

**СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ
АНАЛИЗА
В ГЕОХИМИИ**

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ АНАЛИЗА
В ГЕОХИМИИ

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

3412

НОВОСИБИРСК-1980



В сборнике приводятся результаты некоторых методических разработок в плане совершенствования нейтронно-активационного, атомно-абсорбционного, рентгенорадиометрического и спектрального анализов в приложении к задачам аналитической геохимии. Большое внимание уделено анализу геологических стандартных образцов, на основе которого читатель может судить о достоверности получаемых аналитических результатов. Ряд статей посвящен анализу источников ошибок, неизбежных при исследовании таких сложных по составу образцов, какими являются горные породы и минералы.

Редколлегия:

Канд. геол.-мин. наук В.А.Бобров (отв.редактор),
канд. геол.-мин. наук Б.С.Вахтин,
канд. геол.-мин. наук В.М.Гавшин

Рецензенты:

Д-р геол.-мин. наук, проф. Г.С.Возжеников,
канд. геол.-мин. наук А.С.Серых

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,
1980 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В практике современной геохимии все более остро ощущается потребность определения микроколичеств химических элементов в горных породах, минералах и флюидах. Распределение редких и рассеянных элементов нередко рассматривается как ценное указание на условия формирования горных пород и минералов. Именно отсюда возникает необходимость совершенствования аналитических методик в направлении определения микроэлементов, рассеянных в геологических телах.

Современная электронная аппаратура в комплекте с высокоразрешающими детекторами-анализаторами позволяет выбирать "надежные" участки в спектрах видимого рентгеновского и гамма-излучений образцов, в которых регистрируемый аналитический сигнал всецело принадлежит определяемому элементу или радионуклиду. Выбору участка волнового излучения образца соответствует способ возбуждения: пламя, дуга, атомизатор, гамма-источник, нейтроны. Наиболее перспективны для задач аналитической геохимии методы атомной абсорбции и нейтронной активации, где реализуются достаточно низкие пределы обнаружения при сохранении удовлетворительной воспроизводимости и точности. Если в первом из этих методов успешное решение аналитической задачи смещено в сторону освоения и разработки химических процедур, то во втором — решающее значение приобретают чисто физические вопросы на всех стадиях, от облучения (ядерный реактор) до измерения, интерпретации и обработки.

Тематическое содержание статей настоящего сборника отражает практические достижения Института на сегодняшний день в анализе вещественного состава геологических образцов, включая горные породы, минералы, руды, флюиды, (нефть) методами нейтронной активации, атомной абсорбции, рентгенорадиометрии и оптической спектроскопии. Большое внимание уделяется анализу стандартных образцов, на основе которого определяется достоверность описываемых методик. Со своей стороны, существенный прогресс в области инструментального нейтронно-активационного анализа позволяет нам этот метод выдвигать в качестве спорного при аттестации новых геологических стандартных образцов горных пород на многие малые, и в первую очередь редкоземельные элементы.

Основной состав авторов статей в сборнике — это сотрудники аналитических групп лаборатории ядерно-геохимических методов анализа Института геологии и геофизики Сибирского отделения АН СССР. Читатель обнаружит в числе авторов сотрудников других лабораторий Института и организаций, в творческом контакте с которыми проводятся аналитические разработки и решение конкретных вопросов в геолого-геохимических исследованиях.

ПОГРЕШНОСТИ НА ЭТАПЕ ИЗМЕРЕНИЯ И ОБРАБОТКИ СПЕКТРОВ
В ИНСТРУМЕНТАЛЬНОМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОМ АНАЛИЗЕ

Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) является многоэтапным, на каждой ступени которого возможны определенные ошибки. Погрешности, возникающие на последней стадии анализа – при измерении и обработке спектров – недостаточно подробно освещены в литературе, в связи с чем рассмотрение этих погрешностей, а также условий, при которых они становятся преобладающими, представляет определенный интерес.

Общеизвестно, что первичным источником информации о концентрации элемента в образце является площадь конкретного фотопика в спектре. Привлекаемый для вычисления площадей фотопиков способ обработки может непропорционально изменить величины площадей относительно истинных в спектрах проб и эталонных образцов, что приводит к возникновению систематических погрешностей. К этому же виду погрешностей приводят просчеты импульсов при прохождении по спектрометрическому тракту, при регистрации в анализаторе, а также при высоких нагрузках. Широкое использование аттестованных стандартных образцов горных пород в ИНАА позволяет снизить возможные систематические ошибки, однако на практике не всегда удается подобрать эталонный стандарт, фотопики в гамма-спектре которого идентичны фотопикам в спектре анализируемого образца. В этой ситуации существенную помощь аналитику могут оказать предварительно изученные характеристики спектрометра, на основе которых может прогнозироваться величина возможной погрешности. Данная работа посвящается исследованию поведения статистической и систематической компоненты погрешности в зависимости от различных условий измерения и обработки спектров.

Вероятностный характер площади фотопика. Статистический характер результатов анализа в ИНАА обусловлен статистической природой распада активных изотопов и статистическим характером регистрации. Обычно предполагается, что закон распределения вероятностей площади фотопика для спектров проб и эталонов, а также конечных результатов, имеет пуассоновский (в предельном случае гауссовский) вид [1,4]. Такое предположение верно в

единственном случае: статистическое распределение сигналов на выходе детектора не искажается процессами, связанными с прохождением импульсов по спектрометрическому тракту, а также при регистрации в многоканальном амплитудном анализаторе. Однако эти условия на практике часто не соблюдаются [8, 13, 19]. Так, например, в работе [12] доказано, что закон распределения результатов измерений альфа-распада точнее описывается распределением Броквела-Мойля.

Необходимость исследования закона распределения вероятности площади фотопика в ИНАА заключается в том, что в рядовом анализе при однократно проведенном измерении в качестве погрешности $m\sigma$ величины площади фотопика S указывается среднеквадратическое отклонение (теоретическая погрешность) в виде $\sigma = \sqrt{S + 2S\phi}$, где m — целое число, определяющее уровень доверительной вероятности; $S\phi$ — площадь фона под фотопиком [1, 2, 8]. Упределение аналитического вида закона распределения вероятности площади фотопика и тем более доказательство его постоянства при широких вариациях различных параметров (компонентный состав проб, широкодиапазонная загрузка, энергетический диапазон рассматриваемого фотопика, геометрия измерения, длительность измерения и т.п.) является трудоемкой задачей. Однако для утилитарных целей (для конкретного спектрометра) достаточно выяснить ту область параметров, в пределах которых экспериментальный закон распределения вероятности площади фотопика несущественно отличается от пуассоновского распределения. Оценку степени различия наблюдаемого (неизвестного) распределения вероятности площади фотопика от пуассоновского распределения проводят с помощью величины $\chi^2 = (n-1)D_j^2 / \bar{\sigma}_j^2$ [5, 8, 9], где n — число измерений; D_j — выборочная дисперсия площади фотопика j ; $\bar{\sigma}_j$ — среднеквадратическое отклонение.

Экспериментальное исследование закона распределения площадей фотопиков проводилось на спектрометре, состоящем из германий-литиевого детектора ДГДК-32, предусилителя PSC-74I, спектрометрического усилителя, анализатора "Didac-4000". Разрешение спектрометра по линии 1332,5 кэВ составляло 3,5 кэВ. Цена канала анализатора выбиралась равной 2 кэВ. Число циклов измерений в серии при неизменном положении пробы на детекторе составляло 48. Проведены две серии измерений: при загрузках

1500 имп/с и 4000 имп/с. В рассмотрение принимались фотопики изотопов европия-152 (121,8; 244,7; 344; 1408,1 кэВ); кобальта - 60 (1173,2; 1332,5 кэВ); марганца-54 (835 кэВ); скандия-46 (889,2 кэВ). Площадь каждого фотопика определялась при следующих ширинах фотопиков: 7, 9, 11, 13 и 15 каналов. Величина площади фотопика определялась по формуле:

$$S = \sum_{k=l}^{k=r} N_k - \Delta \cdot (N_r + N_l) / 2, \quad (1)$$

где N_k - содержание канала k ; N_l, N_r - содержание левого l и правого r граничных каналов; $\Delta = r - l - 1$ - ширина фотопика. По результатам анализов для каждого фотопика (j) определялись усредненное по 48 измерениям площадь фотопика \bar{S}_j , среднеквадратическое отклонение $\bar{\sigma}_j$ и выборочная дисперсия D_j :

$$\bar{\sigma}_j = \frac{1}{48} \cdot \sqrt{\sum_{n=1}^{48} \sigma_{jn}^2} = \frac{1}{48} \sqrt{\sum_{n=1}^{48} (S_{jn} + 2 S_{\phi jn})}; \quad (2)$$

$$D_j^2 = \frac{1}{47} \cdot \sum_{n=1}^{48} (S_{jn} - \bar{S}_j)^2, \quad (3)$$

где S_{jn} - площадь фотопика j , определяемого при единичном измерении, $S_{\phi jn}$ - площадь фона под этим фотопиком.

Значения χ^2 в зависимости от числа каналов фотопика, загрузки представлены на рис. 1, а, б. Интервал штриховки по оси χ^2 соответствует табличному значению для 48 степеней свободы от 5% до 1% уровня значимости. Смысл графиков, представленных на рисунках, заключается в следующем: если вычисленная по формуле величина χ^2 попадает в область значений $\chi^2 < 64$, то экспериментальный закон распределения вероятности совпадает с пуассоновским распределением; в случае, если $74 < \chi^2 < 64$, то суждение о близости экспериментального и пуассоновского законов распределения вероятности площади фотопика зависит от выбранного уровня значимости при числе степеней свободы $(n-1) = 47$; при $\chi^2 > 74$ расхождение между эмпирическим законом распределения вероятности и пуассоновским распределением признается существенным. Основываясь на этом, из результатов анализа, графически представленных на рис. 1, а, б, можно сделать вывод:

1. При малых нагрузках практически для всего рассмотренного диапазона границ фотопиков и диапазона энергий, а также при

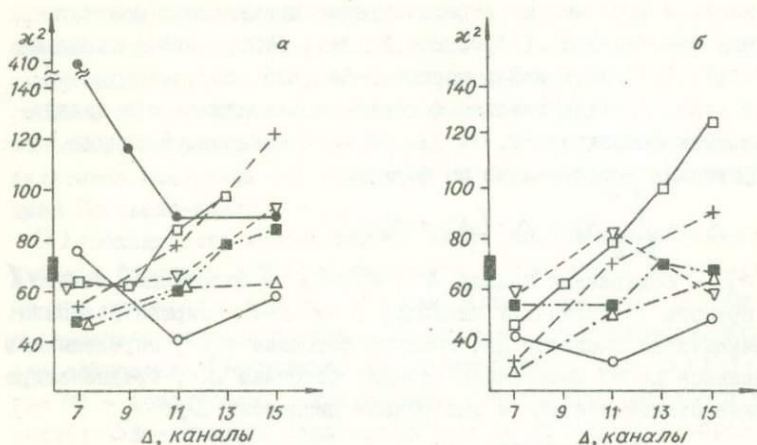


Рис.1. Диаграмма χ^2 для различных границ фотопика: а) нагрузка - 4000 имп/с; б) нагрузка - 1500 имп/с.

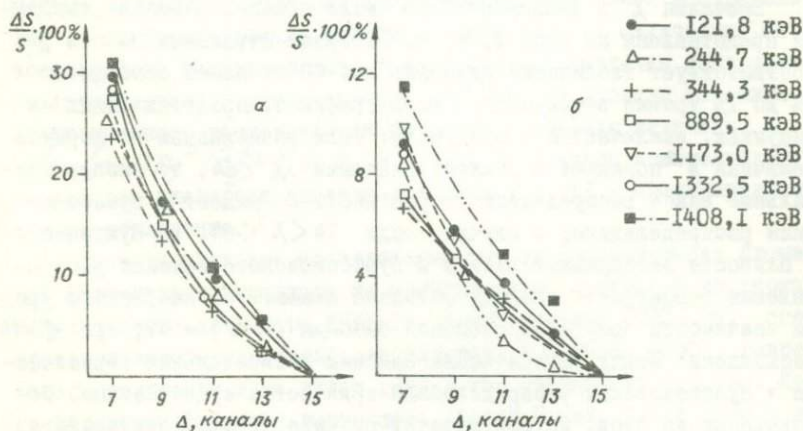


Рис.2. Систематические погрешности площади фотопиков в зависимости от выбора ширины каналов: а) нагрузка импульсами 4000 имп/с; б) нагрузка импульсами 1500 имп/с.

больших нагрузках и малых границах фотопиков средних энергий, экспериментальный закон распределения вероятности фотопиков не отличается от пуассоновского вида. Отношение выборочной дисперсии к среднеквадратическому отклонению (D/σ) меньше или равно единице.

2. При больших нагрузках и малых границах фотопиков закон распределения вероятности низкоэнергетических фотопиков существенно отличается от закона Пуассона, в то время как для больших границ фотопиков это отличие менее значимо. Отношение D/σ больше единицы.

3. Некоторые отличия наблюдаются для закона распределения площади фотопика скандия-46 (889 кэВ), что можно объяснить специфическим положением фотопика на спектре: он расположен на "плече" комптоновского распределения от фотопика скандия-46 (1120 кэВ) и, в связи с этим, даже большой счет в фотопике не обеспечивает высокой точности при значительном расширении границ этого фотопика.

На практике часто возникает дилемма: выбирать ли аналитический пик изотопа в низкоэнергетической части спектра (область максимальной эффективности) или в высокоэнергетической части, где имеется другой фотопик того же радиоизотопа, обычно с меньшей площадью фотопика. Это относится к изотопам лантана - I40 (328 и I596 кэВ), европия - I52 (I21,8 и I408,2 кэВ), тантала - I82 (67,8 и I22I + I23I кэВ). Так, например, при рядовых определениях тантала в образцах кор выветривания было обнаружено, что выборочная дисперсия площади фотопика 67,8 кэВ в 3-4 раза превышает среднеквадратическое отклонение площади фотопика, в то время как для фотопиков I22I + I23I кэВ наблюдалось совпадение выборочной дисперсии и среднеквадратического отклонения. Стратегия выбора аналитического фотопика (с точки зрения минимальной погрешности) должна учитывать рекомендации, вытекающие из вышеизложенного: а) измерение следует проводить при малых нагрузках гамма-спектрометрической аппаратуры; б) при выборе аналитического фотопика предпочтение следует отдавать более высокоэнергетическим фотопикам; в) при выборе границ фотопика предпочтение следует отдавать малой ширине, но при этом необходимо учитывать, что слишком малая ширина может явиться причиной значительных систематических погрешностей.

Взаимосвязь между систематическими погрешностями и выбором границ и способа обработки фотопика. Одной из причин возникновения систематической погрешности конечного результата является то, что отношение подсчитанной площади фотопика к истинной не одинаково для пробы и эталона. Расчет концентрации в активационном анализе (в случае отсутствия наложений импульсов) относительно эталона проводится по формуле:

$$C_x = C_{\text{э}} \cdot \frac{S_{\text{э}} \cdot t_{\text{э}} \cdot M_{\text{э}}}{S_x \cdot t_x \cdot M_x}, \quad (4)$$

где C_x, S_x, t_x, M_x и $C_{\text{э}}, S_{\text{э}}, t_{\text{э}}, M_{\text{э}}$ - содержание элемента, площади фотопика, время экспозиции; навеска проб и эталона соответственно.

В пределах статистики отношение площади фотопиков, вычисленных при конкретной ширине, к истинной - есть величина постоянная для всех спектров. В спектре от многокомпонентной пробы фотопик радиоизотопа расположен, как правило, на комптоновском пьедестале, в отличие от этого же фотопика в спектре - радиоизотопа эталона; его границы менее четко обозначены по сравнению с границами фотопика в эталоне. Выбранная ширина фотопика в пробе $\Delta_n = (r - l - I)_n$ может отличаться (как правило, в меньшую сторону) от ширины фотопика радиоизотопа в эталоне $\Delta_{\text{э}} = (r - l - I)_{\text{э}}$. В результате применения формулы (4) для определения площади фотопика в спектре эталона и образца не исключены систематические погрешности в конечных данных, причем обычно они систематически занижены относительно истинных данных.

Возможная деформация фотопика при наложении импульсов в спектрометрическом тракте (утечка "полезных" импульсов из фотопика) накладывает дополнительные требования на выбранный метод подсчета площади фотопика.

Наибольшую популярность из всех предложенных методов подсчета получили следующие методы: метод полной площади фотопика (в литературе его иногда называют методом Джули [15], метод Вассона [10], метод Ковелла [11] и метод Кэпитнера [16]). В случае большого счета в фотопике и малых загрузок импульсами, концентрации, подсчитанные перечисленными методами, не различаются между собой [15]. Но в ИНАА гораздо чаще приходится

сталкиваться с обработкой малых фотопиков на высоком пьедестале, для которых выделенные границы фотопиков нередко оцениваются 1-2 полуширинами на полувысоте (ПШПВ). Для фотопика в спектре эталона, находящегося практически на нулевом пьедестале (по сравнению с пробой), обычно удается четко зафиксировать более широкие границы фотопиков, составляющих величину не менее 3-4 ПШПВ. В первом случае для подсчета площади фактически используется метод Ковелла, а в другом случае - метод полной площади фотопика или метод Вассона, что приводит к систематическому расхождению (обычно занижению) в конечных результатах. Общепринятого критерия выбора границ фотопика не существует. В ряде случаев границы выиранются по статистическим критериям (подробнее о них см. далее); в других случаях - такими, что ширина фотопика составляет 6 ПШПВ [2, 8], или 3 ПШПВ [14]. Выбор малых величин Δ , приводящих к систематическому занижению площади фотопика относительно истинной, предопределяет метод подсчета площади фотопика - это метод Ковелла, который характеризуется тем, что определяемая площадь и дисперсия - наименьшие по сравнению с этими же величинами, вычисленными с помощью других способов. Наибольшая площадь фотопика и дисперсия оказываются в том случае, если подсчет вести методом полной площади пика; при этом интервал каналов фотопика соответствует $8 + 6$ ПШПВ. Минимальность общей (систематической и статистической) погрешности обеспечивает метод Вассона [10], для которого интервал каналов находится между 6 и 3 ПШПВ. При использовании всех перечисленных методов гарантируется отсутствие систематической погрешности в конечном результате, если сохраняется подобие фотопиков в спектрах образцов и эталонов. Однако процессы наложения импульсов в спектрометрическом тракте приводят к изменению формы фотопика при широкодиапазонных загрузках^Ж, и в этом случае минимальная систематическая погрешность обеспечивается применением для обсчета метода полной площади фотопика. Зависимость величины просчета площади фотопика от ширины границ Δ при различ-

^Ж Примечание. Под широкодиапазонной загрузкой понимается диапазон загрузок, встречающихся при проведении анализа данной партии проб и стандартных образцов.

ных загрузках представлена на рис. 2, а, б. Для графиков использовались данные результатов эксперимента, описанного выше. За истинную площадь фотопика для обоих графиков принято значение ширины фотопика, равное 15 каналам (30 кэВ). Как видно из сопоставления кривых на графиках, в случае больших загрузок (4000 имп/с, рис.2, а), погрешности в величине площади фотопика в 2 + 3 раза выше по сравнению со случаем малых загрузок (1500 имп/с, рис.2,б).

