированным цинком промывали раствором, содержащим 50% ТБФ, 40% метилгликоля и 10% 6 N HCl для удаления железа, кобальта и урана. Элюирование цинка осуществлялось с помощью 100 мл 0,15 N раствора HBr. Определение проводилось атомно-абсорбционным методом. В зависимости от исходного содержания цинка в анализируемой воде (от 0,02 до 0,7 мкг/мл) ошибка определения составляла от 10 до 3%. Определение цинка в морской воде с помощью НА с предварительным сорбционным или радиохимическим выделением проведено рядом авторов [18,19,22]; достигнутый порог чувствительности 0,01 - 1 мкг/л.

СВИНЕЦ. В литературе очень мало данных как о формах нахождения свинца в морской воде, так и о сорбционных методах его выделения. Исследуя состояние химических соединений меди, цинка, кадмия и свинца в морской воде в зависимости от pH, авторы [17,20] установили, что оно сильно зависит от pH. По данным [18,20], содержание свинца в морской воде на глубине 20 м (район м. Добрая Надежды) - $13 \cdot 10^{-5}$ мг/л, в Черном море - $5 \cdot 10^{-5}$ мг/л

[10] в океанической воде - $3 \cdot 10^{-5}$ мг/л [12].

Свинец из морской воды можно сорбировать на дауэксе 50x12 [20]. Очень хорошо сорбирует свинец гидроксид железа, армированная различными материалами [20]. В данной работе описан подробно процесс приготовления этого сорбента. В качестве матрицы при этом использовали естественное и синтетическое волокно (губка), помещенное в специальные патроны. Свинец сорбировался в большей степени, чем другие микроэлементы.

Для приготовления свинца по НА используют реакции на быстрых нейтронах ^{204}Pb ($n, 2n$) ^{203}Pb , ($T = 6,09$ сек) и ^{207}Pb ($n, n'\gamma$) ^{207}Pb , ($T \approx 1$ сек). В связи с тем, что периоды полураспада рассматриваемых изотопов очень малы, определение свинца по этим реакциям можно вести, если определительские лаборатории располагаются вблизи ядерных реакторов. В работе [16] для активации использовался реактор с плотностью потока быстрых нейтронов $2,1 \cdot 10^{16}$ нейтр./см².сек. Образцы с помощью пневмопочты в течение 0,6 сек добавлялись к сцинтилляционному детектору NaI(Tl) размером 75x75 мм. Порог чувствительности этой инструментальной методики оценен в 0,4 мкг; для проб весом 1 г это соответствует $4 \cdot 10^{-5}\%$.

НА уже сейчас применяется в изучении донных морских осадков и для решения ряда геохимических, гидрологических и прикладных задач [6, 21]. Авторы работы [21] использовали НА для разработки системы контроля и слежения за микроэлементами. Для лучшего понимания взаимосвязи между поступлением микроэлементов, взвешенным веществом, осадками и организмами была разработана система контроля и наблюдения за микроэлементами: медью, селеном, хромом, железом, кобальтом, никелем, цинком, мышьяком, рубидием, серебром, кадмием, сурьмой, барием, лантаном, европием, золотом, ртутью и торием с помощью НА. Повышение эффективности метода было достигнуто за счет автоматизации сбора образцов и анализа гамма-спектров германий-литиевого детектора; использования автоматического измерителя образцов со счетным устройством. Отмечены региональные и сезонные различия в накоплении элементов, что можно объяснить естественной геохимической ситуацией и влиянием антропогенного вещества; следует учитывать также влияние и экологических условий на процесс накопления.

Авторы считают, что характер распространения следовых элементов поможет выявить источник поступления металлов.

Метод НА применительно к изучению состава, свойств и динамики морской воды, вопросов гидрологии, гидрохимии и геологии в сочетании с методами радиохимического разделения проб и сорбционного извлечения микроэлементов по чувствительности и экспрессности имеет определенные преимущества в сравнении с химическими и многими физико-химическими методами [6,14].

Методика НА может быть реализована и в судовых условиях с использованием нейтронных генераторов или импульсных источников. Разработка надежной конструкции защиты позволит применять НА непосредственно на корабле и проводить экспрессные и высокоточные анализы микроэлементов морской воды в экспедиционных условиях [5,6,14].