Широкое распространение при обработке спектров на ЭВМ получил метод выбора границ фотопика по следующим неравенствам (статистические критерии):

$$N_{k-1} > N_k < N_{k+1}; \quad (5 \text{ а})$$

$$(N_{k+1} - N_k) > m \cdot \sqrt{N_k}; \quad (5 \text{ б})$$

$$(N_k - N_{k-1}) > m \cdot \sqrt{N_k}. \quad (5 \text{ в})$$

В частности, такие критерии для выбора границ фотопика рекомендуется использовать в работах [18, 19, 17]. Содержание канала k в неравенствах (5 а), (5 б), (5 в) является суммой двух частей, относящихся к фону $-N_{k,\phi}$, и фотопику $-\Delta N_k$. Считая $N_{k+1,\phi} \cong N_{k,\phi} \cong N_{k-1,\phi}$, преобразуем выражение (5 а), (5 б), (5 в) в следующие:

$$\Delta N_{k-1} > \Delta N_k < \Delta N_{k+1}; \quad (6 \text{ а})$$

$$(\Delta N_{k+1} - \Delta N_k) > m \cdot \sqrt{N_{k,\phi} + \Delta N_k}; \quad (6 \text{ б})$$

$$(\Delta N_k - \Delta N_{k-1}) > m \cdot \sqrt{N_{k,\phi} + \Delta N_k}. \quad (6 \text{ в})$$

Предположим, что фотопик описывается гауссианом. Анализируя неравенства (6 а), (6 б), (6 в), нетрудно прийти к выводу, что для одного и того же фотопика, при неодинаковой величине $N_{k,\phi}$, границы пика, выбранные по статистическим критериям (5 а), (5 б), (5 в), различаются. Подобный принцип определения границ фотопиков заложен в программе МАА "Histomat", причем $m = 2$. Площадь фотопика, полученная разметкой границ по критериям (5 а), (5 б), (5 в), систематически ниже площади фотопика, полученной разграничением ручным способом. (В анализаторе предусмотрена работа

со световым пером). Результаты сопоставления приведены в таблице. Загрузка импульсами спектрометра (предусилитель модели-

Таблица

Результаты сопоставления параметров фотопиков, определенных с помощью автоматической и ручной разметки границ

Энергия фотопика, кэВ	I, имп/с	a, кэВ	I*, имп/с	a*, кэВ	$\frac{\Delta I}{I^*}$, %	$\frac{\Delta a}{a^*}$, %	σ , кэВ	δ , %
1528,9	45,12	12	66,6	20	32	40	4,6	3,3
1408,1	721,6	18	771,7	21	6,5	14	6	1,1
1089,9	604,8	15	673,8	24	10,2	37	5,5	1
779,1	939,5	17	950	19	1,1	10	5	1
719,1	135,18	10	198,8	11	32	10	4,6	5
443,9	365	12	407,5	14	10,4	14	3,9	2
411,1	268,7	9	325	12	17,3	25	3,6	3
298,6	771,24	10	811,5	11	4	10	4,2	1
264,1	131,3	8	162,1	12	20	33	3,5	0,3
198,4	431,8	10	443	13	4	23	40	9
179,4	216,1	8	266	11	18	27	39	15

Примечание. I, σ , a - интенсивность, разрешение и ширина фотопика, определенного при автоматической разметке границ; I*, σ^* , a* - аналогичные параметры, относящиеся к фотопику, определенному с помощью ручной разметки границ:

$$\Delta I / I^* = (I^* - I) / I^*; \quad \Delta a / a^* = (a - a^*) / a^*;$$

$$S = 100\% \cdot (\sigma^* - \sigma) / \sigma^*.$$

120-3 "Ortec", усилитель "Ortec" - 472 А) составляла 830 имп/с. При значительных нагрузках, когда становится существенным эффект наложения, погрешности при определении площади фотопика по статистическим критериям (5 а), (5 б), (5 в) увеличиваются. Это положение иллюстрируется графиками на рис. 5, на которых представлены величины $\Delta S / S = (S_1 - S) / S$; $\Delta \sigma / \sigma = (\sigma_1 - \sigma) / \sigma$, где S, σ - площадь и разрешение, полученные с помощью ручного способа разметки границ; S₁, σ_1 - площадь и разрешение того же фотопика, полученного с помощью статистического критерия

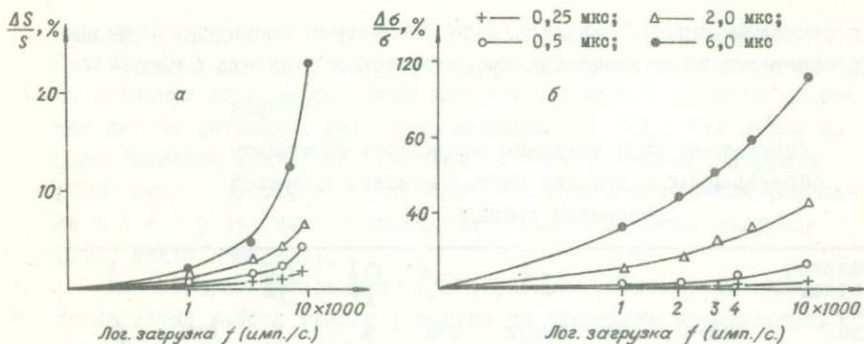


Рис.3. Загрузочные характеристики гамма-спектрометра на основе МАА "Histomat" в зависимости от постоянного времени формирования спектрометрического усилителя: а) просчеты в фотопике в зависимости от загрузки; б) изменение разрешения фотопика (ПШПВ) в зависимости от загрузки

выбора границ. На рисунке нанесены кривые, полученные при различных постоянных формирования усилителя. Причина увеличения погрешностей при больших нагрузках заключается в том, что часть импульсов, которые должны были оказаться в пределах границ фотопика, из-за наложений меняют свою амплитуду и распределяются в основном в низкоэнергетической части крыла фотопика, причем ширина фотопика на $1/10$ его высоты растет от загрузки быстрее, чем на половине высоты.

Влияние просчетов в амплитудной спектрометрии на результаты анализа. Просчитанными импульсами в амплитудной спектрометрии считаются такие импульсы, которые в силу каких-либо обстоятельств не оказались в рассматриваемой границе фотопика, в то время как в обычных условиях эти импульсы дают вклад в площадь фотопика. К таким обстоятельствам следует причислить наложение импульсов и просчеты в многоканальном анализаторе (МАА) [3]. Механизм возникновения погрешностей, обусловленных загрузкой в спектрометрическом тракте, изложен в работах [6, 7], и поэтому в настоящей статье не рассматривается. В этих работах показано, что величина погрешностей зависит от многих факторов: применяемых спектрометрических блоков, выбора метода подсчета площади фотопика, активности образца, его спектрального состава, загрузки импульсами спектрометрического тракта.

Кроме того, определенным вклад в величину систематической

погрешности при амплитудной спектрометрии может вносить МАА. Одной из причин, способствующих этому, является недостаточная компенсация "мертвого" времени, которая осуществляется в МАА, несмотря на то, что анализатор функционирует в режиме "живого" времени. Для учета систематических погрешностей в ИНАА, причиной которых являются одновременно все упомянутые факторы, целесообразно применение формул, приведенных в работе [7]. Величина анализируемого элемента с учетом поправки на просчеты определяется из соотношения:

$$C_x = C_э \cdot I_x \cdot M_э / I_э' \cdot M_x \cdot d, \quad (7)$$

где C_x , $C_э$ и M_x , $M_э$ - содержания и массы определяемого и эталонного образца; I_x , $I_э'$ - интенсивность фотопиков, получаемых отдельно для пробы и отдельно для эталона. В случае отсутствия просчетов коэффициент $d = 1$; а формула (7) приобретает общеизвестный вид формулы (4) для подсчета концентрации компараторным методом. Коэффициент d определяется экспериментально следующим образом [7]:

$$d = (\hat{I}_x - I_x) / I_э',$$

где \hat{I}_x , I_x , $I_э'$ - интенсивности фотопиков, полученных измерением пробы совместно с эталоном, отдельно пробы и отдельно эталона соответственно. Эквивалентное представление коэффициента d получается также из соотношения:

$$d(f) = [I(o) - I(f)] / I(o) = [S(o) - S(f)] / S(f) = \frac{\Delta S}{S},$$

где $I(o)$, $I(f)$ - интенсивности фотопиков (или площадь S), измеренных при малых нагрузках (~ 100 имп/с) и при других значениях загрузки f имп/с. Изложенный метод учета просчетов спектрометра (по существу, представляющий собой общеизвестный метод стандартной добавки для этапа измерения) позволяет расширить диапазон загрузки, при котором возможно проведение количественного анализа.

Взаимоотношение между погрешностями площади фотопика и погрешностью конечного результата анализа. Рассмотрим погрешность конечного результата в предположении, что ее составляющие полностью определяются систематической и статистической компонентой погрешности площади фотопика в спектрах проб и эталон-

ных образцов. Прежде всего, следует подчеркнуть, что систематическая погрешность площади фотопика независимо от факторов, определяющих ее, приводит к уменьшению площади относительно истинной. При отсутствии равенства погрешностей площади фотопиков в спектрах проб (x_1) и эталонного образца (x_2), систематическая погрешность конечного результата (x_3) составляет величину $x_3 = x_2 - x_1$. При равенстве x_1 и x_2 систематическая погрешность конечного результата равна нулю.

Статистическая погрешность конечного результата (y_3) связана со статистическими погрешностями площадей фотопиков в спектре пробы (y_1) и эталонного образца (y_2) посредством равенства $y_3 = \sqrt{y_1^2 + y_2^2}$. Минимальная статистическая погрешность y_1 и y_2 (а следовательно, y_3) гарантируется для всех фотопиков, кроме низкоэнергетических, в широком диапазоне загрузок при малых границах фотопиков. Если в этих условиях окажется, что разница систематических погрешностей фотопиков в спектрах пробы и эталонного образца становится преобладающей по сравнению с статистическими погрешностями, необходимо расширить границы фотопиков до 6-8 ПШПВ. Выбор более широких границ фотопиков может привести к значительным интегральным погрешностям конечного результата за счет статистической компоненты.

Выводы:

1. Вид статистического распределения вероятности площади (или интенсивности) фотопика зависит от выбора границ фотопика, местоположения фотопика на спектре, общей загрузки спектрометра импульсами. Несущественное различие теоретического пуассоновского и экспериментального закона распределения площадей фотопиков практически всех энергий наблюдается при малых загрузках для рассматриваемого диапазона границ фотопиков, а в случае больших загрузок — для всех фотопиков (за исключением низкоэнергетических) только при малых границах фотопиков. В этих случаях оправдано применение оценки среднеквадратического отклонения для площади фотопика в виде дисперсии σ по формуле $\sigma = \sqrt{S + 2S\phi}$.

2. При отсутствии деформации фотопика систематические погрешности конечного результата в ИНАА, связанные с произвольным выбором границ фотопика в пробе и эталоне, устраняются использованием одинаковой ширины каналов фотопиков в обоих случа-

ях. При широкодиапазонных загрузках минимум систематических погрешностей достигается обработкой фотопиков методом полной площади фотопика (метод джули).

3. Просчеты импульсов в амплитудной спектрометрии обусловлены эффектом наложения импульсов, а также недостаточной компенсацией "мертвого" времени анализатора. Применение способа стандартной добавки при измерении гарантирует учет систематических погрешностей, обусловленных просчетами импульсов.

Авторы выражают свою признательность Л.Л.Пелекису за обсуждение затронутых в настоящей статье вопросов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гольданский В.И., Куценко А.В., Подгорецкий М.И. Статистика отсчетов при регистрации частиц. - М.: Физматгиз, 1959. - 411 с.

2. Егизаров В.Г., Корытко Л.А., Сельдяков Ю.П. Измерительная техника в инструментальном нейтронно-активационном анализе. - М.: Атомиздат, 1972. - 214 с.

3. Иванов В.Б., Сельдяков Ю.П., Шипилов В.И. Просчеты в амплитудной спектрометрии импульсов. - Приборы и техника эксперимента, 1979, № 6, с.14-29.

4. Калашникова В.И., Козодаев М.С. Детекторы элементарных частиц. - М.: Наука, 1966. - 407 с.

5. Коробков В.И., Лукьянов В.Б. Методы приготовления препаратов и обработка результатов измерения радиоактивности. - М.: Атомиздат, 1973, - 215 с.

6. Пономарчук В.А., Цибульчик В.М. Наложение импульсов в многокомпонентном инструментальном нейтронно-активационном анализе на полупроводниковом детекторе. - В кн.: Физические методы анализа в геохимии. Новосибирск: 1978, с.54-78.

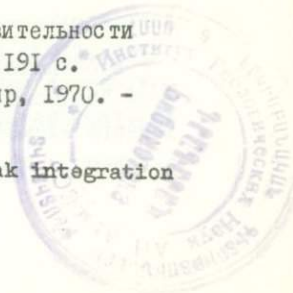
7. Современная ядерная электроника. т.1. - М.: Атомиздат, 1974. - 303 с.

8. Тустановский В.Т. Оценка точности и чувствительности активационного анализа. - М.: Атомиздат, 1976. - 191 с.

9. Худсон Д. Статистика для физиков. - М.: Мир, 1970. - 295 с.

10. Beadecker P.A. Digital methods of photopeak integration

34/2



in activation analysis. - Anal. Chem., 1971, v. 43, N 3, p.405.

11. Covell D.F. Determination of gamma-abundance directly from total absorption peak. Anal.Chem., 1959, v. 31, N 11, p.1785.

12. Fregerio N.A. Poisson and non-poisson behavior of radioactive systems. - Nucl. Instr. and Meth., 1974, v. 114, p.175.

13. Harms J. Automatic dead-time correction for multichannel pulse-height analysers at variable counting rates. - Nucl.Instr. and Meth., 1967, v. 53, p.192-196.

14. Guinn V.P., Gazzanov E., Cortest F. Further studies in the advance prediction of gamma-ray spectra and detection limits in instrumental neutron activation analysis. - Journ.Rad. Chem., 1978, v. 43, p.599-609.

15. Yule H.P., Book H.L. A comparison area computation methods. - Journ. Radioanal. Meth., 1977, v. 39, p.255-261.

16. Quitner P. Peak area determination for Ge(Li)-detector date. - Nucl. Instr. and Meth., 1969, v. 76, p.115-124.

17. Slavic I.V. Automatic analysis of gamma-ray spectra. - Nucl. Instr. and Meth., 1973, v. 112, p. 253-260.

18. Spornol A. Some general aspects of radioaktiviti measurement methods. - Nucl. Instr. and Meth., 1973, v. 112, p.23-31.

19. Verhejke M.L. A computer program in ALGOL-60 for the location and evaluation in Ge(Li)-gamma-ray spectra. - Journ. Radiol. Chem. 1972, v. 10, p. 299-314.

В.С.Пархоменко

АНАЛИЗ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ
ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩЕЙ
ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ГАММА-СПЕКТРОМЕТРИИ

В большинстве задач нейтронно-активационного анализа применяется "относительный" способ анализа, при котором содержание заданного элемента в исследуемом образце определяется сравнением активности пробы и эталона. При этом погрешности аттестации содер-

жания элементов в эталонной пробе входят составной частью в ошибку анализа. Наиболее надежными являются стандартные образцы горных пород и руд, прошедшие государственную аттестацию, но даже в них содержания установлены с определенной точностью, которая и определяет максимально достижимую точность ИНАА при их использовании [1]. Параллельно с развитием аналитических методов происходит пересмотр аттестационных величин стандартных образцов. Материал хорошо аттестованных стандартных образцов горных пород выпуска прошлых лет постепенно исчезает, а вводимые в практику аналитических служб новые образцы оказываются недостаточно аттестованными на многие малые элементы, которые в настоящее время возможно определять методом инструментального нейтронно-активационного анализа (МИНАА). Результаты определения этим методом микроэлементов в стандартах горных пород, полученные нами в течение 1975-1977 гг., приведены в работе Пархоменко В.С. [2]. В 1978-1980 гг. эти работы были продолжены. Более совершенная аппаратура и накопленный в ходе предыдущих работ опыт позволили расширить круг определяемых элементов и повысить точность анализа.

В настоящее время облучение большинства типов горных пород для ИНАА проводится надтепловыми нейтронами (с кадмиевым фильтром). Исключение составляют лишь образцы с низким содержанием скандия, кобальта, железа, как основных мешающих элементов, а также урана - для снижения помех определения молибдена, циркония и редкоземельных элементов от продуктов деления.

Регистрация гамма-излучения с энергией от 140 кэВ и выше производится на германиево-литиевом детекторе ДГДК-32Б с преусилителем "Ortec Fet" (модель 120-3F). Для регистрации рентгеновского и низкоэнергетического гамма-излучения использован детектор из "сверхчистого" германия - „Ortec" серии 1000; рабочий диаметр 10 мм, глубина чувствительной области 7 мм. Усилители-формирователи - модели АТ 472А. Многоканальные анализаторы: "Didac-4000" - обработка гамма-спектров "вручную" или на ЭВМ М-222; "Histomat" - первоначальная обработка по встроенным программам, окончательная на М-222; "ГН-У6" - осуществляет полную обработку накапливаемой спектрометрической информации: калибровку спектрометра по энергии, поиск пиков или интересных исследователя зон, идентификацию радионуклидов-излучателей,

градуировку по эталонным образцам, подсчет содержаний заданного набора элементов или оценку порога обнаружения.

Геометрия измерения на детекторе ДГДК-32Б выбирается с таким расчетом, чтобы скорость счета не превышала $5 \cdot 10^3$ имп/с для анализатора "Didac-4000", $7 \cdot 10$ имп/с для "Histomat" и 10^4 имп/с для "IN-96". При этом разрешение спектрометра составляет 1,7 и 2,6 кэВ для энергии 122,1 и 1332,5 кэВ соответственно.

Максимально допустимая загрузка для детектора рентгеновского диапазона, независимо от типа используемого анализатора, нами принята равной $3 \cdot 10^3$ имп/с. Разрешение при этом составляет 210, 360, 500 эВ для энергий 5,9, 59,5 и 122,1 кэВ соответственно.

Измерения проводятся в несколько этапов (циклов):

И е р в ы й. Измерения на детекторе ДГДК-32Б - после того как значительно снизится активность радионуклида натрия-24 (5-7 дней после облучения). Определяемые элементы: титан, мышьяк, бром, молибден, барий, лантан, вольфрам, золото, уран, сурьма. Измерения первого цикла на детекторе рентгеновского диапазона проводятся после спада до приемлемого уровня активности самария-153 (как правило, через 1-3 дня после измерений на ДГДК-32Б). Определяемые элементы: титан, молибден, барий, неодим, самарий, гадолиний, вольфрам, уран.

В т о р о й. Приблизительно через две-три недели после конца облучения. Определяемые элементы: хром, железо, никель, рубидий, стронций, барий, церий, гафний и торий - для ДГДК-32Б; и барий, церий, неодим, тербий, иттербий, гафний, торий - для рентгеновского детектора.

Т р е т ь и й. Спустя два-три месяца после облучения. Определяемые элементы: скандий, железо (по марганцу - 54), кобальт, никель, стронций, цирконий, серебро, сурьма, цезий, европий, тербий, тантал - для ДГДК-32Б; а для детектора рентгеновского диапазона: европий, гадолиний, тербий, тулий, гафний, тантал.

В ряде случаев с целью увеличения производительности циклы могут быть совмещены с некоторым снижением качества анализа. Обычно же по результатам второго цикла удается достаточно подробно спланировать измерения третьего цикла - требуемое "охлаждение", время измерения каждой пробы, интересующие фотопики.

Если рассматривать конкретный гамма-спектр как дискретно статистическое распределение, то его обсчет, по сути дела, сводится к нахождению оценок таких его параметров, как положение фотопика (энергия гамма-излучения), площадь фотопика (активность гамма-излучателя), ширина на полувысоте и т.д. Эти оценки носят статистический характер и могут быть найдены с определенной точностью (погрешностью), зависящей от применяемой методики. Максимальная достижимая точность однократного определения одиночного фотопика при использовании перечисленной выше аппаратуры оценивается нами в 1-2% — именно такова воспроизводимость интенсивных фотопиков при повторных измерениях, несмотря на то, что широко известна формула:

$$\sigma = \sqrt{S_{пик} + 2 \cdot S_{фон}}$$

часто дает для них оценку относительной погрешности определения площади в десятые или даже сотые доли процента. Вопросы, касающиеся обсчета фотопиков, рассмотрены в статье Пономарчука В.А. и др. [3].

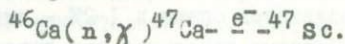
После завершения программы измерений для большинства определяемых элементов получается по несколько значений содержаний (обычно достаточно близких) в исследуемом образце. Значения эти неравноточные, так как получены в разных условиях — на двух детекторах, по разным гамма-линиям, при различных уровнях мешающих элементов. Совместная обработка всего полученного массива данных позволяет значительно повысить качество анализа — учесть влияние элементов друг на друга, отбраковать возможные промахи и т.д.

Краткая характеристика аналитических изотопов и фотопиков

С к а н д и й. Определение проводится по изотопу скандий-46 ($T_{1/2} = 83,9$ дня, $E_{\gamma} = 889,3$ кэВ). Линия 889,3 кэВ расположена на крутом склоне комптоновского фона от второй гамма-линии того же изотопа с энергией 1120,5 кэВ, что затрудняет точное вычисление пьедестала под пиком и существенно ухудшает воспроизводимость анализа. Линию 1120,5 кэВ использовать для анализа, как правило, не удастся из-за мешающего влияния тантала, цинка, тербия, европия. Порог определения при облучении тепловыми нейтронами не хуже 0,1 г/т, при облучении в кадмиевом чехле —

0,5 г/т. Здесь и далее порог определен по критерию 3б для времени набора 10-15 мин.

Т и т а н. При содержании титана в исследуемом образце от первых процентов и выше возможно его определение по изотопу скандий-48 ($T_{1/2}=1,82$ дня, $E_{\gamma}=983,3; 1037,4; 1311,7$ кэВ). На порядок лучшая чувствительность обеспечивается при использовании в качестве аналитического изотопа скандий-47 ($T_{1/2}=3,4$ дня, $E_{\gamma}=159,4$ кэВ). Однако при этом необходимо учитывать возможность интерферирующей реакции



Вклад от кальция значителен при его содержании выше 10%, особенно при облучении без кадмиевого фильтра. Контроль за содержанием кальция осуществляется по линии 1296,8 кэВ.

Х р о м. Определение по изотопу хром-51 ($T_{1/2}=27,8$ дня, $E_{\gamma}=320,1$ кэВ). Обращает на себя внимание резкое расхождение (в 2-2,5 раза) эталонировочных графиков, построенных по стандартам СССР и США. В данной работе за основу приняты содержания хрома в стандартах СССР [4-8]. При облучении надкадмиевыми нейтронами порог обнаружения хрома составляет 5 г/т.

Ж е л е з о. При облучении тепловыми нейтронами определение проводится по изотопу железо-59 ($T_{1/2}=45$ дней, $E_{\gamma}=1099,3; 1291,6$ кэВ). В линии 1291,6 кэВ не исключена погрешность от тантала-182 (1289,1 кэВ). При облучении с кадмиевым фильтром возможно определение железа по гамма-линии 834,8 кэВ (изотоп марганец-54). Использование этой линии в качестве аналитической позволяет получить после значительного "остывания" образцов лучшую точность и воспроизводимость результатов. Чувствительность определения - 0,02%.

К о б а л ь т. Аналитический изотоп кобальт-60 ($T_{1/2}=5,3$ года, $E_{\gamma}=1173,2$ и 1332,5 кэВ). При облучении с кадмиевым фильтром предпочтительно использовать гамма-линию 1332,5 кэВ, так как на линию 1173,2 кэВ обычно велико влияние тербия (1178 кэВ). Чувствительность определения составляет 0,1 г/т в случае облучения тепловыми нейтронами и 0,4 г/т при облучении с кадмиевым фильтром.

Н и к е л ь. Определение проводится по изотопу кобальт-58 ($T_{1/2}=71,3$ дня, $E_{\gamma}=810,6$ кэВ). После остывания образцов 20-30 дней аналитическая линия практически без помех. Чувствитель-

ность определения при облучении с кадмиевым фильтром - 3 г/т.

М ы ш ь я к. Анализ проводится по изотопу мышьяк-76 ($T_{1/2} = 26,3$ ч, $E_{\gamma} = 559,1$ кэВ). Основные мешающие изотопы: сурьма-122 ($T_{1/2} = 2,7$ дня, $E_{\gamma} = 564,1$ кэВ) и бром-82 ($T_{1/2} = 35,4$ ч, $E_{\gamma} = 554,3$ кэВ). Современные полупроводниковые детекторы обладают достаточно точным разрешением для разделения перечисленных гамма-линий. Измерение на 5-7-й день после облучения в зависимости от содержания натрия в образце. Количественная привязка осуществлялась по стандартам ГДР: ТВ, ГМ, ВМ, КН. Порог чувствительности существенно зависит от содержания в образце натрия и сурьмы и для большинства образцов неизмененных горных пород составляет в среднем десятые доли грамма на тонну.

Р у б и д и й. Анализ осуществляется по изотопу рубидий-86 ($T_{1/2} = 18,6$ дня, $E_{\gamma} = 1076$ кэВ). Помехи от других элементов практически отсутствуют. Чувствительность определения составляет 5-10 г/т.

С т р о н ц и й. Аналитический изотоп стронций-85 ($T_{1/2} = 64,5$ дня, $E_{\gamma} = 514$ кэВ). Возможны помехи от линии 511 кэВ, что снижает чувствительность и ухудшает воспроизводимость результатов. Порог обнаружения - 50 г/т.

Ц и р к о н и й. Определение проводится по изотопу цирконий-95 ($T_{1/2} = 6$ дней, $E_{\gamma} = 724,2; 756,7$ кэВ) и ниобий-95 ($E_{\gamma} = 765,8$ кэВ). Мешающие элементы: сурьма, серебро, европий, тербий. При облучении без кадмиевого фильтра возможны сильные помехи от продуктов деления урана. Из-за малого сечения активации циркония чувствительность определения невысока. Низкая статистическая точность подсчитанной площади фотопиков и необходимость введения поправок на мешающие элементы обуславливают плохую воспроизводимость результатов анализа на цирконий. Представляется целесообразным определение циркония рентгенфлуоресцентным методом [1], тем более, что аппаратура в этом случае используется практически та же и, кроме того, возможно одновременное определение ниобия и иттрия, которые в наших условиях определить инструментальным нейтронно-активационным методом практически невозможно. Чувствительность определения циркония методом ИНАА - около 100 г/т.

С у р ь м а. Проведение анализа возможно по двум изотопам: сурьма-122 ($T_{1/2} = 2,7$ дня, $E_{\gamma} = 564,1$ кэВ) и сурьма-124 ($T_{1/2} =$

=60,2 дня, $E_{\gamma}=602,7$ и 1691 кэВ). Линию 602,7 кэВ использовать в качестве аналитической при определении сурьмы нежелательно из-за помех от цезия-134. Воспроизводимость результатов ИНАА на сурьму обычно невысокая (10-20%): по гамма-линии 1691 кэВ из-за низкой статистической точности, а по линии 564,1 кэВ - из-за помех со стороны мышьяка. Чувствительность определения по изотопу сурьма-122 составляет 0,05 г/т, а по изотопу сурьма-124 - 0,2 г/т.

Ц е з и й. Аналитический изотоп цезий-134 ($T_{1/2}=2,05$ года, $E_{\gamma}=604,5$ и 796,8 кэВ). Использование гамма-линии 604,5 кэВ обеспечивает достаточно высокую чувствительность анализа, однако из-за влияния сурьмы возможны значительные ошибки. Порог обнаружения цезия при использовании в качестве аналитической гамма-линии 796,8 кэВ составляет 0,3-0,5 г/т.

Б а р и й. Аналитический изотоп барий-131 ($T_{1/2}=11,5$ дня, $E_{\gamma}=496,3$ кэВ). Чувствительность определения - 80 г/т. Используя рентгеновский детектор, определение можно проводить по линиям ксенона $K\alpha(29,45+29,77$ кэВ) и цезия $K\alpha(30,63+30,97$ кэВ). Чувствительность определения в этом случае составляет 5-10 г/т.

Л а н т а н. Определение по изотопу лантан-140 ($T_{1/2} = 40,3$ ч, $E_{\gamma}=328,8; 487,0; 815,8; 1596,2$ кэВ). Лучшую статистическую точность обеспечивает аналитическая линия 1596,2 кэВ при небольшом (5-8 дней) времени остывания. При значительном остывании возможны помехи от бария-140 (продукт деления урана) и европия-154, особенно при облучении без кадмиевого фильтра.

Ц е р и й. Анализ проводится по изотопу церий-141 ($T_{1/2}=32,4$ дня, $E_{\gamma}=145,45$ кэВ). Германий-литиевый детектор обеспечивает в этом энергетическом диапазоне лучшую эффективность регистрации, однако разрешения ДГДК обычно недостаточно для того чтобы полностью отделить гамма-линию церия-141 от линии 142,54 кэВ (железо-59). Полное разделение этих линий достигается на спектрах рентгеновского детектора, однако при этом несколько хуже порог обнаружения. При облучении в кадмиевом фильтре достоверность получаемых результатов выше, так как уменьшается влияние продуктов деления урана. Порог обнаружения церия составляет 0,8 г/т.

Н е о д и м. Определение по изотопу неодим-147 ($T_{1/2}=11,1$ дня, $E_{\gamma}=531$ кэВ). Порог обнаружения около 50 г/т. При меньших

содержаниях неодима в исследуемых пробах необходимо переходить на рентгеновский детектор и использовать в качестве аналитической линию $91,1$ кэВ. Порог обнаружения в этом случае составляет $4-6$ г/т. Как и для всех легких РЗЭ, анализ на неодим лучше проводить при облучении с кадмиевым фильтром.

С а м а р и й. Аналитический изотоп самарий-153 ($T_{1/2}=47,1$ ч, $E_{\beta}=103,2$ и $69,67$ кэВ). На линию $103,2$ кэВ заметное влияние оказывают уран (изотоп нептуний-239) и торий (протактиний-233). На линию $69,67$ кэВ возможно влияние линии $69,1$ кэВ, особенно при облучении с кадмиевым фильтром и после значительного остывания образца. Кроме названных линий для анализа на самарий мы используем также рентгеновские линии европия: $K d_2$ $40,9$ кэВ и $K d_1$ $41,54$ кэВ. Порог обнаружения составляет $0,05$ г/т.

Е в р о п и й. Очень хорошо активизируется тепловыми нейтронами. Образующийся изотоп европий-152 имеет большой период полураспада, испускает при распаде значительное число гамма-линий и уже при содержании в исследуемом образце в несколько грамм на тонну может создавать существенные помехи определению других элементов. При облучении в кадмиевом чехле активность изотопа европий-152 значительно снижается и становится сравнимой с активностью изотопа европий-154. По соотношению активностей двух этих изотопов можно судить о качестве примененного фильтра. Определение европия на ДГДК осуществляется по гамма-линиям 122 кэВ (европий-152+европий-154), $344,3$ кэВ после значительного остывания - для снижения помех от тория, 1408 кэВ. При облучении с кадмиевым фильтром чувствительность определения по этим линиям составляет около $0,1$ г/т. Чувствительность определения европия удается поднять примерно на порядок, применяя рентгеновский детектор и используя наряду с гамма-линиями $121,78$ кэВ (европий-152) и $123,1$ кэВ (европий-154) также и рентгеновские линии самария: $K d_2$ ($39,52$ кэВ) и $K d_1$ ($40,11$ кэВ).

Т е р б и й. Аналитический изотоп тербий-160 ($T_{1/2}=72,1$ дня). При измерении на германий-литиевом детекторе анализ проводится по линиям $298,6$, $879,3$ и 1178 кэВ. Последнюю линию обычно не удается полностью отделить от линии $1173,2$ кэВ (кобальт-60). Линия $879,3$ кэВ расположена на высоком комптонов-

ком фоне от скандия-46, что снижает чувствительность определения. При использовании в качестве аналитической линии 298,6 кэВ необходимо учитывать вклад в эту линию от тория. В случае применения рентгеновского детектора анализ проводится по рентгеновским линиям диспрозия: $K\alpha_2$ (45,21 кэВ) и $K\alpha_1$ (46 кэВ), а также по гамма-линии 86,79 кэВ, но при этом необходимо учитывать вклад от тория-протактиний-233 ($E_\gamma = 86,61$ кэВ). Совместная обработка результатов по всем названным линиям позволяет получить достаточно надежное значение содержания тербия в образце. Чувствительность определения не хуже 0,1 г/т.

Т у л и й. Аналитический изотоп тулий-170 ($T_{1/2} = 128,4$ дня, $E_\gamma = 84,26$ кэВ). Мешающая гамма-линия - 84,67 кэВ (тантал-182), вклад которой необходимо учитывать. Порог обнаружения существенно зависит от содержания мешающего элемента - тантала и для большинства типов горных пород при облучении их в кадмиевом чехле составляет 0,05-0,1 г/т.

И т т е р б и й. Определение иттербия проводится по изотопу иттербий-169 ($T_{1/2} = 31,8$ дня) на рентгеновском детекторе. В качестве аналитических нами используются гамма-линии: 177 кэВ, 63,1 кэВ, а также рентгеновские линии тулия: $K\alpha_2$ 49,77 кэВ и $K\alpha_1$ 50,74 кэВ. Чувствительность определения не хуже 0,1 г/т. При высоких содержаниях иттербия возможно использование для определения изотопа иттербий-175. Аналитические линии в этом случае: 282,6 кэВ и 396,1 кэВ.

Г а ф н и й. Определение проводится по изотопу гафний-181 ($T_{1/2} = 42,5$ дня, $E_\gamma = 482,2$ кэВ). После остывания образца 20-30 дней названная линия помех не имеет. В случае использования рентгеновского детектора аналитической является также гамма-линия 133,05 кэВ. Порог определения гафния - 0,8 г/т.

Т а н т а л. Аналитический изотоп тантал-182 ($T_{1/2} = 115$ дней). Порог обнаружения тантала составляет 0,1 г/т при облучении с кадмиевым фильтром и использовании в качестве аналитических гамма-линий 1189; 1121,3 и 1230,9 кэВ. Применение детектора рентгеновского диапазона позволяет ловести чувствительность определения тантала до 0,01 г/т, используя в качестве аналитических линий: 67,75; 100,1 и 152,4 кэВ.

Т о р и й. Определение по изотопу протактиний-233 ($T_{1/2} = 27,4$ дня). Измерение на германий-литиевом детекторе по гамма-

линии $311,9$ кэВ. Возможны помехи от тербия и иттербия — энергии мешающих гамма-линий $309,5$ и $307,5$ кэВ соответственно. Применение рентгеновского детектора позволяет использовать в качестве аналитических рентгеновские линии урана $K\alpha_2$ ($94,66$ кэВ) и $K\alpha_1$ ($98,43$ кэВ). Чувствительность не хуже $0,1$ г/т.

У р а н. Определение этого элемента осуществляется по изотопу нептуний-239 ($T_{1/2}=2,35$ дня). При измерении на ДГДК аналитическими являются гамма-линии $228,2$ и $277,6$ кэВ. Помехой для линии $228,2$ кэВ является линия $229,3$ кэВ (тантал-182). Чувствительность определения $0,2-0,3$ г/т. Несколько большую чувствительность можно получить, применяя детектор рентгеновского диапазона и используя в качестве аналитической линию $106,13$ кэВ. Порог обнаружения в этом случае составляет $0,1$ г/т.

Результаты определения содержания микроэлементов в стандартах горных пород СССР приведены в таблице. Данные получены для каждого стандартного образца не менее чем по 10 отдельным навескам. Контроль осуществляется по более полно аттестованным стандартам США: AGV-1, BCR-1, G-2, GSP-1 [4], а также по стандартам ГДР: ТВ, GM, BM, KN — и Франции: BR, GA, GN. Для определения некоторых элементов использованы эталоны, приготовленные из солей с известным стехиометрическим составом, в основном для определения соотношения линий в спектрах конкретных элементов. Навески для анализа выбирались в зависимости от степени активируемости образца от 100 мг (СТ-1А) до 300 мг (СТ-2). При выборе величины навески всегда встает вопрос о ее представительности, особенно на тяжелые элементы. Так, например, для параллельных навесок стандартного образца СТД-1А величиной 200 мг каждая результаты анализа на торий колеблются в пределах от 7,1 до 9,3 г/т; разброс результатов анализа на тантал для навесок стандарта СТ-1А величиной 100 мг — от 17 до 28 г/т, т.е. значительно больше ожидаемой погрешности измерений. Применение в каждом случае группы стандартных образцов и знание их конкретных особенностей позволяет с большей точностью проводить эталонировку спектрометра и, таким образом, увеличить достоверность анализа.

В заключение автор выражает признательность В.А.Пономарчуку за неоднократные и полезные дискуссии по данному вопросу, а также С.Т.Шестелю за большую помощь в измерениях и обработке результатов.

Таблица

Содержание элементов в стандартных образцах
горных пород

Эле- мент	СТ-1А	СТД-1А	СТ-1А	СТ-2	СА-1
	1	2	3	4	6
Sc	43±5 ^ж	27±3	5±1	3,1±1,0	19±2
	42,3±1,1 ^{жж}	26,7±0,4	3,62±0,37	2,15 ±0,11	18,9±0,3
TiO ₂	1,82±0,08	1,72±0,03	0,072 ±0,005	0,23±0,03	0,95±0,07
	1,85±0,03	1,72±0,02	-	0,227±0,01	0,952±0,01
Cr	140±10	52±6	12±3	14±2	96±7
	132±10	50±4	11,9±1,8	13,8±0,5	94±4
Fe ₂ O ₃ (8см ³)	15,20	11,40	2,24	2,30±0,09	7,2±0,2
	15,13±0,18	11,53±0,13	2,13±0,14	2,31±0,06	7,21 ±0,06
Co	46±5	40±5	1,4±0,3	3,2±0,7	21±5
	46,0±0,6	39,8±1,6	0,92 ±0,20	3,02±0,22	20,6±1,6
Ni	90±6	50±5	11±3	11±5	61±11
	88±4	48±4	10±3	10±2	61±5
As	(8)	(9)	(8)	-	(24)
	1,4±0,4	1,8±0,4	0,58±0,08	1,4 ±0,4	20±2
Rb	16±2	73±4	1100±100	150±20	120±20
	-	73,7±2,2	1083±72	157±7	120±10
Sr	270±30	2300±200	20±3	370±100	170±40
	212±24	2251±104	-	423±80	149±23
Zr	130±10	240±20	720±110	160±30	220±40
	139±20	236±20	724±34	149±20	223±18
Sb	1,0±0,8	(1)	(1,3)	(2,8)	(5,1)
	-	0,26±0,04	0,35±0,04	0,187±0,011	1,22±0,06
Cs	0,9 ±0,1	4,0±0,6	12±3	2,8±1,3	6,3±1,2
	0,90±0,12	3,8±0,2	12,2±1,1	1,76 ±0,26	6,5±0,3
Ba	290±60	1300±200	19±4	1900±500	1000±100
	214±21	1300±46	19±9	1940±160	951±70
La	14±2	78±18	41±11	(68;53)	(51)
	12,6±0,7	77,4±1,4	20±4	46,8±1,4	37,2±1,3

Продолжение таблицы

I	2	3	4	5	6
Ge	(22)	150±10	(67)	(92; 82)	(102; 58)
	22,7±1,5	153±4	68±6	69±5	65,4±1,8
Nd	(9)	(66)	18±2	(25)	(36)
	15,3±3	85±7	19±3	23,4±1,1	33,9±1,2
Sm	4,4±0,2	17±1	7±2	(4,7)	(8,3)
	-	19,1±1,0	3,1±0,3	3,9±0,4	7,8±0,8
Eu	3±1	6±1	(0,5)	(1,7)	(2,2)
	1,52±0,14	3,98±0,12	-	1,32±0,08	1,43±0,06
Tb	-	(3)	-	-	-
	0,92±0,07	1,44±0,06	0,74±0,11	0,29±0,02	0,88±0,03
Tm	-	-	-	-	-
	-	0,64±0,10	1,40±0,19	0,16±0,03	0,73±0,12
Yb	4,0±0,4	2,9±0,5	6±1	(0,96; 0,91)	(3,5; 3,9)
	3,50±0,12	2,03±0,13	11,7±0,5	0,52±0,03	3,26±0,11
Hf	(10)	(20)	(90)	(3,8; 4,3; 5)	(5,4; 11)
	3,64±0,20	5,83±0,28	36,5±1,0	5,19±0,12	6,62±0,28
Ta	1,2±0,4	1,1±0,4	26±6	(0,25)	(19; 0,65)
	-	0,61±0,10	25,2±0,9	0,24±0,03	1,00±0,06
Th	(3)	9±1	120±13	12±1	10±1
	-	8,4±0,5	131±15	12,5±0,7	11,4±0,6
U	(1)	(4)	68±4	(3; 0,65)	(4,5; 1,4)
	-	2,2±0,3	71±6	0,7±0,1	3,1±0,3

ж - верхняя строка - паспортные данные;

жж - нижняя строка - результаты МНАА.

Примечание. TiO_2 и Fe_2O_3 - в %, остальные элементы - в г/т

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев Е.И., Сотсков Ю.П., Резников Р.С. Нейтронно-активационный анализ горных пород на редкие элементы. - М.: Недра, 1978. - 101 с.
2. Пархоменко В.С. Определение микроэлементов в стандартах горных пород. - В кн.: Физические методы анализа в геохимии. Новосибирск: 1978, с.23-38.
3. Пономарчук В.А., Пархоменко В.С., Шипицын Ю.Г. Бобров В.А. Погрешности на этапе измерения и обработки спектров в инструментальном нейтронно-активационном анализе.- См.ст.в наст.сб.
4. Flanagan F.I. Values for international geochemical reference samples. - Geochim. Cosmochim. Acta. 1973, v. 37, p.1189-1200.

В.А.Бобров С.Т.Шестель

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ОКЕАНИЧЕСКИХ ОСАДКОВ НА ОСНОВЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НЕЙТРОННО - АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

С целью межлабораторного аттестационного анализа выполнено ряд определений содержаний элементов в 12 независимых навесках (по 4 навески на один стандарт) трех стандартных образцов океанических осадков (терригенный ил, красная глубоководная глина, карбонатный осадок), которые окончательно будут аттестовываться научно-исследовательским Институтом прикладной физики при Иркутском государственном университете.

Анализ элементного состава указанных стандартных образцов проведен из двух первичных упаковок (банок). Первые упаковки образцов поступили в лабораторию ядерно-геохимических методов анализа в 1977 г. Из этих упаковок отобрано по три независимых навески. Первая серия анализов выполнена в 1977 г. с использованием томского реактора по методике и на основе аппаратуры, приведенных в работе [1]. С конца 1977 г. лаборатория получила возможность значительно улучшить чувствительность нейтронно-

Таблица
 Результаты определения элементного состава международных стандартных образцов химического состава океанических и морских осадков МИНАА

Элемент	7607				7608				7609			
	Терригенный карбонатный ил				Красная глубоководная глина				Карбонатный осадок			
	I		II		I		II		I		II	
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Sc	21,0 23,0	26,0	24,6 25,8	24,0	29,2 22,2	28,0	26,4	28,4	5,8 5,0	5,4	7,1 5,7	5,7
Cr	78 71	68	74 69	56	260 257	285	305	-	35 32	26	32	37
Fe	4,44	4,84	4,67	5,06	7,8	8,69	8,1	8,35	1,78	1,85	1,8 1,8	1,80
Co	35,6 36,7	34	37,5 38,2	44	47,5 46,5	50	47	54	9,8 11	9,5	13,2 10	11,8
Ni	-	-	-	320	-	-	-	224	-	-	-	50,4
As	-	-	-	16,5	-	-	-	15	-	-	-	14
Rb	46,7	-	-	33,6	71,5	-	-	53	26,2	-	-	19,5
Sr	0,66	-	0,60	0,44	0,57	-	-	0,40	1,20	1,00	1,10 1,30	1,22
Sb	-	-	-	2,6	-	-	-	1,0	-	-	-	0,4
Cs	0,9	-	2,2	1,0	3,6 2,7	2,0	4,2	4,4	0,45 0,80	-	0,89	1,05
Ba	3,35 3,86	3,92	-	4,56	0,96 1,94	1,55	-	-	0,22	0,25	-	6,9
La	11,8	-	-	9,3	22,5	-	-	22	7,6	-	-	6,9
Ce	18,6	15,9	23,2 19,5	28	36	46	31 39,5	49	8,4	11,6	15,8 16,2	15
Nd	-	-	-	35	46	-	-	41	-	-	-	19
Sm	4,2	-	-	-	9,9	-	-	-	3	-	1,7 2,3	-
Ba	0,94	2,3	0,95 0,89	1,00	2,05	2,3	2,25 2,24	2,53	0,45	0,22	0,26 0,40 0,37	0,38
Gd	-	-	0,6	-	-	-	2,0	-	-	-	0,6	-
Tb	0,20 0,27	0,33	1,4 0,47	0,72	0,73	1,15	1,12 1,04	1,41	0,35 0,23	-	0,22	0,31
Yb	4,4 4,6	4,3	1,95 2,64	2,86	5,08 4,99	3,15	2,77	3,13	1,15	-	0,43 0,98	0,80
Lu	0,36	0,29	-	-	0,33 1,6	0,25	-	-	0,15 0,39	0,09	-	-
Hf	3,06 2,13	2,02	2,61 2,2 1,78	2,16	4,9 2,35	5,8 4,4	4,2 4,1	3,92	2,75 1,86	2,18 1,76	2,3 2,8 2,9 2,35	2,7
Ta	1,02	-	0,34	0,38	1,46	1,50	1,31	1,66	9,1 11,6	15,1	12,2 11,1 12,2	9,05
Th	1,50 2,13	2,0	3,1	1,98	3,7 4,9	4,65	8 7,5	3,8	1,26 2,07	1,64	2,44 2,3	0,73
U	-	-	-	1,17	-	-	-	1,1	-	-	1,74 1,3	1,1

Примечания: I. Содержание всех элементов даны в г/т; Sr, Ba - в кг/т, Fe - в %. 2. Графа I и II соответствуют двум упаковкам: I - анализы 1977-1979 гг.; II - анализы 1980 г.; в первой упаковке исследованы три независимых навески (ств. 2-4, 6-8, 10-12); во второй - по одной навеске (ств. 5, 9, 13). 3. Анализируемые навески стандартных образцов от 100 до 200 мг.