ЛИТЕРАТУРА

1. БЕЗБОРОДОВ А.А., ЖОРОВ В.А., КОБЫЛЯНСКАЯ А.Т. Адсорбция микроэлементов урана, меди и молибдена.- "Журн. физ. химия", 1976, т. 50, № 4, с. 1002-1003.
2. ВИНОГРАДОВА З.А., ЕРЕМИНА Н.В., КОГАН Г.М. О вертикальном распределении микроэлементов, растворенных в воде Черного моря.- "Докл. АН СССР", 1972, т. 204, № 3, с. 704-706.
3. ЕГОРОВ Е.В., МАРКОВА С.Б. Ионный обмен в радиохимии. М., Атомиздат, 1975, 408 с.
4. ЖАРИКОВ В.Ф. Применение синтетических ионитов при определении следов тяжелых металлов в морских водах.- В кн.: Методы химического анализа загрязнений морской воды (методические указания, № 30). М., Гидрометеоиздат, 1966, с. 58-71.
5. КУРИНОВ А.Д., ЛИСИЦИН А.П., ЛУКАШИН В.Н., СМАХТИН Л.А. Нейтронно-активационный и спектральный методы определения микроэлементов в океанических осадках.- "Океанология", 1974, т.14, вып. 3, с. 555-563.
6. МЭРО Дж. Минеральные богатства океана. М., "Прогресс", 1969, 440 с.

7. НОВИКОВ П.Д., МИРОПОЛЬСКИЙ М.У., ТАЛАЛАЕВ .М. О сорбции микроэлементов морской воды ионообменными смолами.- "Океанология", 1972, т. 12, № 1, с. 161-167.
8. ПЕТРОВ Ю.М. Формы цинка в морской воде. Сб. Формы элементов и радионуклидов в морской воде. М., "Наука", 1974, с.86-95.
9. РЯБИНИН А.М., РОМАНОВ А.С. Нейтронно-активационный анализ морской воды.- "Геохимия", 1970, № 7, с. 875-879.
10. СКОПИНЦЕВ Б.А. Формирование современного химического состава вод Черного моря. Л., Гидрометиздат, 1975, 336 с.
11. ФИЛИППОВ Е.М. Ядерная геофизика. Новосибирск, "Наука", 1973, т. 1, 514 с.; т. 2, 400 с.
12. ХОРН Р. Морская химия. М., "Мир", 1972, 400 с.
13. ШНУКОВ Е.Ф., БЕЛОДЕД Р.М., ЦЕМКО В.П. Полезные ископаемые Мирового океана. Киев, "Наукова думка", 1974, 208 с.
14. Hogdahl O.A. Review of application of activation analysis in oceanography.-"Anal. Geochim. and cosmochim.", Oslo, 1971, pp. 301-310.
15. Korkisch G., Gödl L., Grose H. Anwendung von Ionenaustauschverfahren zur Bestimmung von Spurenelementen in natürlichen Wässern. V.1. zink.-"Talanta", 1975, v. 22, No 3, pp. 281-287.
16. Lucens H.R. Neutron activation analysis method for the determination of Be, Li, B, F and Pb.-"J. Radioanalyt. Chem." 1968, v. 1, No 4, pp. 349-354.
17. Marchand M., Considération sur les formes physico-chimiques du cobalt, manganèse, zink, chrome et fer dans une eau de mer enrichie ou non de matière organique.-"J. Cons. Int. explor. mer". 1974, v.35, No 2, pp. 130-142.
18. Pernin R., Oriol P. Application de l'analyse par activation au dosage d'éléments traces (résultats prélim.).-"Rapp. et. proc. verb. réun. Commis. int. explor. Sci. Mer. méditerr Monaco". 1972, v. 20, No 4, pp. 653-655.
19. Spencer D.W., Brewer P."Aspects of the distribution and trace elements composition of suspended matter in the Black Sea.-"Geoch. et cosmochim. acta".1972, v.36, No 1, pp. 1-86.

20. Shannot L., Cherry R. Polonium-210 and lead-210 in the marine environment.-"Geochim. et cosmochim. acta". 1970, v. 34, No 6, pp. 701-711.