активационного анализа с переходом на более интенсивные потоки облучательных нейтронов и более разрешающие полупроводниковые детекторы. Определения 1979 и 1980 гг. выполнены по более современной методике [2].

Результаты определений элементного состава стандартных образцов океанических осадков сведены в таблицу. В качестве эталонировочных образцов использованы химически приготовленные из солей и металлов эталоны на отдельные элементы (1977 г.), иркутские стандартные образцы СГД-1А (в основном), СА-1, СГ-2, международные стандартные образцы GH, GA, GM, ТВ. Отсутствующие в аттестатах сведения по ряду элементов в иркутских стандартах восполнялись на основе данных В.С.Пархоменко [2]. Сведения по стандартам ТВ и GM заимствованы из [3], по стандартам GH, GA из [4]. Данные по содержанию гадолиния в СГД-1А заимствованы у А.И.Булнаева (1978 г.).

Авторы надеются, что проделанная ими работа найдет свое отражение при аттестации стандартных образцов океанических осадков.

В заключение авторы выражают признательность В.А.Труновой, Р.Д.Мельниковой и Ю.Г.Шипицыну за участие в работе.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пархоменко В.С. Определение микроэлементов в стандартах горных пород. - В кн.: Физические методы анализа в геохимии. Новосибирск: 1978, с.23-38.
2. Пархоменко В.С. Анализ элементного состава геологических стандартов на основе высокоразрешающей полупроводниковой гамма-спектрометрии. - В кн.: Спектрометрические методы анализа в геохимии. Новосибирск: 1980.
3. Brunfelt A.O., Steinnes E. 97 - Neutron activation analysis for trace element determination in geostandards. Geostandards newslaffer, v.2 (1) april 1978, p. 3 d 7.
4. Sloop H.A., Zonderhais J. Instrumental neutron activation analysis of 37 geochemical reference samples.-Geostandards newslaffer. v.3,(2) october 1979, p.185 d 193.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЙ НЕЙТРОННО-
АКТИВАЦИОННЫЙ И РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ СФЕНА

Сфен—типичный акцессорный минерал магматических пород, довольно быстро разлагающийся в результате воздействия постмагматических процессов (в незначительном количестве сфен образуется в зоне действия высокотемпературных флюидов). Благодаря своей высокой изоморфной емкости сфен может использоваться в качестве надежного информативного минерала при геологических, геохимических и физико-химических построениях в процессе анализа магматизма и связанного с ним оруденения, а также при формационном анализе рудонсных комплексов и изучении условий их становления. Представляется интересным опробовать сфен как минерал-индикатор при изучении разнотипных гранитоидов, характеризующихся различной рудоносностью: с одной стороны — это образования молибдено-редкометалло-вольфрамовой (грейзеновой) рудной формации, с другой — медно-молибденовой. Сведения о содержаниях в сфене малых элементов, и прежде всего редкоземельных, могут помочь такого рода исследованиям.

Применение многокомпонентного инструментального нейтронно-активационного и рентгенорадиометрического анализов позволило в одной навеске сфена определить до 24-х элементов: лантан, церий, неодим, самарий, европий, гадолиний, тербий, гольмий, скандий, цирконий, диспрозий, тулий, иттербий, лютеций, уран, торий, тантал, гафний, железо, ниобий, иттрий (в некоторых образцах — молибден, сурьма, мышьяк). В литературе имеется немало публикаций, посвященных применению методов ИНАА и РРА для образцов с повышенными содержаниями перечисленных выше элементов [2,3,7]. Однако, ввиду специфичности условий проведения анализа (применяемая аппаратура, значительная удаленность лаборатории от ядерного реактора), некоторые моменты методики претерпели изменение, в связи с чем в настоящей работе наряду с кратким изложением общеизвестных приемов большое внимание уделяется отличительным особенностям применяемой методики.

Отбор образцов сфена. Для отбора сфена использовались проточки интрузивных пород весом 10+15 кг. Сфен выделялся в тяжелых жидкостях из фракций (0,2 мм). Чистота отбора контролировалась под бинокляром. Комплектование отдельных проб сфена для анализа (3-5 мг) производилось с учетом условий образования вмещающих пород, кристалломорфологических и оптических особенностей минералов. В результате последней операции достигалась генетическая однородность анализируемого минерала. Перед упаковкой образцы сфена тщательно промывались в этиловом спирте.

Нейтронно-активационный анализ. Образцы сфена упаковывались в кварцевые ампулы (длина 1,5 см, диаметр 3+4 мм, собственный вес ампулы 50+70 мг). Сравнение содержаний определяемой группы элементов в сфене и упаковочных кварцевых ампулах (табл. I) показало нецелесообразность процедуры освобождения образцов сфена от данной радиоактивной упаковки, поскольку возможное завышение результатов при этом не превышает 1% относительных. Облучение сфена проводилось совместно с эталонами химических элементов и стандартными образцами горных пород СТ-2 и СТД-1А потоком тепловых нейтронов $3 \cdot 10^{13}$ нейтр/(с·см²) в течение 8 ч. Эталоны представляли собой высушенные на фильтровальной бумаге растворы соответствующих элементов. Содержания элементов в образцах определялись по эталонам: стандартные образцы в данном случае представляли собой пробы сравнения. Результаты оценки содержания некоторых элементов в стандартных образцах представлены в табл. I.

Сопоставление диапазона концентраций элементов в сфене и стандартных образцах показывает, что для анализа сфена применение указанных образцов менее предпочтительно по сравнению с эталонами чистых элементов. Измерение образцов проводилось на гамма-спектрометрах, аналогичных описанным в работе В.С. Пархоменко [5]. В соответствии с характерными для изотопов временами "охлаждения", регистрация на гамма-спектрометрах проводилась по циклам. Как показала практика, циклическое измерение является наиболее удачным методическим приемом в ИНАА [4], позволяющим определять максимальное число элементов с минимально возможной статистической погрешностью. Перечень определяемых изотопов, энергий, аналитических фотопиков, используемого типа спектрометра, оптимальных циклов измерений представлен в табл. 2. Первый цикл измерения проводился через 3-4 дня после облучения, второй

Таблица I

Содержание элементов в образцах, стандартах и упаковочном кварце, в г/т

Элемент	Кварцевое стекло	Образцы сфенов	СТ-2	СТД-IA
Fe	3	$(5 \pm 30) \cdot 10^3$		
Sc	$9 \cdot 10^{-4}$	10 ± 100		
Ta	$4 \cdot 10^{-3}$	10 ± 1000	0,17	0,5
Hf	$7 \cdot 10^{-3}$	5 ± 200	5,85	8,84
Bu	$5 \cdot 10^{-4}$	70 ± 200	$1,17; (2)^1$	$3,44; (3)$
La	$1,6 \cdot 10^{-2}$	200 ± 8000	140	202
Sm	$< 10^{-3}$	300 ± 300	18,4	3,76
Ce	$< 10^{-2}$	600 ± 30000	$77,9; (2)$	$173,6(3)$
Nd	$< 10^{-1}$	5 ± 100	$22,4; (2)$	$86,6(2)$
Gd	$< 10^{-4}$	80 ± 1000	$2,4; (2)$	$10,6; (3)$
Lu	$< 10^{-3}$	2 ± 200		$0,26; (2)$
Tb	$< 10^{-3}$	50 ± 400	0,45	$2,45; (3)$
Yb	$< 10^{-3}$	20 ± 600	$0,43(2)$	$3,12; (3)$
Tm	$< 10^{-2}$	5 ± 200	$0,25(2)$	0,677
Dy	$< 10^{-3}$	200 ± 900		
Ho	$< 10^{-3}$	10 ± 30		1,01
Ba	< 10		$2066(2)$	$1230(2)$
U	$< 10^{-2}$	20 ± 800		$2,3(3)$
Ti	< 10	$(10 \pm 30) \cdot 10^4$		
Th	$< 10^{-2}$	20 ± 800	$12,4(2)$	$7,3(3)$

Примечания: 1). В скобках - число определений. 2). Для определения диспрозия, гольмия, лютеция использовались эталоны; железа, титана - паспортные данные образцов. Значения лантана и тербия, полученные в стандартных образцах по эталонам, явно занижены. Поэтому для расчетов в качестве аттестованных значений использовались результаты работы [5,6].

Таблица 2

Перечень метрологических параметров при МИНАА сфена

Аналитический изотоп	Аналитическая гамма-линия, кэВ	Тип детектора	Цикл измерения
La-140	I596	ж	I
Ce-141	I45	ж, м	I, 2
Nd-147	53I; 9I, I	ж, м	2
Sm-153	69,7; I03,2	м	I
Gd-153	97,4; I03,2	м	3
Eu-152	I408; I22	ж, м	3
Tb-160	879; 86,8	ж, м	3
Dy-166	82,4	м	I, 2
Ho-166	80,6	м	I
Tm-170	84,3	м	3
Yb-169	I77	ж, м	2, 3
Lu-177	208	м	2
Sc-46	889		3
Fe-59	I099	ж	3
Co-60	I332,5	ж	3
Hf-181	482	ж	3
Ta-182	I22I; I23I; 67,9	ж, м	3
Pa-233	3I2; 98,4	ж, м	2, 3
Np-239	229; I06	ж, м	I
Sc-47 (титан)	I59,4	ж, м	I
Mo-99	I40,5	ж, м	I
Sb-124	I69I	ж	3

Примечание: ж - германий-литиевый детектор ДГДИ-32Б; м - рентгеновский детектор.

- через 15-20 дней, третий цикл осуществляется через 35-40 дней. Выбранная для всех циклов длительность измерения в 15-20 мин обеспечивала 10% статистическую погрешность счета площадей аналитических фотопиков.

Следует обратить внимание на некоторые особенности анализа гольмия в связи с присутствием диспрозия в образцах. При активации диспрозия образуется изотоп диспрозий-166 с периодом полураспада 3,4 дня, который, как известно [I], распадается че-

рез промежуточный изотоп гольмий-166 образованного при распаде диспрозия-166. Площадь фотопика гамма-линии 80,6 кэВ состоит из двух частей: площади фотопика S_{Ho} , относящейся к активированному гольмию в образце, и площади фотопика S_{Dy} гольмия-166, образованного при распаде диспрозия-166. По мере охлаждения образца отношение S_{Ho}/S_{Dy} уменьшается, что учитывается при анализе. Оценка мешающего вклада проводится по "чистому" эталону диспрозия. При содержаниях гольмия и диспрозия, встречающихся в сфене, величина поправки достигает 30% относительных.

В процессе активации нейтронами сфена, ввиду присутствия в нем урана и тория в результате реакции $U(n,f)$ и $Th(n,f)$, появляются продукты деления. Генерируемые при реакции деления радиоизотопы могут явиться источником погрешностей при определении некоторых элементов в пробе. В этом случае площади фотопиков в спектре образцов состоят из двух частей: вклада, обусловленного радиоизотопами - продуктами деления $A(y)$, и вклада от радиоизотопов - продуктов активации элементов в пробе $A(x)$. Такие радиоизотопы - продукты деления как церий-141, йод-131, цирконий-95, неодим-147, молибден-99 полностью аналогичны по физическим параметрам радиоизотомам, образованным в результате активации нейтронами находящихся в пробе элементов церия, теллура, циркония, неодима и молибдена соответственно. Для этих элементов величина вклада от продуктов деления не меняется от длительности "охлаждения" и, таким образом, систематическая погрешность постоянна. Иная ситуация возникает в случае определения в пробе радиоизотопов стронций-85, лантан-140, барий-131 (по линии 496,3 кэВ). Распад радиоизотопа барий-140 (продукт деления) происходит через радиоизотоп лантан-140, который, с другой стороны, образуется в результате активации нейтронами лантана в пробе. В случае определения бария в пробе по радиоизотопу барий-131 (линия 496,3 кэВ) и стронция по радиоизотопу стронций-85 (линия 514 кэВ), источником помех являются продукты деления урана рутений-103 и рутений-106 соответственно. Периоды полураспада радиоизотопов - продуктов деления отличаются от периодов полураспада радиоизотопов - продуктов активации элементов в образце: отношение $A(y)/A(x)$ меняется в зависимости от длительности "охлаждения", в связи с чем может быть получена погрешность в определении содержания лантана, стронция и бария. В табл.3

Таблица 3

Уровень вклада продуктов деления урана

Анализируемый изотоп	Энергия фотопика, кэВ	Реакторные нейтроны				Надкadmиевые нейтроны	
		Изотоп-продукт деления	Энергия фотопика, кэВ	$A(\gamma)/A(x)$	Примечание	$A(\gamma)/A(x)$	Примечание
Ce-141	145,4	Ce-141	145,4	0,78		$2,12 \cdot 10^{-2}$	
I-131	364,5	I-131	364,5	0,18		0,17	
Sr-85	514	Rh-106	511,9	0,68		$1,64 \cdot 10^{-2}$	
Zr-95	756,7	Zr-95	756,7	7,43		1,7	
Nd-147	531	Nd-147	531	0,12		$3,6 \cdot 10^{-4}$	
Mo-99	140,5	Mo-99	140,5	1,1		$4 \cdot 10^{-2}$	
Ba-131	496,3	Rh-103	497	0,77	$T_{охл.} = 6$ дней	$3,87 \cdot 10^{-2}$	
"-	"-	"-	"-	20	$T_{охл.} = 55$ дней	0,63	$T_{охл.} = 30$ дней
La-140	1596,2	Ba-140	1596,2	0,113	$T_{охл.} = 4$ дня	0,43	$T_{охл.} = 14$ дней
"-	"-	"-	"-	0,36	$T_{охл.} = 7$ дней	0,75	$T_{охл.} = 17$ дней
"-	"-	"-	"-	4,04	$T_{охл.} = 14$ дней		

представлены отношения интенсивностей фотопиков $A(y)/A(x)$. Интенсивности фотопиков — продуктов деления нормализованы на 1 г урана; интенсивности фотопиков соответствующих радиоизотопов — продуктов активации — на 1 г элемента. Активность радиоизотопов — продуктов деления тория пренебрежимо мала по сравнению с активностью продуктов деления урана и не принималась в рассмотрение. Вклад продуктов деления урана существенно зависит от спектрального состава нейтронов, что видно из сопоставления интенсивностей фотопиков в образцах, полученных при облучении реакторными и надтепловыми нейтронами. В случае неизвестного спектрального состава потока нейтронов результатами таблицы невозможно воспользоваться, и поэтому в такой ситуации необходимо в каждый пенад закладывать эталон урана с соответствующими моноэталопами для контроля вклада продуктов деления.

Рентгенорадиометрический анализ. Решение задач геохимии, связанных с определением таких родственных пар редких элементов, как тантал и ниобий, гафний и цирконий, а также иттрий и РЗЭ, в значительной мере облегчается, если имеется возможность одновременного их определения. Ядерно-физические характеристики тантала, гафния, большинства редкоземельных элементов таковы, что они без особых затруднений определяются методом ИНАА, чего нельзя сказать относительно ниобия, иттрия. Для определения последних элементов, а также циркония и стронция, целесообразно воспользоваться рентгенорадиометрическим анализом [2,3,7].

Величина навески (3+5 мг) предопределила методику измерения. По классификации, приведенной в работе [7], это соответствует способу измерения в тонких слоях. Подготовка образцов для анализа проводилась следующим образом: на узкую липкую полиэтиленовую ленту толщиной 0,1 мм наносился слой образца таким образом, что вся проба укладывалась в круг диаметром 5 мм. Для исключения осыпания крупинки сфена поверх образца наклеивалась фторопластовая лента толщиной 0,005 мм. В качестве эталона использовались растворы иттрия, ниобия, циркония. Исходными веществами для приготовления эталонных растворов на ниобий, иттрий, цирконий являлись пяти — окись ниобия, соль азотнокислого иттрия, соль хлористого циркония соответственно. Точно взвешенные соли помещались в мерную колбу, затем в нее вводились 5 мл концентрированной соляной кислоты с последующим добавлением дистиллированной воды до необходимого

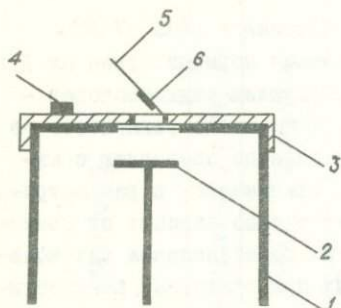


Рис.1. Схематическое изображение устройства для определения элементов РРМ Головной блок: 1-корпус детектора, 2-кристалл из сверхчистого германия, 3-насадка из кадмия, 4-источник возбуждения, 5-консоль из оргстекла для поддержки образцов, 6-образец

шение по линии 5,9 и 15 кэВ составляло 210 и 250 эВ соответственно. Длительность измерения варьировалась от 500 до 5000 с в зависимости от содержания элементов. Значительная длительность измерения необходима для достижения 10% статистической погрешности в площади фотопиков. Особенностью конструкции установки для измерения, схематическое изображение которой представлено на рис.1, является: а) отсутствие коллиматора для источника возбуждения; б) использование минимально возможных расстояний источник - проба, проба - детектор; в) использование оргстекла в конструкционных деталях, применяемых для крепления образца.

Характерный спектр образца представлен на рис.2. Содержание элемента в образце пропорционально площади фотопика за вычетом фонового пьедестала, поэтому обработка такого спектра проводится

объема. Особенностью приготовления эталонного раствора на ниобий являлась необходимость нагревания пятиоксида ниобия в платиновой чашке в присутствии серной и плавиковой кислот. Выкапывание раствора на полиэтиленовую ленту осуществлялось пипеткой производства фирмы "Eppendorf". При одиночном выкапывании этой пипеткой разброс между содержаниями элемента в эталонах составил $\pm 20\%$. При многократном выкапывании (до 10 раз) разброс содержания в эталонах был сведен к $\pm 5\%$. Размеры высушенной капли эталона на пленке совпадали с размерами нанесенного на пленку образца. Возбуждение флуоресцентного излучения в образце осуществлялось кадмием-109 активностью 0,3 мКи. Регистрирующая аппаратура состояла из узлов, применяемых для МИНАА [5], за исключением амплитудного анализатора, в качестве которого употреблялся анализатор ПТА-512В. Разрешение

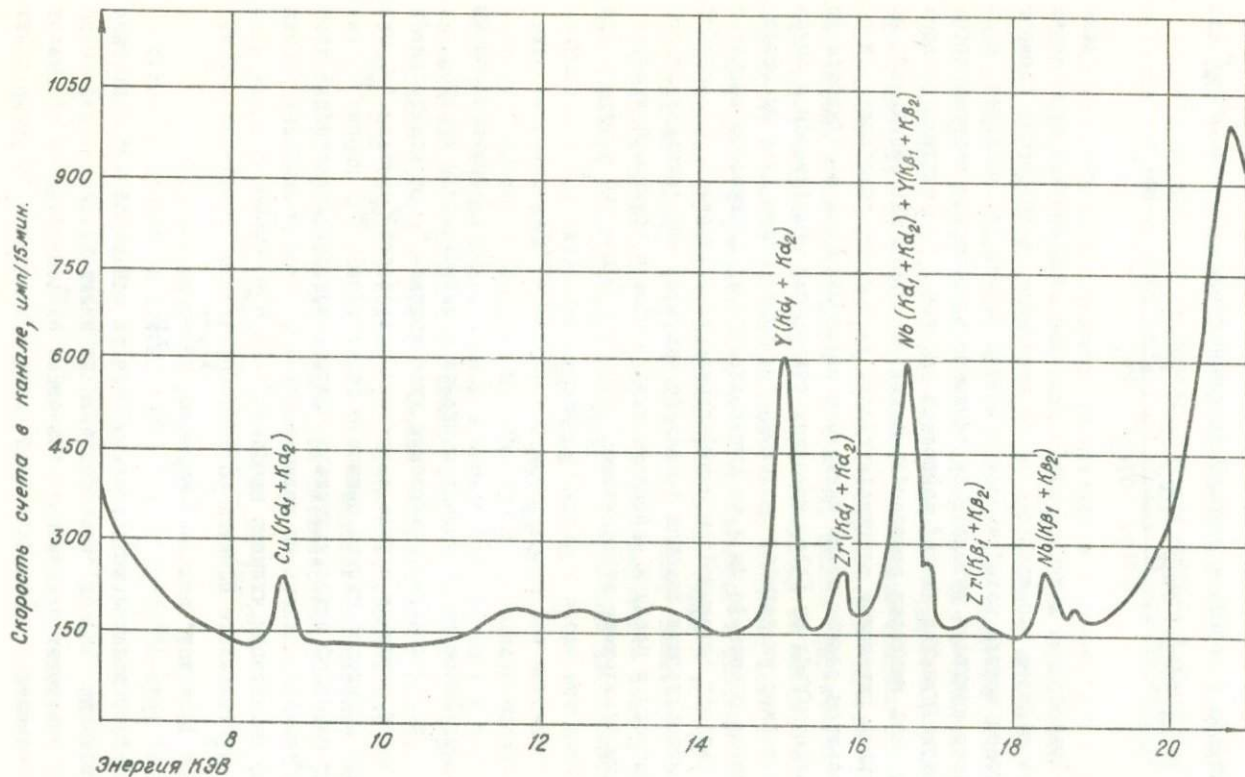


Рис.2. Типичный спектр сфена при рентгенофлуориметрическом анализе

как в МИНАА [2]. Несмотря на высокое разрешение применяемого детектора из сверхчистого германия, наблюдается наложение фотопиков рентгеновских линий иттрия, циркония, ниобия. Выделение аналитических фотопиков из мультиплетов производится по формуле:

$$S_i = \frac{h_i}{\sum h_i} \cdot S_{\text{общ}}, \quad (1)$$

где S_i - расчетная площадь фотопика отдельного элемента; h_i - высота этого фотопика; $S_{\text{общ}}$ - суммарная площадь нескольких фотопиков. Значения $S_{\text{общ}}$, h_i - вычисляются по спектрограммам. При рентгенорадиометрическом анализе в аналитическом фотопике циркония K_{α} , ниобия K_{α} присутствуют мешающие вклады фотопиков стронция K_{β} , иттрия K_{β} соответственно. Учет вклада мешающих фотопиков производится по K_{α} -линиям этих мешающих элементов [2].

Подсчет концентрации в методике тонких слоев осуществляется по соотношению [7]:

$$C_{\text{пр}} = C_{\text{эт}} \frac{I_{\text{пр}} \cdot m_{\text{пр}}}{I_{\text{эт}} \cdot m_{\text{эт}}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{пр}}$, $C_{\text{эт}}$, $I_{\text{пр}}$, $I_{\text{эт}}$, $m_{\text{пр}}$, $m_{\text{эт}}$ - концентрация элементов, интенсивность фотопика, поверхностная плотность в пробе и эталоне соответственно. Как показала практика, подсчет концентраций по формуле (2) приводит к систематической погрешности, причем ее величина составляет 2% относительных на 1 мг сфенового мономинерала за счет самопоглощения. Введение поправок на самопоглощение в пробах, как это обычно делается [3,7] по градуировочному графику, не представляется возможным из-за малого количества мономинерала. Выходом из затруднительного положения является применение для измерения модифицированной методики гипотетического эталона [7], которая позволяет учесть индивидуальные абсорбционные особенности образца. Модификация методики состоит в следующем: а) вместо подложки используется эталон определяемого элемента; б) эталонная проба отсутствует. Формула для вычисления концентрации при этих предположениях приобретает вид:

$$C_{\text{пр}} = C_{\text{эт}} \cdot \frac{I_{\text{пр}}}{I_{\text{эт}}} \cdot \frac{\mu_{\text{пр}} \cdot m_{\text{пр}}}{1 - \exp(-\mu_{\text{пр}} \cdot m_{\text{пр}})} \cdot \frac{m_{\text{эт}}}{m_{\text{пр}}}, \quad (3)$$

где $\mu_{\text{пр}}$ - массовый коэффициент поглощения в пробе. В результа-

те измерения образца совместно с эталоном и отдельно эталона устанавливается значение величин $m_{пр}$, $\mu_{пр}$ и $\exp(-\mu_{пр} \cdot m_{пр})$. На практике формулу (3) целесообразно использовать в том случае, если поверхностная плотность $m_{пр}$ образца достигает $0,1 \text{ г/см}^2$. Однако, если $m_{пр} < 0,05 \text{ г/см}^2$, более удобно пользоваться нижеследующей формулой, которая выводится из выражения (3):

$$C_{пр} = C_{эт} \cdot \frac{m_{эт} \cdot 2 \cdot J_{пр}}{m_{пр} [J_{эт} + (J_{пр.эт.} - J_{пр})]} \quad (4)$$

где $J_{пр.эт.}$ - интенсивность фотопика, полученная при измерении пробы совместно с эталоном.

По существующим методикам [2,7] анализ в пробах РЭЭ, редких элементов, с одной стороны, ниобия, иттрия, с другой стороны, проводится в разных навесках. Ввиду трудоемкости отбора мономинералов, а в некоторых случаях и невозможности получения дополнительного материала, необходимы такие приемы, которые позволяют определять все перечисленные элементы в одной навеске. Один из путей для этого в предварительном проведении РРА с последующей активацией образцов и проведением МИНАА. Основной недостаток этого приема - неизбежность привнесения загрязнения в образец перед облучением. Другой путь заключается в совмещении флуоресцентного РРА с МИНАА, т.е. в проведении анализа на ниобий, иттрий, цирконий в образцах после их "охлаждения" в 30+40 дней. Однако и этот прием не лишен недостатков: имеющиеся в пробе активные изотопы со значительными периодами полураспада (европий-152, тантал-182, тербий-160 и т.д.) возбуждают атомы ниобия, циркония, иттрия, и в результате этого в спектрах проб присутствуют рентгеновские линии этих элементов. Измерение облученных образцов в геометрии, которая используется для РРА, показало, что интенсивность счета аналитических фотопиков ниобия, иттрия составляла 4 имп/мин, что на два порядка ниже интенсивности счета этих фотопиков в случае возбуждения образца кадмиевым источником. Результаты сопоставления определений ниобия, иттрия, циркония в облученных и необлученных образцах сфена представлены в табл.4.

Обсуждение. Уже на стадии предварительной обработки полученных результатов анализа сфена методами МИНАА и РРА выясняется возможность их использования для решения широкого круга вопро-

Таблица 4

Сравнение результатов анализа иттрия, циркония, ниобия
в параллельных навесках сфена, г/т

Образец	Необлученные пробы			Облученные пробы		
	Y	Zr	Nb	Y	Zr	Nb
S -88I/15 ²	1657	300	3229	1424	334	2762
S -888 ²	1619	528	3402	1514	304	2755
S ² -107	1354	899	897	1388	955	1928
S -859	1306	323	1342	1397	539	1211
S -88I/2	670	188	738	648	139	713

сов, среди которых можно отметить следующие:

I. Использование при фационном анализе рудоносного магматизма и сопровождающих его становление высокотемпературных постмагматических образований. В частности, при обычно несколько повышенном содержании РЗЭ сфены из гранитоидов, сопровождающиеся молибдено-редкометалло-вольфрамовой минерализацией, характеризуются большей ролью тяжелых РЗЭ (см. табл. 5).

Таблица 5

Особенности состава РЗЭ в сфенах из гранитоидов рудоносных комплексов, г/т

Образец	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Ho	Tm	Yb	Lu
Молибдено-редкометалло-вольфрамовая формация											
S -191	2994	10628	5980	724	193	380	119	96	6,3	163	30
S -214	3215	10791	6590	863	137	381	187	146	55	326	48
Медно-молибденовая формация											
S -883 ^b	3455	10646	5186	780	157	320	81	43	19	119	13
S -884	1920	7570	5400		144		81	21	42	157	5
S -1159	2750	10320	7250	1020	62		140	16	118	367	33
S -10/12A	2748	8560	4995	574	131	345	77	56	8	78	18

2. Анализ соотношений РЗЭ и других коррелятивных пар элементов в сфене позволяет выделить определенные группы гранитоидов (характеризующихся генетической и рудно-геохимической спецификой) среди многочисленных магматических образований, сопровождающихся медно-молибденовым оруденением.

3. Использование элементного состава сфена (РЗЭ, отношение тория к урану, отношение тантала к ниобию и др.) при расшифровке условий образования и становления рудоносных магматических комплексов (источники вещества, кислотность-щелочность среды, эманационная дифференциация расплавов и т.д.).

4. Возможность использования выявленных геохимических особенностей сфена при поисково-оценочных работах.

Выводы:

1. Использование многокомпонентного инструментального нейтронно-активационного анализа для сфена навеской 3-5 мг позволило определить следующие элементы: лантан, церий, неодим, самарий, европий, гадолиний, тербий, гольмий, диспрозий, тулий, иттербий, лютеций, торий, уран, тантал, гафний, железо, скандий, молибден, сурьма, мышьяк.

2. Применение рентгенорадиометрического анализа позволило определить ниобий, цирконий, иттрий.

3. Исследована возможность определения ниобия, циркония, иттрия методом РРА в облученных пробах, что позволяет совместить измерение образцов на третьем цикле МИНАА и рентгенорадиометрический анализ.

4. Исследован вопрос о генерации продуктов деления ураном. Основное заключение состоит в следующем: для учета вклада продуктов деления урана при облучении урансодержащих образцов необходимо совместно с эталонами урана вкладывать эталоны лантана, неодима, церия, бария, стронция, молибдена.

5. Использование МИНАА и РРА позволяет решать широкий круг вопросов геохимии и формационного анализа рудоносных магматических комплексов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Джелепов Б.С., Пеккер Л.К., Сергеева В.О. Схемы распада радиоактивных ядер. А >100.-М.-Л.:Изд-во АН СССР, 1963.
2. Зайцев Е.И., Сотсков Ю.П., Резников Р.С. Нейтронно-активационный анализ горных пород на редкие элементы. - М.:Недра,1978. - 100 с.
3. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород на редкие элементы. - М.:Наука, 1969.- 336 с.
4. Многоэлементный инструментальный нейтронно-активационный анализ кварцев из золоторудных месторождений./Авт: Бобров В.А., Злобин В.А., Павлова Л.К., Пономарчук В.А. - В кн.: Ядерно-геохимические методы.- Новосибирск: 1976, с.11-27.
5. Пархоменко В.С. Анализ элементного состава стандартных образцов геологических проб на основе высокоразрешающей полупроводниковой гамма-спектрометрии. - См. ст. в наст. сб.
6. Пархоменко В.С. Определение микроэлементов в стандартах горных пород. - В кн.: Физические методы анализа в геохимии. - Новосибирск: 1978, с.23-38.
7. Якубович А.Л., Зайцев Е.И., Пржиялговский С.М. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. - М.: Атомиздат, 1973. - 392 с.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТАНТАЛА, ГАФНИЯ И ЦИРКОНИЯ В ГЛИНИСТОМ МАТЕРИАЛЕ ПРОДУКТОВ ВЫВЕТРИВАНИЯ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Оценка величин ошибок и их устранение имеет немаловажное значение в любом аналитическом методе и, в частности, в инструментальном нейтронно-активационном анализе.

Существенными причинами систематических и статистических погрешностей могут быть: а) неоднородность потока реакторных нейтронов в объеме пенала с образцами; б) нарушение геометрического взаимоположения между образцами и детектором (геометрический фактор); в) представительность навески образца для определяемой группы элементов; г) погрешности на этапе измерения и обработки спектров [7,8].

Данная работа касается рассмотрения первых трех причин ошибок в ИНАА и служит дополнением к ранее опубликованным работам авторов [9,10], где уже излагались методические вопросы определения тантала, гафния, циркония. В настоящей работе также рассматривается возможность использования облучения образцов надтепловыми нейтронами с точки зрения развития метода ИНАА.

Исследуемые образцы представлены глинистым материалом, являющимся продуктом выветривания альбитизированных гранитов, амфиболовых сланцев, габбро-диоритов. Посредством седиментационного анализа материала исходных образцов были выделены фракции, сложенные минеральными частицами, имеющими размеры (в мм) 0,05-0,01 (фракция "А"), 0,01-0,001 (фракция "Б") и менее 0,001 (фракция "В"). Навески образцов составляли 0,2 г. В пенал обычно размещалось до 100-150 образцов, уложенных в 3-4 слоя. В каждый слой устанавливались по два эталона тантала ($2 \cdot 10^{-6}$ г), гафния ($2 \cdot 10^{-5}$ г), циркония ($2 \cdot 10^{-4}$ г), приготовленные В.А. Труновой.

Облучение образцов проводилось на ядерном реакторе Томского политехнического института. Интегральная доза при облучении нейтронами реакторного спектра составила $5 \cdot 10^{17}$ нейтр/см², а надтепловыми нейтронами - 10^{17} нейтр/см². Кадмиевое отношение по золоту составило величину, равную 8.

Измерение гамма-спектров проведено на спектрометре, состо-

ящем из германий-литиевого детектора ДГДК-32Б, предусилителя PSC-74I, усилителя MAP-4I, анализатора "didac -4000". Разрешение спектрометрического тракта по линии 1332 кэВ (кобальт-60) составляло 3,5 кэВ.

Неоднородность нейтронного потока. Судя по рекомендациям работ [4, 12], при облучении пород в реакторе необходим учет таких факторов, как пространственное распределение потока нейтронов в канале, возмущение поля нейтронов образцами горных пород, самоэкранирование нейтронов этими образцами. Погрешности, связанные с указанными факторами, носят статистический характер. Методы оценок каждого из этих факторов известны [6]. Однако в целом учет указанных факторов представляет довольно сложную задачу. В случае массового анализа достаточно выяснить разницу в интегральной дозе нейтронов, полученной исследуемым образцом и эталонами, с последующим введением поправки в расчеты. Традиционный способ определения этой разницы - сопровождение каждого образца монитором - в условиях массового анализа оказывается малоприменимым. Нами была применена более простая схема мониторинга.

Градиент нейтронного поля в пенале с геологическими образцами определялся с помощью трех типов мониторов, реагирующих на тепловую, резонансную и быструю компоненты спектра нейтронов. В качестве мониторов выбраны медная, вольфрамовая и марганец-никелевая проволоочки, при облучении которых образуются радиоизотопы медь-64, вольфрам-187, кобальт-58, позволяющие получать косвенную информацию о выдержанности спектрального состава потока нейтронов и его градиента в используемом канале ядерного реактора.

В пенал с образцами, размещенными в четыре слоя, помещалось 60 мониторов, по 15 мониторов в слое, т.е. по 20 мониторов каждого типа. Длина пенала 130 мм, диаметр 35 мм. В пределах отдельного слоя пять мониторов каждого типа размещались следующим образом: один по центру, четыре - по наружному диаметру слоя под 90° относительно друг друга. Кроме того, каждый слой содержал химически приготовленные эталоны тантала и гафния.

По каждому типу мониторов строились топографии нейтронного поля, которые сравнивались между собой. В результате выполненных измерений, повторенных на нескольких пеналах, удалось уста-

новить следующее: а) используемый набор мониторов позволяет выявить разницу в полученной образцами интегральной дозе с точностью $\pm 2\%$; б) топография нейтронного поля сохраняется для различных типов мониторов в пределах конкретного канала реактора; в) градиент нейтронного поля существенно зависит от конкретного канала реактора; г) максимальная наблюдавшаяся величина градиента по оси пенада составила $0,3\%$ на 1 мм; д) величина радиального градиента достигала $0,1\%$ на 1 мм. Таким образом, без учета градиента нейтронного поля возможны ошибки до 33% . После проведения тщательного исследования градиента в рабочих каналах процедура мониторинга упрощалась. Зная градиент нейтронного поля, нетрудно контролировать сходимость эталонов. В приготовленных для работы эталонах тантала, гафния, а также циркония, разброс для одноименных эталонов не превышал $5\pm 8\%$.

Статистические погрешности, связанные с геометрическим фактором. Используемые при ИНАА образцы одинаковых навесок, строго говоря, не идентичны. Применяемые при массовом анализе упаковки (полиэтилен, алюминиевая фольга, кварцевые ампулы), несмотря на выдержанность размеров, не обеспечивают также строгой идентичности в распределении материала образца в пределах этих упаковок. Поэтому наблюдается нарушение геометрической строгости в системе образец-детектор. При малых изменениях геометрии в процессе смены образцов относительную систематическую погрешность можно записать в виде $\delta_r = f \cdot \Delta r / R^3$, где Δr - неконтролируемое смещение эффективного центра образца при перестановке; R - расстояние между эффективными центрами детектора и образца; f - функция, зависящая от энергии гамма-кванта, эффективности регистрации, объемов образца и детектора. Из этого соотношения следует, что для идентичных по объему образцов и одинаковых случайных смещений Δr , с увеличением расстояния R относительная погрешность уменьшается. Для наших условий при максимально близкой геометрии образец-детектор величина δ_r составляет до 3% .

О представительности образцов при определении в них тантала, гафния, циркония. Величина коэффициента вариации результата анализа существенным образом зависит от представительности анализируемых образцов. В связи с этим выяснение представительности выбранных навесок является необходимым звеном аналитической практики.

Такие понятия как правильность отбора образцов и его представительность не имеют однозначного толкования и являются относительными. Рамки понятия представительности определяются прежде всего постановкой геохимической задачи, выбранным объектом исследования, процедурой предварительной подготовки и гомогенизации образцов, типом анализируемого химического элемента. Численные геохимические характеристики, описывающие геологические объекты - в том числе и представительность - по своей природе имеют статистический характер [I, II]. Выяснение закона распределения позволяет установить дисперсию $\sigma_{об}^2$ и надежность численной меры представительности. Бытующее в геологической литературе подразделение величины навески образца является приближенной формой раздела. С точки зрения вероятностных понятий о представительности выбранной навески можно говорить в том случае, если $\sigma_{об}$ меньше некоторой определяемой постановкой задачи величины. В некоторых случаях изучение характера представительности может иметь самостоятельный интерес, так как появляется дополнительная косвенная информация о распределении элемента в образцах, а также о формах вхождения его в минеральные образования. Все эти соображения были положены в основу проведения экспериментов по выявлению характера представительности образцов при определении в них тантала и гафния. Как отмечалось выше, материалом исследуемых образцов являлись продукты выветривания альбитизированных гранитов.

С целью изучения представительности исходных образцов и их фракций при определении в них тантала и гафния был сформирован специальный пенал, который затем облучался надтепловыми нейтронами. Характер исследуемых проб, их навески указаны в табл. I.

Ранее перечисленные факторы, влияющие на статистические и систематические погрешности при ИНАА, не связаны какой-либо функциональной зависимостью и, согласно работе [3], следующим образом определяют общую дисперсию σ_a^2 анализа:

$$\sigma_a^2 = \sigma_{об}^2 + \sigma_H^2 + \sigma_{геом}^2 + \sigma_{стат}^2 + \sigma_M^2, \quad (I)$$

где σ_a^2 - дисперсия, возникающая при анализе одинаковых образцов; $\sigma_{об}^2$ - дисперсия, характеризующая неоднородность образца; σ_H^2 - дисперсия, обусловленная градиентом нейтронного пото-

Таблица I

Результаты исследования представительности навесок при определении в них тантала и гафния

Тип определяемого образца	Навеска М (г)	M·t (г·с)	Кол-во проб	Для тантала, % отн.			Для гафния, % отн.		
				σ'_a	$\sigma'_{стат}$	$\sqrt{\sigma_{об}^2 + \sigma_{геом}^2}$	σ'_a	$\sigma'_{стат}$	$\sqrt{\sigma_{об}^2 + \sigma_{геом}^2}$
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Исходный	0,2	200	5	2,6	1,3	1,65	7,3	6,8	2,65
-"-	0,1	200	5	3,2	1,3	2,92	4,8	7,4	
-"-	0,05	100	5	4,98	1,9	4,6	16,7	10,7	12,82
Фракция "А"	0,2	200	5	3,93	0,7	3,86	11,7	7,8	7,72
-"-	0,05	100	5	5,2	1	5,1	14,8	14	7,2
-"-	0,01	100	5	8,1	1	8,03	14	11	8,6
Фракция "Б"	0,2	400	5	1,57	0,6	1,45	9,69	13,2	
-"-	0,05	100	5	2,8	1,3	2,47	43,5	18	39,6
-"-	0,01	100	5	5,3	1,2	5,16	23,2	21	9,86
Фракция "В"	0,2	400	5	5,6	0,6	5,5	11,3	6,1	9,5
-"-	0,05	100	5	3,1	1,1	2,9	19	10,5	15,8
-"-	0,01	100	5	4,1	2,05	3,6	21,4	13,5	16,6

ка; $\sigma_{\text{геом}}^2$ - дисперсия, обусловленная геометрическим фактором; $\sigma_{\text{стат}}^2$ - дисперсия, обусловленная статистической погрешностью ввиду вероятностного характера распада радиоизотопов; σ_M^2 - дисперсия, связанная с влиянием матрицы на этапе измерения.