21. Schier C., Karbe L. Application of neutron activation analysis to the development of a monitoring system for trace metals in coastal waters.-"Ges. Kernenergieverwert Schiffbau und Schifffahrt". Publ. 1976, No 20, 16 p.

22. Thatcher L.L., Johnson I.O. Determination of trace elements in water and aquatic biota by neutron activation analysis.-"Biosay Techn. and Environ. Chem." Ann. Arbor. 1973, pp. 277-298.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ НА СПЕКТРОФОТОМЕТРЕ ПЕРКИН-ЭЛМЕР

Для решения некоторых геохимических вопросов и задач, связанных с проходкой и эксплуатацией нефтяных скважин, необходимо знание химического состава природных вод. В данной статье излагаются результаты исследований по уточнению методик фотометрического определения щелочных и щелочноземельных элементов в водах, сопутствующих нефтям.

Природные воды являются растворами сложного состава с широким диапазоном растворенных веществ как по числу, так и по концентрации. В воде могут присутствовать взвеси твердых частиц, коллоидов, капель органического вещества, растворенные соли и газы. При выпаривании воды газы улетучиваются, а соли, коллоиды, твердые частицы переходят в сухой остаток. Величина сухого остатка определяет степень минерализации природных вод (табл. I) [4].

При исследовании природных вод, сопутствующих нефтям, сухой остаток был получен простым выпариванием при температуре 110° до влажных солей. Вода для выпаривания наливалась в чашки малыми дозами (0,5 мл). Общий объем воды для получения сухого остатка был равен 10 мл. Досушивание солей проводилось при постепенном повышении температуры от 110° до 200°C . Воспроизводимость веса сухого остатка составляла 2,7% (коэф. вариации). Результаты измерения минерализации пластовых вод и вод, выделенных из нефтей некоторых нефтяных месторождений Западной Сибири, показали, что они принадлежат к классу сильносоленых вод (табл. I и 2).

В состав сухого остатка входили и органические примеси, которые присутствовали в воде. Поэтому часть сухого остатка (30 мг) была подвергнута мокрому ослению по методу Дениже [6]. После обработки кислотами вес сухого остатка увеличился в среднем в 1,8 раза.

Полуколичественная оценка химического состава сухих остатков была проведена с помощью спектрального анализа. Суще-

Т а б л и ц а 1
Классы природных вод

№ пп	Наименование класса	Вес сухого остатка, г/л	
1	Ультрапресные		до 0,1
2	Пресные	от 0,1	до 1,0
3	Слабосоленые	от 1	до 3
4	Соленые	от 3	до 10
5	Сильносоленые	от 10	до 50
6	Рассолы	от 50	до 300
7	Ультрарассолы	более 300	

Т а б л и ц а 2
Минерализация вод из некоторых нефтяных месторождений

№ пробы	Место взятия	рН	Минерализация, г/л	
Воды, закачиваемые в скважину				
3	Усть-Балык, речная	7,2	18,9	
13	Усть-Балык, речная, I-ый водоподъем	5,0		
1	Усть-Балык, смесь вод, отделенных от нефтей	7,0		
2	Мамонтовское, подземн. бассейн	7,2		
Пластовые воды:				
4	Усть-Балык, пласт БС _{I-2} , скв. 319	7,0	18,1	
5	Усть-Балык, пласт БС-5, скв. 371	7,0		
6	Усть-Балык, пласт БС-1, скв. 747	6,0		
12	Усть-Балык, пласт Б _{I-4} , скв. 508	6,4		
14	Усть-Балык, пласт БС-4, скв. 359	7,2		
7	Зап.Сургут, пласт БС-10, скв. 279	6,0		
8	Зап.Сургут, пласт БС-1, скв. 153	7,0		
20	Зап.Сургут, пласт БС-1, скв. 134	6,0		
Ототом из нефтей:				
101	Зап.Сургут, пласт БС-1, скв. 162	6,4		16,6
303	Зап.Сургут, пласт БС-1, скв. 162	6,4	16,1	
315	Зап.Сургут, пласт БС-1, скв. 106	6,5	20,8	
202	Усть-Балык, пласт БС-1, скв. 316	6,4	16,4	
333	Солженинское, пласт БС-1, скв. 676	6,5	15,9	