Относительная ошибка, связанная с неоднородностью нейтронного потока, оценивалась и составляла менее 1%. Расстояние образец-детектор определялось таким, чтобы относительная ошибка, обусловленная геометрическим фактором, составляла менее 1%. Погрешность, обусловленная статистическим характером распада радиоизотопов и регистрацией гамма-квантов, определялась по формуле:

$$\delta_{\text{ст}} = k \cdot \sigma_{\text{стат}} / S = k \sqrt{S + 2S\phi} / S, \quad (2)$$

где S , S_{ϕ} - площади фотопика и фона под ним соответственно; $\delta_{\text{ст}}$ - относительная погрешность; k - число, определяющее доверительный интервал. Условия справедливости формулы (2) проверялись в соответствии с рекомендациями, изложенными в работе [8]. Непосредственной оценке поддаются также погрешности, обусловленные просчетами импульсов гамма-спектрометром. Для одинаковых навесок эти систематические погрешности по величине не различаются, причем независимо от того, измеряется исходный образец или его фракция. Однако при сравнении разных навесок одинаковых по характеру образцов оказывается, что погрешности из-за просчетов импульсов возрастают по мере роста навески. Для введения поправок можно воспользоваться графиком потерь ($\Delta S' / 100\% S$) счета площади фотопика в зависимости от величины навески, представленном на рис. 1. График справедлив для образцов, облученных и замеренных в одинаковых условиях. На рисунке также показаны потери площади пика генератора в зависимости от загрузки спектрометрического тракта.

Прежде чем перейти к обсуждению результатов, представленных в табл. 1, отметим, что для выяснения представительности исследуемых образцов согласно рекомендациям, приведенным в работе [2], достаточно ограничиться пятью параллельными образцами, замеренными однократно. Исходя из этого, выборочная дисперсия анализа определяется экспериментально по результатам измерений группы образцов в 5 шт. Для того, чтобы относительные погрешности анализа образцов можно было сравнивать, при всех прочих равных условиях, время измерения устанавливалось с учетом величины навески (табл. 1, стб. 3).

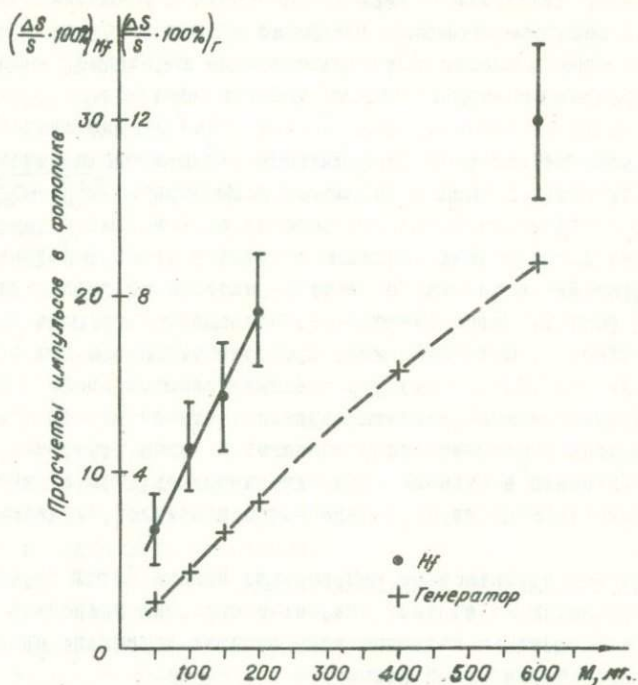


Рис. I. Влияние просчетов импульсов на величину площади фотопика 482 кэВ (гафний-181)

Все вышеприведенные соображения учитывались при обработке результатов. В табл. I приведены коэффициенты вариации результатов по танталу и гафнию (стб. 5, 8). При подсчете коэффициентов вариации результатов анализа учитывались систематические погрешности, обусловленные как неоднородностью нейтронного поля, так и наложениями импульсов в спектрометрическом тракте. Таким образом, дисперсия неомогенности образца ($\sigma_{об}^2$) может быть оценена по формуле (1):

$$\sigma_{об}^2 + \sigma_{геом}^2 = (\sigma_{\alpha}^2 - \sigma_{н}^2 - \sigma_{м}^2) - \sigma_{стат}^2 = \sigma_{\alpha}'^2 - \sigma_{стат}^2 .$$

К сожалению, дисперсию ($\sigma_{геом}^2$), связанную с неидентичностью геометрии образец-детектор, при смене образцов трудно учесть, поэтому в табл. I вместо $\sigma_{об}^2$ представлено выражение, которое является предельной оценкой неомогенности образцов.

Как видно из таблицы, коэффициент вариации для тантала (стб. 5) невысок для всех определяемых типов пород и навесок. Анализируя предельную оценку неомогенности образца $\sqrt{\sigma_{об}^2 + \sigma_{геом}^2} < \sigma_{об}$ (стб. 7), следует отметить, что даже навеска в 0,01 г является подходящей для изучения геохимии тантала в корах выветривания.

Коэффициент вариации результатов анализа по гафнию для этих же пород (стб. 8) существенно выше, чем соответствующие коэффициенты по танталу. С точки зрения представительности при определении гафния (стб. 10), весьма подходящими являются пробы с весом 0,2 г. Сравнивая коэффициенты вариации, относительные статистические ошибки и погрешности, связанные с неомогенностью образца, для элемента и навески, приходим к выводу, что из всех видов ошибок погрешность, обусловленная статистикой, является определяющей.

Облучение надтепловыми нейтронами. Поиски путей улучшения чувствительности по танталу, гафнию и цирконии привели к необходимости исследования возможностей, которые возникают при облучении надтепловыми нейтронами.

Согласно работе [14], при облучении надтепловыми нейтронами лучшей чувствительности следует ожидать для элементов, обладающих высокими резонансными интегралами. В качестве мешающих изотопов в облученной горной породе присутствуют натрий-24, скандий-46, железо-59, кобальт-60, европий-152, имеющие невысокие резонансные интегралы. Целесообразность облучения надтепловыми нейтронами определяется введенной в работе [15] величиной фактора преимущества $F = (R_{cd})_d / (R_{cd})_D$. Здесь $(R_{cd})_d$ - кадмиевое отношение для определяемого и $(R_{cd})_D$ для мешающего элемента. Из-за неточности табличных данных кадмиевое отношение обычно определяется экспериментально. Фактор преимущества удобно применять для двух- или трехкомпонентных систем.

В случае многокомпонентных систем, каковыми являются образцы горных пород, более простой методикой выяснения целесообразности применения облучения надтепловыми нейтронами является следующая процедура. В пенал закладываются два комплекта одина-

ковых проб совместно с эталонами, один из которых находится в кадмиевом чехле. Расстояние между комплектами для наших условий составляет 12 см, что вполне достаточно для исключения искажения нейтронного потока, обусловленного поглощением нейтронов кадмиевой оболочкой [5].

Сравнением одинаковых фотопиков в спектрах образцов, облученных нейтронами реакторного спектра (S_p) и надкадмиевыми нейтронами (S_n), выясняется предпочтительность облучения нейтронами определенного спектрального состава. Применение этой методики удобно, во-первых, для получения предварительной информации о неизвестном (по компонентному составу) геологическом образце, облученном реакторными и надтепловыми нейтронами; во-вторых, для оценки и сравнения спектрального состава нейтронных потоков в каналах реактора; в-третьих, для выяснения оптимальной толщины кадмиевого фильтра при постоянном спектральном составе нейтронов. В качестве иллюстрации на рис.2 приведены гамма-спектры образца альбитизированного гранита, облученного нейтронами реакторного и надтеплого спектра.

Прежде чем обсуждать результаты сопоставления при облучении нейтронами различного спектрального состава, отметим следующее. Ввиду существенной зависимости активности некоторых радиоизотопов от тепловой компоненты нейтронного потока, требуется проведение оценочного контроля спектрального состава потока по объему пенала, особенно в случае возможных дефектов в изготовленных индивидуальных чехлах для пеналов из кадмиевой фольги. Такой контроль весьма просто осуществляется по соотношению площадей фотопиков европий-152 (S_{152} ; 121,8 кэВ) к площади фотопика европий-154 (S_{154} ; 123 кэВ), которое зависит от тепловой и надкадмиевой компоненты нейтронного потока. На рис.3 представлен график отношения S_{154}/S_{152} от толщины кадмиевой фольги. В предположении постоянства изотопного отношения европий-154 и европий-152 в анализируемых геологических объектах наблюдаемое отклонение величины S_{154}/S_{152} для образцов какой-либо части пенала по сравнению с другой свидетельствует о неоднородности спектрального состава нейтронного потока. С учетом этого определялись отношения S_p/S_n для различных изотопов. Каждая из площадей нормирована на длительность измерения, вес элемента. В табл.2 представлены отношения S_p/S_n при толщине кадмиевого

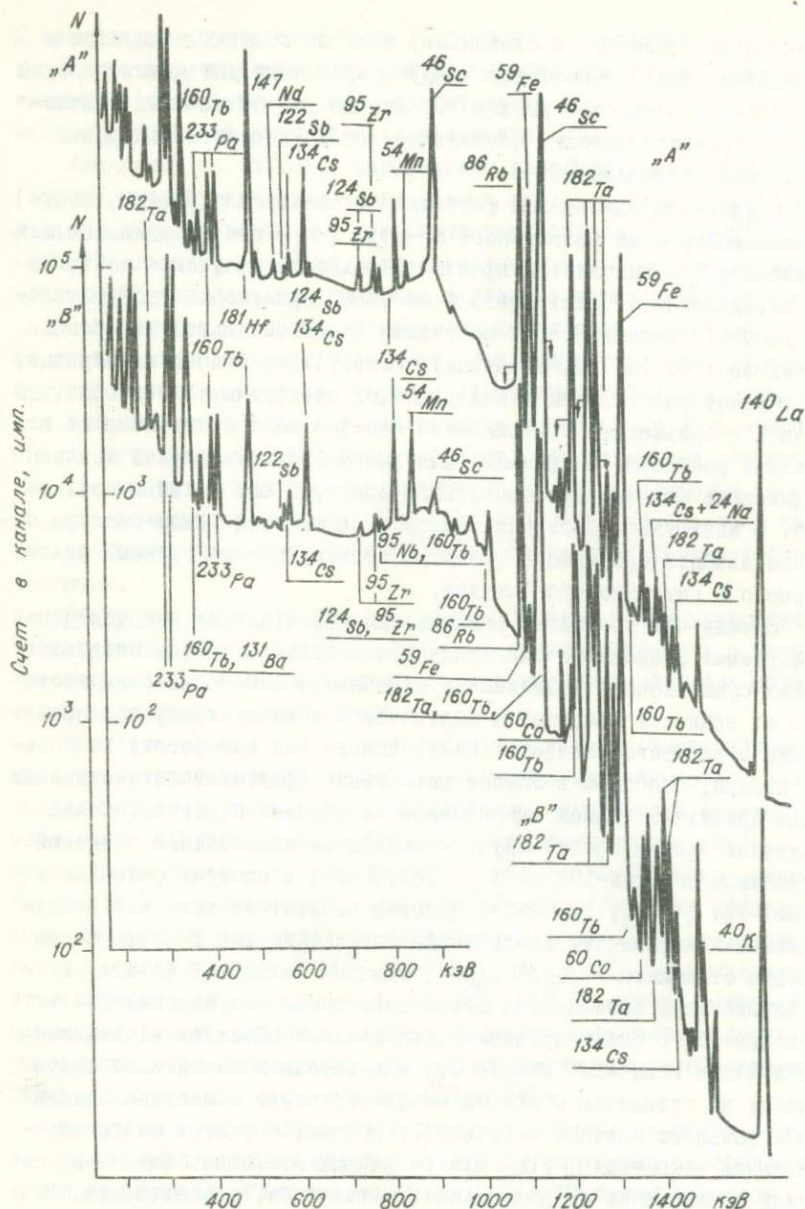


Рис. 2. Гамма-спектры альбитизированного гранита, облученного реакторными нейтронами ("А") и надтепловыми нейтронами ("В")

фильтра 1 мм. Для сравнения здесь же представлены данные (S_p/S_n), полученные в работе [15]. Из результатов таблицы следует, что для тантала облучение надтепловыми нейтронами более предпочтительно по сравнению с облучением тепловыми нейтронами, в то время как для гафния и циркония это обстоятельство менее очевидно.

Опыт анализа гранитов [9, 10] показывает, что при облучении тепловыми нейтронами чувствительность методики достаточна для определения тантала и гафния. Определение циркония иногда встречает затруднение. Попытки определения гафния и циркония в габбро-диоритах, амфиболовых сланцах и других породах основного состава оканчивались неудачно. Это связано с относительно высокой активностью кобальта, железа, цезия и европия. Расстояние образец-детектор из-за загрузки анализатора импульсами от гамма-излучения образцов габбро-диоритов, амфиболовых сланцев и т.д. оказывалось значительно больше, чем при анализе гранитов, несмотря на то, что все остальные методические параметры одинаковы. При облучении перечисленных типов пород активность тантала, гафния, циркония возрастает по отношению к мешающим радиоизотопам (железо, скандий, европий и т.д.). Появляется возможность применения меньших расстояний образец-детектор. Время "охлаждения" сокращается до 15+20 дней. Предел обнаружения по уровню 2 σ , составил (в гранитах) для тантала $5 \cdot 10^{-7}\%$, для гафния $-7 \cdot 10^{-5}\%$, для циркония $-4 \cdot 10^{-3}\%$. Величина навески 0,2 г. Время измерения 100 с. Кларковые значения этих элементов в породах основного состава ниже, чем в гранитах, в связи с чем время измерения необходимо увеличить. Результаты для различных фракций одного из образцов при длительности измерения 10 000 с показаны в табл.3. Однако и этого времени недостаточно для того, чтобы статистическая точность при определе-

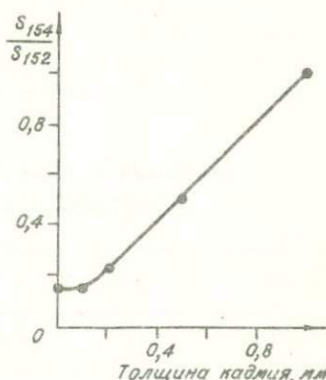


Рис.3. Отношение активностей европия-154 и европия-152 в зависимости от толщины кадмиевой фольги

Таблица 2

Отношение активности изотопов при облучении
реакторными и надкадмиевыми нейтронами

Изотоп	S_p/S_n	S_p/S_n	Изотоп	S_p/S_n	S_p/S_n [15]
Ba-131	2	2,5	As-76	3	
Br-82	11		Na-24	31	
W -187	16		Nd-147	12	
Gd-153	26		Sn-113	1,4	
Ho -166	5,8		Sn-117 ^m	1,3	
Ga-72	12		Re-186	1,3	
Hf-181	7	17	Rb-86	3	
Eu-152	60	45	Hg-203	31	
Fe-59	16	32	Ru-103	14	
Au-198	3	3,2	Sm-153	2,7	
I -131	24		Se- 75	6	
Ir-192	9,2		Ag-110 ^m	36,8	
Yb-169	7	9	Sc-46	40	74
Yb-175	49		Sc-47 (титан)	1,4	
Co-58	2		Sr-85	3,6	3,4
Co-60	11	18	Sb-124	12	
Cd-115	2,2		Sb-122	2,6	2,5
La-140	17	26	Ta-182	2,2	2,3
Lu-177	64		Te-123 ^m	1,2	
Mo-99	28		Te-129 ^m	3	
Tb-160	2	2,7	Zr-95	4,5	
Tb-161	5,6		Cr-51	34	
Cs-134	4	3,3	Pa-233	2,8	3,5
Ce-141	21		Np-237	1,7	1,5
U -239	1,4				

Концентрация, ошибки и пороги чувствительности для образца Ц-72

№ пробы	Характер пробы	Тантал			Гафний			Цирконий		
		Концентрация, (%)	Стат. ошибки 2σ, (%)	Порог чувствительн., (%)	Концентрация, (%)	Стат. ошибки 2σ, (%)	Порог чувствительн., (%)	Концентрация, (%)	Стат. ошибки 2σ, (%)	Порог чувствительн., (%)
Ц-72и	исходная	$6,4 \cdot 10^{-6}$	17,8	10^{-7}	$1,7 \cdot 10^{-4}$	20	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	87	$6 \cdot 10^{-5}$
Ц-71	ФР-"А"	$4,6 \cdot 10^{-6}$	21	"	$1,4 \cdot 10^{-4}$	27	"	$8,6 \cdot 10^{-3}$	73	"
Ц-72	ФР-"Б"	$7,7 \cdot 10^{-6}$	15,3	"	$1,3 \cdot 10^{-4}$	32	"	$5,3 \cdot 10^{-3}$	62	"
Ц-73	ФР-"В"	$3,4 \cdot 10^{-6}$	36,5	"	$3,7 \cdot 10^{-5}$	92	"	$3 \cdot 10^{-3}$	123	"

нии циркония достигала уровня, полученного для гафния. Тем не менее практика показывает, что на основании геохимической интерпретации результатов анализа по цирконию, полученных химическим путем и методом ИНАА, предпочтение следует второй метод для объектов такого класса.

В качестве общих выводов отметим следующее:

1. Отсутствие контроля за градиентом нейтронного поля в пене может привести к дополнительным ошибкам в результатах анализа до 33%.

2. Ошибки, связанные с перестановкой образцов, можно довести до любой наперед заданной величины ($< 1\%$) путем соответствующего выбора расстояния образец-детектор.

3. Если ограничиться погрешностями, связанными с неомогенностью (для тантала в 5%, для гафния в 10%), то при анализе материала кор выветривания представительными являются навески: для тантала более 0,01 г, для гафния более 0,15 г.

4. Практика показала, что учет систематических отклонений, связанных с просчетами импульсов, составляет до $10 \pm 15\%$ для тантала; до 20% для циркония; до 25% для гафния.

5. Облучение надтепловыми нейтронами позволяет повысить чувствительность определения тантала и расширить класс пород, в которых возможно определение гафния и циркония инструментальным нейтронно-активационным методом.

В заключение авторы выражают свою признательность В.А.Боброву за постановку задачи и Т.Н.Музеевой за помощь при обработке результатов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гавришин А.И. Гидрохимические исследования с применением математической статистики и ЭВМ. - М.: Недра, 1974. - 144 с.
2. Дюерфельд К. Статистика в аналитической химии. - М.: Мир, 1969. - 247 с.
3. Калашникова В.И., Козодаев М.С. Детекторы элементарных частиц. - М.: Наука, 1966. - 407 с.
4. Кузнецов Р.А. Активационный анализ. - М.: Атомиздат, 1974. - 342 с.
5. Ломакин С.С., Петров В.И., Самойлов П.С. Радиометрия нейтронов активационным методом. - М.: Атомиздат, 1975. - 205 с.
6. Маслов И.А., Лукницкий В.А. Справочник по нейтронному активационному анализу. - Л.: Наука, 1971. - 312 с.
7. Пономарчук В.А., Цибульчик В.М. Наложение импульсов в многокомпонентном инструментальном нейтронно-активационном анализе на полупроводниковом детекторе. - В кн.: Физические методы анализа в геохимии. - Новосибирск: 1978, с.54-78.
8. Пономарчук В.А., Пархоменко В.С., Шипицын Ю.Г., Бобров В.А. Погрешности на этапе измерения и обработки спектров в инструментальном нейтронно-активационном анализе. - См. ст. в наст. сб.
9. Пономарчук В.А., Шипицын Ю.Г., Цибульчик В.М. Определение тантала в корях выветривания инструментальным нейтронно-активационным методом. - В кн.: Ядерно-геохимические методы. Новосибирск: 1976, с.28-44.
10. Пономарчук В.А., Шипицын Ю.Г., Цибульчик В.М. Инструментальный нейтронно-активационный анализ гафния и циркония в экзогенных образованиях. - Там же, с.45-54.
11. Статистические методы при геохимических поисках месторождений. - М.: ИМГРЭ, 1974. - 122 с.
12. Тустановский В.Т. Оценка точности и чувствительности активационного анализа. - М.: Атомиздат, 1976. - 191 с.
13. Щербаков Ю.Г. Геохимические критерии представительности анализа пород и руд. - В кн.: Ядерно-геохимические методы. Новосибирск: 1976, с.3-10.

14. Brune D., Jirlow K. Optimisation in activation analysis by means of epithermal neutrons. - Nucleonik, 1964, N 6, p.242-244.

15. Brunfelt A.O., Steinnes E. Instrumental activation analysis of silicate rock with epithermal neutrons. - Anal. chimica acta. 1969, v.48, N 1, p.13-24.

Э.Н.Гильберт, В.А.Трунова, Л.Н.Анишина, Т.Н.Василевская

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И РЕНИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДАХ И МИНЕРАЛАХ

Для решения ряда геологических и геохимических задач необходимо проводить одновременное определение молибдена, вольфрама и рения в различных природных материалах.

Из-за вклада мешающих элементов, основными из которых являются селен, гафний, кадмий, тербий, сурьма, серебро, европий, железо, инструментальным нейтронно-активационным методом молибден и вольфрам определяются с пределами обнаружения соответственно: $3 \cdot 10^{-7}$ г, $1 \cdot 10^{-7}$ г, а рений не определяется вообще [4].

Для снижения пределов обнаружения при нейтронно-активационном определении вольфрама, молибдена и рения применяют выделение образующихся радиоизотопов в радиохимически чистом виде. В связи с тем, что одновременное определение вольфрама, молибдена и рения в одной выделенной фракции с помощью обычно применяемых германиево-литиевых детекторов затруднительно (энергетическое разрешение коаксиальных детекторов 2,5 кэВ при энергии 130-140 кэВ недостаточно для надежного разделения линий 134,2 кэВ - вольфрам; 137,2 кэВ - рений; 140,5 кэВ - молибден), чувствительность определения молибдена и рения сильно снижается, так как измерения их по линиям 140,5 кэВ и 137,2 кэВ проводятся на большом комптоновском фоне от линий вольфрама-187 с энергией 479 кэВ и 685,9 кэВ. Определение этих элементов проводят после радиохимического выделения каждого элемента в отдельности, что приводит к значительному усложнению известных методов анализа.

Для выделения молибдена применяют многоступенчатые схемы осаждения α - бензоиноксимом с последующей экстракцией бути-

лацетатом роданидных соединений и осаждением из реактратов сульфидов молибдена [1]. Для выделения вольфрама применяют различные варианты осаждения [2,9], осаждение с последующей экстракцией в виде α -бензоиноксиматов [13] или субстехиометрической экстракцией дитиолат амилацетатом [12].

Для выделения рения после отделения ряда мешающих элементов осаждением гидроокисей используют осаждение перрената тетрафениларсония в присутствии ДДА с последующей доочисткой на ионообменной колонке [11], дистилляцией, экстракцией [5,6,10]. При экстракционном выделении рения его выделяют двумя последовательными экстракциями с окончательной доочисткой осаждением сульфата рения [6].

В работе [3] было показано, что применение рентгеновских детекторов из сверхчистого германия с энергетическим разрешением 500 эВ при энергии 130+140 кэВ дает возможность надежно определять вольфрам, молибден и рений при совместном присутствии; пределы обнаружения молибдена и рения из-за значительно меньшей чувствительности планарных детекторов к "жесткому" излучению вольфрама-187 снижаются в 10 раз по сравнению с определением этих элементов с помощью германиево-литиевого детектора.

Поэтому представлялось целесообразным разработать нейтронно-активационный метод одновременного определения вольфрама, молибдена и рения в природных и технологических материалах, основанный на быстром и эффективном групповом выделении определяемых элементов с последующей регистрацией их на рентгеновском детекторе.

Одними из наиболее перспективных реагентов для группового выделения вольфрама, молибдена и рения являются органические N-окиси, эффективно экстрагирующие эти элементы из слабодиссоцируемых азотно-, соляно- и серноокислых растворов [7].

Избирательное извлечение вольфрама, молибдена и рения N-окисью триоктиламина было положено в основу при разработке нейтронно-активационного определения перечисленных элементов в природных материалах.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

На основе вышеизложенного была разработана следующая методика нейтронно-активационного определения вольфрама, молибдена и рения в природных материалах:

Анализируемые образцы массой 100–300 мг вместе с эталонами вольфрама, молибдена и рения облучаются в потоке нейтронов $1 \pm 5 \cdot 10^{13}$ н/см² с в течение 10±20 ч. Облученные образцы после добавления носителей определяемых элементов разлагаются одним из известных способов: спекание, сплавление и др. Полученные растворы переводятся в сернокислый раствор, кислотность которого доводится до значения pH=1,5–2. Из этого раствора проводится выделение вольфрама, молибдена и рения экстракцией 0,1 М раствором N – окиси триоктиламина в толуоле. Выделенные элементы измеряются в экстракте на рентгеновском спектрометре фирмы "Ортек" с энергетическим разрешением 190 эВ при энергии 5,9 кэВ (железо–55). Обработка спектров проводится с помощью системы для обработки ядерных данных "Хистомат-Н" фирмы "Интертехник".

Полнота извлечения молибдена, вольфрама и рения по описанному способу и правильность полученных результатов проверялась методом "введено–найдено" с помощью радиоактивных индикаторов. Для этого к необлученным образцам горных пород добавляли известные количества радиоактивных индикаторов молибдена, вольфрама и рения по 1000–1500 имп/мин и после этого проводили операции по разложению анализируемых материалов и извлечению определяемых элементов.

Полученные результаты приведены в табл. I. Из приведенных данных видно, что общее извлечение молибдена, вольфрама и рения

Таблица I

Результаты опытов "введено–найдено"
(введено по 1000 имп/мин для каждого элемента)

Элемент	$C_{cp.} \pm \sigma, n=10$	$t_{эксп.}$	$t_{таб.}$
Re	963±63,24	1,855	2,228
Mo	957±89	1,52	2,228
W	914±132	2,05	2,28

составляет 90% и предлагаемый метод свободен от систематических ошибок.

Так как в литературе [1,2,5,6,8] рекомендуется много способов разложения природных материалов при определении молибдена, вольфрама и рения (различные варианты кислотного вскрытия, сплав-

ления, спекания с перекисью натрия, карбонатом натрия с добавлением окисляющих агентов) и не делается выводов о том, какой способ разложения является наиболее универсальным, нами при анализе стандартных образцов горных пород было проведено сравнение следующих способов вскрытия. Полученные результаты приведены в табл.2.

1-й способ. Анализируемый образец массой 0,2 г в стеклогрифитном тигле марки СУ-2500 спекается с 1 г бифторида аммония при температуре 400°C в течение 40 мин. Неразложившийся остаток сплавляется с 0,5 г перекиси натрия при температуре 550-600°C. Плав выщелачивается горячей водой, полученный раствор подкисляется серной кислотой до $pH=1,5-2$.

2-й способ. Анализируемый образец сплавляют в никелевом тигле с 10-кратным избытком едкого натрия при температуре 700°C. Плав выщелачивается горячей водой, полученный раствор фильтруется, и фильтрат подкисляется серной кислотой до значения $pH=1,5-2$.

3-й способ. Анализируемая проба массой 0,2 г помещается во фторпластовый стакан и в него добавляется 10 мл фтористо-водородной и 2 мл азотной кислот. Фторпластовый стакан закрывается крышкой и помещается в "бомбу" из нержавеющей стали. "Бомба" ставится в сушильный шкаф при температуре 170°C на 8 ч. Разложившаяся проба переносится в стакан из стеклоглассера и упаривается до влажных солей. Остаток растворяется в разбавленной серной кислоте, $pH=1,5-2$.

Из данных, приведенных в табл.2, следует, что лучшими способами разложения являются 1-й и 3-й. По 2-му способу получаются несколько заниженные результаты. Нами для анализа природных материалов использовался 3-й способ, как наименее трудоемкий.

По разработанному методу был проанализирован ряд стандартных образцов горных пород. Полученные результаты, приведенные в табл.3, хорошо согласуются с паспортными данными.

Таким образом, выделение молибдена, вольфрама и рения экстракцией N -окисью триоктиламина с последующим анализом на X-спектрометре позволяет проводить быстрое и эффективное нейтронно-активационное определение этих элементов в образцах

Таблица 2
Сравнение различных способов вскрытия

Стандартные образцы горных пород	Способ вскрытия	Найдено 10^{-6} г/г		
		Молибден	Вольфрам	Рений
GM	1-й	1,09±0,09	1,92±0,15	0,37±0,12
	2-й	1,17±0,12	1,63±0,22	0,23±0,11
	3-й	1,10±0,10	1,81±0,19	0,41±0,07
ТВ	1-й	0,94±0,12	2,98±0,10	0,0011±0,0002
	2-й	1,03±0,13	2,78±0,13	0,0007±0,0002
	3-й	1,12±0,07	3,11±0,06	0,001±0,0003
BR	1-й	2,92±0,17	1,08±0,07	0,009±0,001
	2-й	2,72±0,11	0,95±0,09	0,007±0,003
	3-й	2,90±0,15	1,17±0,08	0,009±0,002

Таблица 3
Результаты определения молибдена, вольфрама и рения в стандартных образцах горных пород ($P=0,95$, $n=7$)
(навески образцов массой 0,1±0,2 г)

Образец №	10^{-6} г/г				
	Молибден		Вольфрам		Рений
	Найдено	Паспортные данные	Найдено	Паспортные данные	Найдено
CA-I	1,1±0,3	1,1	1,05±0,02	1,1	$(1,9±0,3) \cdot 10^{-2}$
СГД-I	1,4±0,1	1,5±0,5	0,78±0,09	-	$(1,3±0,9) \cdot 10^{-2}$
ТВ	1,1±0,1	1,0	3,11±0,06	3,0±0,8	$(1,0±0,3) \cdot 10^{-3}$
GM	1,1±0,1	1,1±0,7	1,8±0,2	2,0	0,41±0,07
BR	2,9±0,2	3,0	1,17±0,08	-	$(9,0±2,0) \cdot 10^{-3}$
BCR	1,0±0,1	1,1	0,43±0,07	0,4	0,69±0,09

я Наименования стандартных образцов горных пород: CA-I - алевролит; СГД-I - габбро эссекситовое; ТВ - сланец; GM - гранит; BR - базальт; BCR - базальт.

Примечание: для образца BCR концентрация рения (паспортные данные) $(0,8 \cdot 10^{-6})$.

сложного состава. При облучении в потоке нейтронов $I=5 \cdot 10^{13} \text{ н/см}^2 \cdot \text{с}$ и выдержке образцов не более 7 дней пределы обнаружения составляют: молибден - $2 \cdot 10^{-8}$ - $4 \cdot 10^{-9}$, вольфрам - $5,6 \cdot 10^{-9}$, рений - $5 \cdot 10^{-10}$ - $1 \cdot 10^{-10} \text{ г}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. - М.: Изд-во АН СССР, 1962, с.140-145.
2. Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама. - М.: Наука, 1976, с.169-171.
3. Гильберт Э.Н., Веревкин Г.В., Образовский Е.Г. Многоэлементный нейтронно-активационный анализ с рентгено- и гамма-спектрометрической регистрацией образующихся радионуклидов. Пределы обнаружения и селективность регистрации. - Журн. аналитич. химии, 1980, т. XXXV, № 1, с.31-36.
4. Зайцев Е.И., Сотсков Ю.П., Резников Р.С. Нейтронно-активационный анализ горных пород на редкие элементы. - М.: Недра, 1978, с.46-52.
5. Минчевска Е., Фолдзиньска А. Определение рения в молибденитах и медных рудах методом нейтронно-активационного анализа. - Журн. аналитич. химии, 1967, т. XXII, с.1514-1518.
6. Пережогин Г.А. Нейтронно-активационное определение рения в метеоритах и молибденитах с применением субстехиометрического разделения. - Заводская лаборатория, 1965, т. XXXI, № 4, с.402-404.
7. Торгов В.Г., Гильберт Э.Н., Михайлов В.А., Шабурова В.П. Экстракция вольфрама, молибдена и рения органическими N -оксидами из различных сред. - Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, вып.4, 1976, с.69-73.
8. Adams F., Hoste I. Activation analysis of tungsten and arsenic in V_2O_5 by coincidence spectrometry. - Acta Chimica Acad. Scien. Hungarical. 1967, v. 52, N 2, p.115-122.
9. Bachman R.Z., Banks G.V. Zirconium, Hafnium, Vanadium, Niobium, Tantalum, Chromium, Molybdenum and Tungsten. - Analyt. Chem. 1969, v. 41, N 5, p.112R-140R.

10. Gharib A., Morris D.F.C. Determination of Rhenium in geological materials by radiochemical neutron-activation analysis. - Talanta 1978, v.25, N 10, p.569-572.

11. Ishida K., Kuroda E. Ion Exchange Separation of Rhenium (VII), Molybdenum (VI) and Tungsten (VI), using a Weakly Basic Cellulose Ion Exchanger. - Analyt. Chem., 1967, v.39, N 1, p.212-215.

12. Nadkarni R.A., Haldar B.C. - Substoichiometric determination of tungsten by neutron activation analysis. - Radioanalyt. Chem., 1971, v.8, N 1, p.45-49.

13. Thompson B.A., La Fleur P.D. - Rapid Group Radiochemical Separations for Activation Analysis of Steels. - Analyt. Chem., 1969, v.41, N 6, p.852-855.

Б.С.Вахтин, В.С.Иванов, Ю.В.Каменский, Г.А.Кузнецов,
Е.П.Соломатова

КОМПЛЕКСИРОВАНИЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОГО И НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО МЕТОДОВ, ДЛЯ АНАЛИЗА ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД

Решающим фактором повышения эффективности поисков и разведки полезных ископаемых в настоящее время является проведение анализов отобранных проб не только на основные рудные, но и на породообразующие и попутные элементы. При этом более серьезное значение, чем прежде, приобретает анализ вещественного состава проб по ходу проведения поисковых и горно-разведочных работ. Поэтому к методам, призванным обеспечить эффективность и качество анализов, предъявляются повышенные требования по точности, чувствительности и быстрдействию. Эти требования могут быть удовлетворены с привлечением последних достижений ядерной геофизики.

В соответствии с программой комплексного освоения природных ресурсов Сибири и Дальнего Востока (программа "Сибирь") сотрудники лаборатории ядерно-геохимических методов анализа Института геологии и геофизики СО АН СССР в творческом содружестве с сотрудниками кафедры радиоактивных излучений физического факультета Казахского государственного университета имени С.М.Кирова провели исследования по выбору рационального комплекса ядерно-физических методов анализа вещественного состава проб пород и полиметаллических руд. В результате этих исследований на базе серийной отечественной аппаратуры созданы установки и разработана методика анализа. Комплекс включает в себя два метода: рентгенорадиометрический (РРМ) и нейтронно-активационный (НАМ).

По РРМ определяются свинец, цинк, железо и кальций; по НАМ - кремний, алюминий, марганец, натрий.

Для одновременного определения свинца и цинка используют источники, возбуждающие L-серию свинца (L-край поглощения 13,04 кэВ) и K-серию цинка (K-край поглощения 9,66 кэВ) [4, 5]. Источниками возбуждения могут служить кадмий-109 (энергия излучения $E=22,2$ кэВ), олово ^{119}m ($E=23,8$ кэВ). Эти источники возбуждают также K-серию железа (см.табл.1) [3].

Таблица I
Энергия фотонов основных линий и краев поглощения K- и L-серии некоторых элементов, определяемых РРМ

Элемент	K-край поглощения, кэВ	K-серия, кэВ				L-край поглощения				L-серия, кэВ			
		β_2	β_1	α_1	α_2	L_1	L_2	L_3	γ_1	β_2	β_1	α_1	α_2
Са	4,038	-	4,012	3,691	3,688								
Fe	7,111	-	7,057	6,403	6,390								
Zn	9,660	9,657	9,371	8,638	8,613								
Pb						15,870	15,207	13,044	14,762	12,620	12,611	10,549	10,448

Определение свинца и железа по РРМ для данного типа руд особой трудности не представляет, так как концентрации этих элементов достигают соответственно целых процентов и 25-28%. Хуже обстоит дело с анализом на цинк: его концентрации, как правило, не превышают 1%. Кроме того, фотопик K-альфа-серии цинка вплотную примыкает к фотопику L-альфа-серии свинца. Анализ руд на кальций также затруднен: его концентрации не превышают 0,5-1,5%.

Установка для РРМ состоит из двух блоков: блока возбуждения

и детектирования (БВД) и блока регистрации. БВД представляет собой усовершенствованный блок от прибора "Квант-С". В нем произведена замена предусилителя на новый, выполненный на базе полевого транзистора КП-303И в головном каскаде и кремниевых транзисторах ГТ-313А; пропорциональный рентгеновский счетчик СИ-6Р заменен на более эффективный счетчик СИ-11Р-3 с ксеновым наполнением; вместо вольфрамового держателя источника поставлен коллиматор, изготовленный из олова высокой чистоты. Порошкообразная проба засыпается в тарелочку диаметром 60 и высотой 5 мм. В блок регистрации входит амплитудный анализатор АИ-128-2 и цифропечатающее устройство БЗ-15 М.

Исследования по применению РРМ проводились в два этапа. На первом этапе проводилась работа с тонкоизмельченными пробами (150-200 меш). Для повышения точности определения цинка применялись дифференциальные фильтры: поглощающий - из никеля, пропускающий - из меди. Разностный эффект при использовании двух таких сбалансированных по мешающему элементу (в данном случае по свинцу) фильтров пропорционален концентрации цинка.

По каждой пробе проводилось три измерения: одно без фильтров и два с каждым из фильтров. По первой спектрограмме определяется значение интенсивности линии железа I_{Fe} , свинца I_{Pb} и рассеянного излучения $I_{расс.}$; по второй и третьей - интенсивность линий цинка I_{Cu} и I_{Ni} по выбранным каналам и разность этих величин $\Delta = I_{Cu}^{Zn} - I_{Ni}^{Zn}$. Затем брались отношения скоростей счета $\eta_{Pb} = \frac{I_{Pb}}{I_{расс.}}$ и $\eta_{Zn} = \Delta / I_{расс.}$.

Калибровка осуществлялась по 17 пробам, взятым на данном месторождении и дважды проанализированным химическим методом. Коэффициенты формул для подсчета концентраций свинца, цинка и железа рассчитывались по данным двойных-тройных измерений этих проб. Для расчета использовалось уравнение связи. Путем сочетания двух взаимно дополняющих аналитических способов - метода спектральных отношений и калибровки - удалось в некоторой степени учесть мешающее влияние матричного эффекта и эффекта взаимно влияющих аналитических линий.

Сопоставление данных рентгенорадиометрического и химического анализов, проведенное в соответствии с рекомендациями работы [6], показывает, что относительная средняя квадратическая ошибка определения свинца составляет 4-5, цинка-10-12, железа -8-9% (по 22 пробам).

На второй стадии проводились исследования по определению свинца в пробах с крупностью зерна до I и 5 мм. Эти работы вызваны необходимостью сокращения затрат времени между отбором пробы и получением результатов анализа. Одним из резервов сокращения временных затрат является процесс подготовки пробы к анализу. Этот процесс, как правило, включает в себя дробление проб, их сокращение и истирание. Истирание навески 50 г занимает примерно 15 мин. Уменьшение объемов этого вида работ или ликвидации его может в целом сократить время анализа и повысить оперативность работ.

Исследуемые пробы имелись в виде трех фракций: порошок (200 меш) и две фракции с диаметром зерен до I мм и до 5 мм. Повышенные достоверности и представительности получаемых данных достигалось использованием проб большего объема, что повлекло за собой некоторые изменения геометрии облучения, и перемешиванием проб после каждого измерения.

По полученным результатам рассчитывались средние значения для десяти измерений по каждой пробе; определялись относительные погрешности (воспроизводимость) для каждого единичного измерения и средние значения этих воспроизводимостей; средние воспроизводимости для проб, сгруппированных по две (5 сочетаний) и по четыре (8 сочетаний).

Из табл.2 видно, что с увеличением количества измерений наблюдается тенденция к уменьшению погрешности измерений. Так, для единичных и двойных измерений проб с крупностью зерен до I и 5 мм погрешность равна соответственно 4-5 и 6-7%, а для четырехкратных - 3-4%.

Сопоставление полученных данных с результатами химического анализа этих проб показывает, что для проб с крупностью зерен до I мм относительная погрешность определения свинца составляет 7,3%, а при крупности до 5 мм - 12-15%.

Определение кальция ведется по PPM с использованием источника - железо-55 ($E=5,9$ кэВ). Аналитические линии свинца и цинка при этом не возбуждаются. Нами кальций определялся в породах, содержащих его до 15-20% по окиси. Относительная погрешность определения кальция составляет 5-7%.

Нейтронно-активационный анализ проводился на установке, состоящей из двух основных блоков (рис.1): блока облучения и блока

Таблица 2

Значения относительных погрешностей определения свинца в дробленых пробах по единичным измерениям (δ_1), а также по сгруппированным по две (δ_2) и по четыре (δ_4)

Проба	Содержание свинца, %	Крупность до 1 мм			Крупность до 5 мм		
		δ_1	δ_2	δ_4	δ_1	δ_2	δ_4
727	1,92	6,54	3,22	1,89	5,77	5,96	2,15
728	0,37	4,78	3,80	5,08	5,24	0,97	0,77
5400	4,85	4,04	3,34	2,05	9,75	8,97	5,41
5401	4,20	6,67	5,23	2,91	10,74	6,60	3,30
5402	7,77	6,17	6,11	3,94	7,67	8,47	4,56
5403	4,62	3,09	1,86	0,99	5,24	8,43	5,91
5406	2,62	5,92	5,92	3,17	3,52	3,19	2,55
С р е д н е е:		5,31	4,19	2,86	6,84	6,08	3,52

регистрации. Блок облучения представляет собой металлический бак сечением 70x70 см и высотой 60 см, заполняемый водой. В центральной части этого бака соосно, один на другом, соединенные герметически, помещаются два блока - блок медленных и блок быстрых нейтронов (блоки МН и БН). Блок МН целиком изготовлен из водородосодержащего материала - оргстекла. В его центральной части проделан вертикальный рабочий канал диаметром 70 мм для размещения пробы на облучение. По обе стороны рабочего канала находятся два канала для нейтронных источников. Толщина слоя оргстекла между пробой и источниками - 1,5 см. Источники укреплены на концах металлических стержней и с помощью шпилек, вставляемых в верхние отверстия этих стержней, фиксируются в определенном положении по высоте. В позиции облучения пробы медленными нейтронами в рабочий канал устанавливается цилиндр из оргстекла; он фиксирует пробу по высоте и является в некоторой степени замедлителем нейтронов.