венного различия в составе сухих остатков без озоления и озоленных не было обнаружено. Но воспроизводимость почернений линий в спектрах озоленных остатков более высокая. Следовательно, для проведения количественного спектрального анализа сухих остатков необходимо их озолить. Результаты полуколичественного спектрального анализа показали, что сухой остаток, в основном, состоит из солей натрия. Количество кальция на порядок меньше (п.1%). Концентрация магния, калия, стронция, бария в сухом остатке порядка 0,1% каждого элемента; кремния, лития, алюминия - п.0,01%; марганца, титана, цинка - п.0,001%; меди, никеля, свинца, кобальта и др. металлов - п.0,0001% и меньше.

В соответствии с результатами спектрального анализа был составлен план исследования состава вод, связанных с нефтями.

Натрий присутствует во всех природных водах. Его количество может колебаться от нескольких мг/л (ультрапресные воды) до десятков и даже более 100 г/л (рассолы).

Для определения натрия в водах обычно применяют метод фотометрии пламени [2,4]. Поскольку потенциал ионизации натрия мал (5,14 эВ), то в воздушно-ацетиленовом пламени проявляется ионизационный эффект. Ионизацию натрия устраняют добавкой другого щелочного элемента с более низким потенциалом ионизации в концентрации 0,5-1,0 мг/мл.

Известно [2], что при концентрации натрия в водном растворе порядка 20мкг/мл хлориды аммония, магния, кальция, бария, алюминия, железа, цинка, меди занижают интенсивность излучения натрия примерно на 20%, если содержание перечисленных элементов составляет 10 мг/мл. Все эти депрессирующие влияния обычно устраняют путем разбавления анализируемого раствора дистиллированной водой. Однако, следует помнить, что большие степени разбавления вносят значительные погрешности.

Исследуемые воды разбавлялись в соотношении 1:200; в рабочие растворы добавлялся калий (0,5 мг/мл). Определение концентрации натрия проводилось по интенсивности излучения натрия, линия 589,0 нм. Воспроизводимость результатов анализа составила 1,7% (коэф. вариации), в то время как при регистрации абсорбции натрия (589,0 нм) для данных растворов была равна 10,5% (коэф. вариации).

Для определения кальция в природных водах также широко применяются методы фотометрии пламени с измерением абсорбции или излучения атомов кальция. При этом существенные помехи в воздушно-ацетиленовом пламени создают элементы, образующие устойчивые соединения с кальцием, которые не разлагаются в пламени. Величина аналитического сигнала (излучение или абсорбция кальция) уменьшается в присутствии алюминия, фосфора, кремния, титана, ванадия, магния. Исследования показали, что абсорбция кальция наиболее сильно уменьшается в присутствии алюминия (табл. 3). Для устранения этих влияний на определение кальция проводят предварительное отделение алюминия, фосфатов, железа или применяют "освобождающие" агенты (соли лантана, празеодим, глицерин и др.), которые препятствуют образованию труднолетучих соединений с алюминием и фосфатами. Оказалось, что добавка лантана снимает гасящее действие алюминия и фосфатов, ослабляет гасящее действие магния, но усиливает действие стронция и железа (табл. 3). Аналитический сигнал для кальция уменьшается также в присутствии больших количеств лития, калия, натрия, бария [2].

При определении кальция в водах из нефтей и нефтяных пластов учитывались эти сведения о влиянии состава. Анализируемые воды разбавлялись дистиллированной в соотношении 1:50. В стандарты и рабочие растворы добавлялся хлористый лантан с таким расчетом, чтобы в растворе содержалось 0,5 мг/мл лантана. Кроме того, стандартные растворы содержали 0,1 мг/мл натрия. Аналитический сигнал — абсорбция кальция, линия 422,6 нм.

Магний определяется обычно атомно-абсорбционным методом. В отличие от кальция результаты определения магния в меньшей степени зависят от присутствия других элементов в рабочих растворах. Наблюдается сильное занижение абсорбции магния в присутствии алюминия, если концентрация алюминия превышает 100 мкг/мл.

Определение содержания магния в водах, сопутствующих нефтям, проводилось из рабочих растворов, приготовленных для определения натрия. Стандартные растворы содержали 0,10 мг/мл натрия и 0,5 мг/мл калия. Измерялась абсорбция магния по линии 285,2 нм.

Содержание стронция в природных водах колеблется от нескольких мкг/мл в пресных водах до сотен мкг/мл в соленых и до 10 мг/мл в некоторых рассолах. Для определения небольших коли-

Т а б л и ц а 3

Влияние состава вод на абсорбцию кальция.

Концентрация кальция 4 мкг/мл

Мешающ. элем. концентрация, мкг/мл	Относительная абсорбция кальция, %								
	0	2	4	10	20	50	100	200	500
Алюминий	100	90	87	66	56	35	14	4	0
Алюминий + лантан 0,5 мг/мл	100	100,5	99,6	100,3	99,5	99,3	98,5	97,5	91
Магний	100	99	96	90	82	75	70	68	62
Магний + лантан 0,5	100	100	99	95	93	91	90	89	88
Стронций	100	100	100	100	100	98	94	90	80
Стронций + лантан 0,5 мг/мл	100	100	100	100	98	94	94	90	84
Железо	100	100	100	98	96	91	88	85	77
Железо + лантан 0,5 мг/мл	101	101	100	100	97	90	86	83	72
Железо + лантан 1 мг/мл	104	104	102	100	94	80	70	59	45
Натрий	101	101	103	105	106	102	99	96	92

чество стронция в природных водах наиболее приемлемым является метод фотометрии пламени. Отмечается [1,2,3] влияние состава природных вод на излучение и поглощение атомов стронция. Фосфаты и алюминий в значительной степени занижают аналитический сигнал вследствие образования труднолетучих соединений со стронцием. Хлориды магния и натрия при увеличении их концентрации в воде до 20 мг/мл снижают аналитический сигнал стронция на 20%.

Влияние анионов кислот и солей металлов, связанное с образованием труднолетучих соединений стронция, обычно уменьшают добавлением "освобождающих" агентов. Как и для кальция, в качестве таких агентов используются лантан или празеодим, комплексоны III и др. Поэтому для определения содержания стронция в

водах, сопутствующих нефтям, использовались рабочие растворы, приготовленные для кальция. Аналитический сигнал — абсорбция стронция по линии 460,7 нм.

Для определения бария в природных водах методом фотометрии пламени необходимы высокотемпературные пламена, так как при испарении воды в пламени образуются термостойкие соединения бария. Для атомизации подобных элементов рекомендуется использовать непламенные атомизаторы [1]. В графитовой трубке анализируемый образец полностью испаряется, что позволяет получать слой атомных паров в инертной атмосфере. Опыт работы по определению бария с помощью непламенных атомизаторов показал, что внутри графитовой трубки происходит накопление бария. Поэтому в аналитический цикл пришлось включить стадию обжига графитовой трубки при высокой температуре. Кроме того, общая минерализация анализируемого раствора должна быть не более 0,5 г/л, а концентрация натрия не более 0,2 г/л. При более высокой минерализации вод измерение величины поглощения бария по линии 553,6 нм становится невозможным из-за высокого уровня неселективных помех, которые не компенсируют дейтериевый корректор.

Рабочие растворы для определения бария готовились разбавлением исследуемых вод дистиллированной в соотношении 1:50. Стандартные растворы содержали 0,1 мг/мл натрия. Атомизация бария осуществлялась с помощью непламенного атомизатора HGA-74. Аналитический цикл состоял из четырех стадий: 20 мкл анализируемого раствора высушивалось при 150°C — 12 с, разложение сухого остатка проходило при 1550°C — 10 с., атомизация в атмосфере аргона при 2650°C — 10 с., обжиг кюветы (графитовой трубки) при 2650°C — 10 с. Аналитический сигнал — высота пика поглощения бария по линии 553,6 нм. Предел обнаружения 0,02 мкг/мл, относительное стандартное отклонение 8,2%.

Содержание калия, лития, рубидия и цезия в природных водах обычно значительно меньше, чем натрия. Все эти элементы определяются методом фотометрии пламени. Ионизационный эффект снимается добавлением цезия при определении калия, лития, рубидия, а при определении цезия добавляется калий или рубидий.

Исследования показали, что общая минерализация воды влияет на точность определения щелочных элементов даже, если ионизаци-

онный эффект устранен. Это влияние показано в табл. 4 на примере определения цезия в водах, содержащих разное количество хлористого натрия. Стандарты были приготовлены на дистиллированной воде, содержащей 1 г/л калия. Добавление такого же количества калия в исследуемые растворы повышает точность определения только для слабосоленых растворов. Когда содержание натрия в растворе 10 г/л и более, то результаты анализа занижаются. Видимо, процесс испарения капель аэрозоля сильносоленых растворов происходит медленнее. Поэтому возможна неполная атомизация определяемого элемента.

Известно [2], что щелочноземельные элементы, также кадмий, цинк, хром, алюминий снижают интенсивность излучения калия.

Определение калия проводилось из вод, разбавленных 1:50. В рабочих и стандартных растворах концентрация цезия была 0,4 мг/мл, натрия порядка 0,1 мг/мл. Аналитический сигнал - абсорбция калия по линии 766,5 нм.

Литий, рубидий и цезий обычно определяются эмиссионным методом по их резонансным линиям, расположенным в видимой и инфракрасной части спектра. Это связано с тем, что предел обнаружения щелочных элементов при регистрации излучения ниже на порядок и более, чем при регистрации абсорбции [2,3].

Рабочие растворы готовились путем разбавления анализируемых вод в соотношении 1:1, для того, чтобы общая минерализация рабочего раствора была порядка 10 мг/мл. В растворы вводился калий в количестве 1 мг/мл. Стандарты содержали 10 мг/мл хлорис-

Т а б л и ц а 4
Влияние минерализации воды
на точность определения цезия

Концентрация хлористого натрия, г/л	1	2	8	15	20	25	30	
Погрешность, %	-74	-61	-50	-43	-44	-48	-51	-59
Погрешность при добавлении калия, 1 г/л, %	2	2,5	3	5	-10	-15	-18	-25

Т а б л и ц а 5

Содержание щелочных и щелочноземельных элементов в водах
из некоторых нефтяных месторождений Западной Сибири
(см. таблицу 2), мг/л

№№ пробы	Na	Mg	Ca	K	Li	Rb	Cs	Sr	Ba	Au
Воды, закачиваемые в скважину										
I	5800	44	190	59	0,65	0,077	0,008	44	21	
3	400	7	23	8	0,01	не об.	0,020	0,4	0,1	не обн.
13	600	9	39	11	0,01			0,6	0,08	не обн.
2	6300	91	290	58	0,40	0,053	0,010	48	7	0,00025
Пластовые воды										
4	7100	51	130	73	0,76	0,089	0,020	58	21	0,00033
5	5800	34	79	58	0,75	0,077	0,046	40	20	не обн.
12	5600	39	116	58	0,64	0,074	0,015	46	20	0,00025
14	4800	24	45	50	0,50	0,067	0,005	24	16	не обн.
7	5800	101	332	36	0,33	0,040	0,010	46	7,2	
8	4800	47	190	35	0,41	0,040	0,010	36	9	0,00015
20	4800	48	195	35	0,44	0,042	0,005	36	10	не обн.
Отстои из нефтей										
101	4400	25	140	34	0,36	0,044	0,010	30	12	сл.
303	4400	25	137	32	0,38	0,046	0,010	30	13,5	не обн.
315	5600	35	203	40	0,45	0,055	0,010	44	12	не обн.
202	4900	37	108	59	0,63	0,074	0,010	46	19,5	0,00045
333	4400	30	58	44	0,50	0,051	0,010	32	16	не обн.

того натрия и I мг/мл калия. Аналитический сигнал - излучение лития по линии 670,8, цезия - 852,1, русидия - 780,0 нм.

Содержание таких элементов, как цинк, железо, марганец и др. в анализируемых водах при атомизации вод в воздушно-ацетиленовом пламени определить не удалось из-за того, что они присутствуют в более низких концентрациях, чем пределы обнаружения этих элементов. Необходимы дальнейшие исследования, во-первых, в направлении поиска оптимального способа концентрирования микроэлементов и, во-вторых, в направлении поиска оптимальных условий атомизации вод с помощью непламенного атомизатора. В качестве попытки реализации такого плана был применен метод определения золота, рекомендованный в работе [5]. К 10 мл анализируемой воды добавлялся I мл раствора ТАБАХа (триалкилбензиламмонийхлорида) в толуоле (0,01 моль/л). Экстракция проводилась в течение двух минут. 20 мкл органической фазы испарялись в графитовой трубке непламенного атомизатора НГА-74. Аналитический сигнал - высота пика абсорбции золота по линии 242,8 нм. Предел обнаружения 0,0005 мкг/мл, стандартное отклонение 8,3%.

Результаты исследования коллекции природных вод, сопутствующих нефтям из некоторых нефтяных месторождений Западной Сибири приведены в таблице 5. Таким образом, пластовые воды и воды из нефтей имеют нейтральную реакцию, относятся к классу сильносоленых вод, а речные воды - к классу слабосоленых. Во всех исследованных водах обнаружены щелочные и щелочноземельные элементы. Пластовые воды и отстои из нефтей имеют идентичный состав, но по сравнению с речными, обогащены барием и стронцием.

ЛИТЕРАТУРА

1. ДЬВОВ Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ, 1966, М., "Наука", 365 с.
2. ПОЛУЭКТОВ Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., "Химия", 1967, 308 с.
3. ПРАЙС В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. Пер. с англ. яз. 1976, М., "Мир", 355 с.

4. РЕЗНИКОВ А.А., МУЛИКОВСКАЯ Е.П., СОКОЛОВ И.Ю. Методы анализа природных вод. М., "Недра", 1963, 405 с.

5. ЦИМБАЛИСТ В.Г. Определение микроколичеств золота и серебра в природных материалах методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии.- В кн.: Ядерно-геохимические методы. Новосибирск, 1976, с. 86-95.

6. ШАРЛО Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. т. I, М., "Химия", 1969, 659 с.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Арнаутов Н.В. Прямые методы количественного спектрального анализа в геохимии	4
Пархоменко В.С. Определение микроэлементов в стандартах горных пород	23
Гавшин В.М., Бобров В.А., Вертман Е.Г., Жданова Л.В., Малясова З.В., Пархоменко В.С. Определение радиоактивных элементов в стандартных образцах СТ-1А, СТ-1А и СТД-1А.	38
Вахтин Б.С., Иванов В.С., Кузнецов Г.А. Исследования возможности определения железа и магния по активации быстрыми нейтронами	46
Пономарчук В.А., Цибульчик В.М. Наложение импульсов в многокомпонентном инструментальном нейтронно-активационном анализе на полупроводниковом детекторе	54
Цимбалист В.Г., Мельникова Р.Д., Андросова Н.В., Васильева А.А., Гиндин Л.М. Определение благородных металлов в природных материалах методом беспламенной атомно-абсорбционной спектрофотометрии	78
Гавшин В.М., Смертина Л.Н. Атомно-абсорбционное определение меди, цинка, кобальта, никеля и марганца в стандартных образцах горных пород в связи с задачами топтогеохимии	94
Бобров В.А. К вопросу анализа микроэлементов в нефтях (нейтронно-активационным методом)	97
Волежанин В.И., Жаворонков В.Я., Шестель С.Т. О точности инструментального нейтронно-активационного анализа водородосодержащих флюидов	103
Козицкий В.П. Применение атомно-абсорбционного спектрального анализа для определения элементов в нефтях	112

Бакшеева И.П., Ламанова И.А., Филиппов Е.М. Нейтронно-активационное определение некоторых микроэлементов в морской воде (обзор)	130
Симонова В.И. Определение щелочных и щелочноземельных элементов в природных водах на спектрофотометре Перкин-Элмер	139

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА В ГЕОХИМИИ

(Сборник научных трудов)

Технический редактор *Л.А. Жукова*

Подписано к печати 25.V.1978г. МН 02887.
Бумага 60x84/16. Печ. л. 9,5+1вкл. Уч.-изд. л. 9,0.
Тираж 500. Заказ 263. Цена 63 коп.

Институт геологии и геофизики СО АН СССР
Новосибирск, 90. Ротапринт.

Цена 63 коп.

2544