Блок БН полый, а его рабочий канал, являющийся продолжением канала блока МН, и каналы для нейтронных источников выполнены из листового кадмия, являющегося, как известно, поглотителем тепловых нейтронов. Каналы для источников вплотную примыкают к рабочему каналу. Для установки нейтронных источников в блок БН в держа-

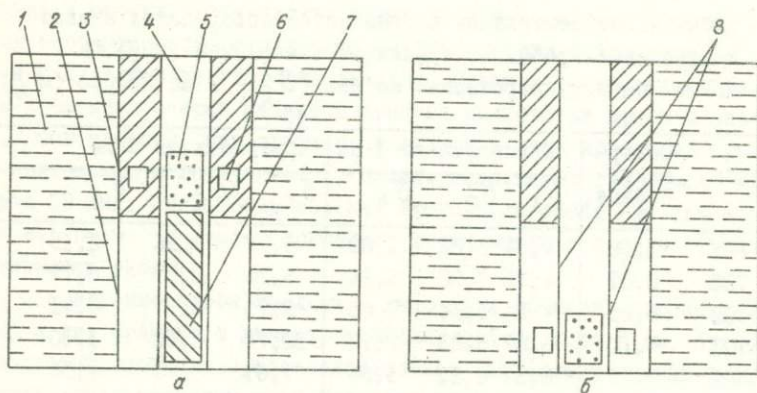


Рис.1. Установка нейтронно-активационного анализа
 а - в позиции облучения медленными нейтронами: 1 - защитный блок, 2 - блок быстрых нейтронов, 3 - блок медленных нейтронов, 4 - рабочий канал, 5 - проба, 6 - источник нейтронов, 7 - цилиндр из оргстекла; б - в позиции облучения быстрыми нейтронами: 8 - кадмий

тели источников ввинчиваются удлинители, и источники опускаются вниз до упора в дно каналов. Цилиндр из оргстекла при работе в позиции облучения пробы быстрыми нейтронами извлекается из рабочего канала.

Применение двух отдельных блоков облучения повышает эффективность использования потока нейтронов источника. Особенно это сказывается при облучении пробы быстрыми нейтронами [1]. Источники нейтронов, во-первых, находятся вплотную к пробе, и во-вторых, часть нейтронов, идущих от источника не в направлении пробы, может отразиться от поверхности полого блока БН, окруженного водой, и попасть в объем пробы.

Блок регистрации состоит из сцинтиляционного детектора, представляющего собой комбинацию монокристалла иодистого натрия, активированного таллием, диаметром 160 и высотой 200 мм с колодцем диаметром 70 мм, и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-49. Для умень-

нения естественного фона детектор помещен в домик из свинцовых колец с толщиной стенок 10 см. Сигналы с ФЭУ поступают на вход амплитудного анализатора АИ-128-2. Полученная спектрограмма может быть выведена на осциллограф или цифрорпечатать.

Идентификация элементов ведется в выбранных энергетических интервалах гамма-спектра. Контроль стабильности каналов осуществляется препаратом калия по гамма-излучению калия-40 ($E = 1,46$ МэВ), причем контролируется и положение пика (номер канала), и его величина.

Применяемые плутоний-бериллиевые источники нейтронов (две ампулы) имеют общий выход $8,6 \cdot 10^6$ нейтр/с.

Эта установка предназначена для определения кремния и алюминия. Анализ на эти элементы основан на использовании двух ядерных реакций $^{27}\text{Al}(n, \gamma)^{28}\text{Al}$ и $^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$, идущих соответственно на тепловых и быстрых нейтронах. В результате этих реакций образуется один и тот же изотоп - алюминий-28 ($T = 2,3$ мин, $E = 1,78$ МэВ). Для раздельного определения кремния и алюминия пробу необходимо облучать дважды - тепловыми (медленными) и быстрыми нейтронами. Эти облучения проводятся соответственно в блоках МН и БН. Совместная обработка получаемых данных позволяет определять концентрации этих элементов.

Установка предварительно калибруется по эталонным пробам с известными содержаниями кремния и алюминия. Эталонная проба на кремний представляет собой порошок из кварцевого стекла (содержание - 100% кремнезема), на алюминий - смесь химических чистых окиси алюминия и углекислого кальция (содержание глинозема - 10%). Наполнитель - углекислый кальций - при данных геометрических и временных режимах не активизируется, т.е. не вносит никакого вклада в наведенную активность. Вес эталонной пробы 330 г.

Эталонные и исследуемые пробы помещаются в полиэтиленовые баночки диаметром около 65 мм (рабочий объем 250 см^3).

Временные режимы выбраны следующими: $t = 6$ мин, $t_{\text{пер.}} = 20$ с, $t_{\text{изм.}} = 5,1$ мин (по таймеру АИ-128-2). Обл. Обсчет фотопика ($E = 1,78$ МэВ) производится по выбранным 13 каналам.

Для расчета концентраций кремния и алюминия применялись формулы:

$$C_{\text{SiO}_2} = \frac{N_2 - 0,025 N_1}{688}; \quad (1)$$

$$C_{Al_2O_3} = \frac{N_1 - 0,646 N_2}{2878} \quad (2)$$

Здесь N_1 и N_2 - скорости счета наведенной активности пробы после облучения ее медленными и быстрыми нейтронами.

В рассчитанные по формуле (2) концентрации алюминия необходимо вводить поправки на марганец, содержание которого в породах значительное - до 3-4%. При облучении пробы медленными нейтронами из марганца-55 образуется марганец-56, имеющий линию 1,81 МэВ, близкую к линии алюминия-28 (см.рис.2). Как установлено экспериментально, истинное содержание алюминия с учетом влияния марганца равно:

$$C_{Al_2O_3} \text{ (ист)} = C_{Al_2O_3} - 0,264 MnO \quad (3),$$

здесь $C_{Al_2O_3}$ - содержание алюминия, рассчитанное по формуле (2).

Определение марганца можно проводить, используя ядерную реакцию $^{55}Mn(n, \gamma)^{56}Mn$, идущую на тепловых нейтронах. Образующийся изотоп марганец-56 ($T=2,58$ ч) имеет несколько линий гамма-излучения; наиболее интенсивная из них - $E=0,84$ МэВ. Конкурирующей является реакция $^{56}Fe(n, p)^{56}Mn$, идущая на быстрых нейтронах. Но эта реакция имеет высокий порог ($E_n=5$ МэВ), и ее влияние можно значительно снизить, если применять нейтронный источник на основе калифорния-252. Средняя энергия нейтронов этого источника $E=2,34$ МэВ, а например, для плутоний-бериллиевого - 4,5 МэВ.

Облучение проб тепловыми нейтронами при анализе на марганец производится в специальном дополнительном блоке. Он представляет собой бак диаметром 50 и высотой 40 см, заполненный водой. В центре бака помещается калифорниевый источник нейтронов с выходом $1,2 \cdot 10^7$ нейтр/с, а вокруг него располагаются стаканы из орг-

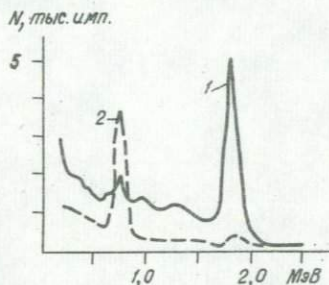


Рис.2. Спектры гамма-излучения эталонных проб после облучения медленными нейтронами: 1-эталон с содержанием 10% Al_2O_3 , 2- то же 1% MnO

стекла с внутренним диаметром около 70 мм. В эти стаканы помещаются пробы на облучение (рис.3). Регистрирующий блок описан ранее.

Калибровка осуществлялась по пробам с известным содержанием марганца (18 проб). Данные двойных измерений обрабатывались по методу наименьших квадратов. Формула для расчета концентраций марганца имеет вид:

$$C_{\text{MnO}} = 0,00002 \cdot N - 0,53, \quad (4)$$

здесь N - скорость счета в области фотопика марганца-56, нормированная к весу эталонных проб. Калибровочный график приведен на рис.4. Временные режимы следующие: $t_{\text{обл.}} = 15$ мин, $t_{\text{пер.}} = 1$ ч,

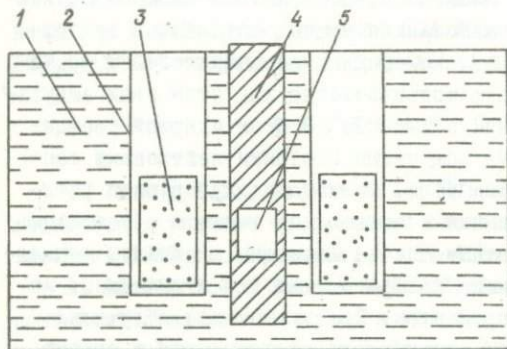


Рис.3. Дополнительный блок установки НА для облучения тепловыми нейтронами
1 - защитный блок, 2 - стакан из оргстекла, 3 - проба, 4 - держатель нейтронного источника (оргстекло), 5 - калифорниевый источник нейтронов

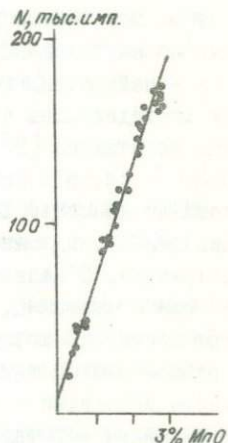


Рис.4. Калибровочный график для определения марганца по НА

$t_{\text{изм.}} = 10,3$ мин (по таймеру АИ-128-2). Перерыв в один час необходим для уменьшения вклада рассеянного комптоновского излучения в область рабочего фотопика.

Пороги чувствительности на кремний, алюминий и марганец составляют соответственно 0,7-1,0; 0,3-0,5; 0,2-0,3%.

Методика определения натрия и магния аналогична методике раздельного определения кремния и алюминия: ядерные реакции $^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$ и $^{24}\text{Mg}(n,p)^{24}\text{Na}$ приводят также к образованию одного и того же изотопа - натрия-24 ($T=15$ ч, $E=1,37$ и $E=2,75$ МэВ). Как отмечалось в нашей работе [1], порог чувствительности на натрий составляет 0,2-0,3% по окиси. В связи с тем, что в рудных пробах концентрации натрия не превышают нескольких сотых процента, на натрий анализировались только нерудные пробы, содержащие от 0,5-0,7 до 5-6% окиси натрия. Облучение проб проводилось в дополнительном блоке, содержащем калифорниевый источник нейтронов (см. выше). Временные режимы следующие: $t_{\text{обл.}} = t_{\text{пер.}} = 1$ ч, $t_{\text{изм.}} = 29$ мин.

Определение магния ядерно-физическими методами затруднено из-за отсутствия у этого элемента благоприятных параметров. Анализ на него ведется с использованием мощных источников нейтронов - нейтронных генераторов, нейтронных размножителей и пр. Нами исследовалась возможность использования для этой цели ампульных источников [2]. В связи с высоким порогом ядерной реакции (n,p) - около 5 МэВ - время облучения быстрыми нейтронами составляло не менее 15 ч. Кроме того, имеется конкурирующая реакция (n,α) , идущая на алюминии и приводящая также к образованию натрия-24. В данном конкретном случае мешающим элементом является еще и марганец, содержание которого, как уже отмечалось, может достигать нескольких процентов. При длительном облучении пробы марганец активируется практически до насыщения и своими многочисленными и интенсивными линиями "забивает" рассеянным излучением все аналитические энергетические области. В связи с этим были проведены только эксперименты по определению магния в пробах, в которых определялся натрий.

Облучение проб быстрыми нейтронами проводилось в специальном дополнительном блоке, в центре которого устанавливаются плутоний-бериллиевые источники нейтронов (две ампулы с общим выходом $8,6 \cdot 10^6$ нейтр/с). Этот блок подобен блоку БН ранее описанной нейтронно-активационной установки: он также имеет полость, отражающую поверхность; рабочие каналы (стаканы для проб) и канал для источников изготовлены из кадмия.

Возможности этого комплекса не ограничиваются приведенными данными. Так, на установке РРМ без каких-либо переделок можно

проводить определения меди, ванадия, стронция, молибдена, висмута. При использовании в качестве источника америция-241 ($E = 59,6$ кэВ) возможно определение бария, сурьмы, олова. Применяя БВД со сцинтилляционным детектором и источниками кобальт-57 ($E=122$ кэВ) или селен-75 ($E=136$ кэВ), можно определять свинец по К-серии, а также вольфрам, ртуть.

Расширение возможностей этого комплекса может быть достигнуто за счет применения полупроводниковых детекторов (ППД). Они имеют лучшее разрешение, чем пропорциональные и сцинтилляционные, охватывают больший энергетический диапазон регистрируемых энергий, более стабильны в работе. Особую ценность представляют неохлаждаемые ППД, выпуск которых осваивается нашей промышленностью.

В заключение авторы выражают признательность научному руководителю В.А.Боброву, а также Л.И.Лозовской, И.В.Пироговой и А.О.Пяллингу за участие в проведении исследований.

Л И Т Е Р А Т У Р А

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. Вахтин Б.С., Иванов В.С., Кузнецов Г.А. Исследование возможности определения железа и магния по активации быстрыми нейтронами. - В кн.: Физические методы анализа в геохимии. Новосибирск, 1978, с.46-53.

3. Гусев Н.Г., Дмитриев П.П. Квантовое излучение радиосактивных нуклидов. Справочник. - М.: Атомиздат, 1977. - 400 с.

4. Каменский Ю.В., Остапенко В.Ф., Соломатова Е.П. Применение радиоизотопного рентгенофлюоресцентного метода для технологического контроля продуктов переработки руд тяжелых металлов. - В кн.: Прикладная и теоретическая физика. Вып.9, Алма-Ата, Изд-во Казах. ун-та, 1977.

5. Леман Е.П. Рентгенорадиометрический метод опробования месторождений цветных и редких металлов. - Л.: Недра, 1978 - 231 с.

6. Первичная статистическая обработка аналитических данных. Методические указания. - М.: ВИМС, 1977. - 50 с.

ВЛИЯНИЕ МЕШАЮЩЕГО ТОРМОЗНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ АНАЛИЗЕ СЫРЫХ НЕФТЕЙ НА МИКРОЭЛЕМЕНТЫ

При инструментальном нейтронно-активационном анализе сырых нефтей из месторождений Западной Сибири на микроэлементы мешающее влияние на результаты анализа оказывает тормозное излучение от бета-активных радиоизотопов фосфор-32 и сера-35, образующихся из серы, хлора и фосфора, входящих в состав нефтей. В настоящей работе дается оценка вклада перечисленных радиоизотопов в тормозное излучение, рассмотрена принципиальная возможность определения серы в нефтях по тормозному излучению.

При анализе на долгоживущие радиоизотопы образцы нефтей весом 1,0 г запаиваются в кварцевые ампулы, упаковываются в алюминиевый пенал по 10-12 штук и помещаются в канал реактора для облучения потоком $1 \cdot 10^{12}$ нейтр/см².с в течение 20-50 часов. После облучения пробы переупаковываются в неактивные стеклянные ампулы. Активность измеряется на германий-литиевом детекторе и многоканальном амплитудном анализаторе. Подробно методика описана в работе [1].

Спектр сырой нефти через 10-15 дней после облучения, когда спадает активность основного мешающего радиоизотопа-натрия-22, представлен на рис. 1, А. В низкоэнергетичной части гамма-спектра нефти (до 400 кэВ) наблюдается тормозное излучение (ТИ), обусловленное бета-излучателями (калибровка спектрометрического тракта-кэВ/канал).

Для выяснения элемента, дающего основной вклад в ТИ после облучения, вместе с пробами нефтей была облучена кристаллическая сера. Вес образца составлял 1,0 г. Спектр серы (рис. 2) и нефти (рис. 1, А) в низкоэнергетичной части идентичны по форме. Измеренные "периоды полураспада" ТИ в спектрах нефти и серы равны и составляют ~ 16 дней.

Кроме серы-32, дающей после облучения радиоизотоп фосфор-32, являющийся бета-излучателем, в состав нефтей Западной Сибири входят хлор и фосфор, также образующие бета-излучающие радиоизотопы сера-35 и фосфор-32. В табл. 1 приведены основные характеристики этих бета-излучателей. Средние содержания исходных эле-

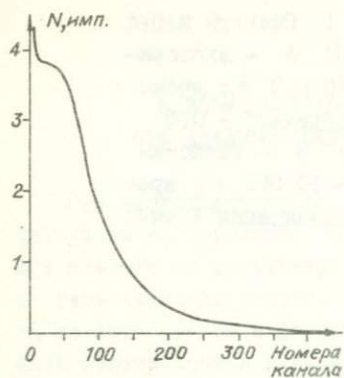


Рис. 2. Спектр излучения порошка кристаллической серы

t - период полураспада радиоизотопа; t и t_1 - время облучения и время остывания. При вычислении наведенной активности принимаем $t = 2$ дня, $t_1 = 15$ дней, $f = 1 \cdot 10^{12}$ нейтр/см². с (параметры заданы режимом облучения и "охлаждения" нефтяных проб). Значения других параметров приведены в табл. 2. Поскольку нас интересует относительная наведенная активность, принимаем активность исходного изотопа серы-32 за 100%, а активности от исходных изотопов хлор-35 и фосфор-31 - в процентах к ней. Результаты представлены в последней графе табл. 1.

Таблица I
Основные характеристики некоторых бета-излучателей

Реакция	Среднее содержание элемента в нефти, % (распространенность исходного изотопа, %)	E, кэВ	T, дней	σ , мбарн	Относит. выход, %
$^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$	2 (95)	1707	14,5	60	100
$^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$	$2 \cdot 10^{-2}$ (75,5)	167,6	86,7	390	1,1
$^{31}\text{P}(n,\gamma)^{32}\text{P}$	$2 \cdot 10^{-4}$ (100)	1707	14,5	181	$3,5 \cdot 10^{-2}$

Примечание. E - максимальная энергия бета-излучения.

Кроме того, при одинаковой наведенной бета-активности вклад TI от серы-35 примерно в 100 раз меньше, чем от фосфора-32, так как энергетический выход TI определяется выражением [2]:

$$I_{\beta}(E, Z) = C(E, Z) \cdot 10^{-4} \cdot E^2, \text{ МэВ/бета-частиц,}$$

Таблица 2

Наведенные активности радиоизотопов серы
в образцах нефтей

Образец	Наведенная активность в имп/с-г нефти	
	по линии 3102 кэВ	по TI
239	16,9	78
225	17	93
106	18	123
215	20	87
110	31	147

где z - атомный номер тормозящей среды; E - средняя энергия бета-частиц; C - численный коэффициент, зависящий от E и z . Коэффициент C зависит от E незначительно и энергетический выход TI определяется в основном квадратом средней энергии бета-излучения. Следовательно, относительный вклад серы-35 в TI составляет примерно $10^{-2}\%$ от вклада фосфора-32, т.е. элементом, дающим основной вклад в TI , является сера.

Сера является основным мешающим элементом при определении в сырых нефтях группы долгоживущих изотопов (хром-51, ртуть-203, золото-198, селен-75). Через 15 дней после облучения (оптимальный срок "остывания") TI создает очень высокий фон в области энергий аналитических фотопиков перечисленных долгоживущих изотопов (см. рис. 1, А). Через 3-4 мес. после облучения фон от TI спадает, но хром, ртуть, золото уже теряют активность. В это время хорошо определяется селен-75 (см. рис. 1, В).

О возможности определения серы в сырых нефтях по TI . Поскольку TI обусловлено присутствием серы, а радиоизотопы других исходных элементов дают вклад в TI менее 1%, появляется возможность определения серы в сырых нефтях Западной Сибири. В табл.2 приведены для сравнения результаты измерений наведенных активностей гамма-излучения радиоизотопа сера-37 по линии 3102 кэВ и бета-излучения радиоизотопа фосфор-32 по TI в различных образцах нефтей. Суммирование импульсов от TI производилось в области 150-200 кэВ. Из таблицы видно, что между активностями наблю-

дается корреляция. Нейтронно-активационное определение серы по линии 3102 кэВ затруднительно из-за малой эффективности германий-литиевых детекторов в этой области энергий, а на применение сцинтилляционного накладывает ограничение мешающий элемент — кальций, имеющий фотопик в области 3084 кэВ. Другие методы определения серы в сырых нефтях [3] также не отличаются простотой и экспрессностью. Поэтому возможность определения серы по ТМ представляет определенный интерес.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бобров В.А., Пархоменко В.С., Пономарчук В.А., Кузнецов Г.А. Определение микроэлементов в нефтях нейтронно-активационным методом. — В кн.: Ядерно-физические методы в геологии. Новосибирск, 1975, с.27-34.
2. Баранов В.Ф. Дозиметрия электронного излучения. — М.: Атомиздат, 1974, с.173-185.
3. Ляст И.Ц., Дробиз А.М., Качатуров Ю.Г. Радиометрическое определение серы. — М.: Химия, 1968. — 137 с.
4. Меднис И.В. Справочные таблицы для нейтронно-активационного анализа. — Рига: Зинатне, 1974. — 412 с.
5. Нефти СССР. Справочник. — М.: Химия, 1974. Т.4. — 787 с.

Б.С.Вахтин, В.С.Иванов, Ю.В.Каменский, Г.А.Кузнецов

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ДЕТЕКТОРОВ ДЛЯ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОГО И НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

В последние годы постоянно возрастают требования к экспрессности и точности аналитических работ. Все чаще возникает необходимость проводить многоэлементный анализ без разрушения материала пробы. Основные успехи в этой области связаны с применением полупроводниковых детекторов (ППД), позволяющих достигнуть энергетического разрешения менее 1% , что недоступно для детекторов сцинтилляционного и пропорционального типов.

Кроме высокого энергетического разрешения ППД обладают рядом других ценных свойств: высокой эффективностью регистрации,

стабильностью, возможностью работы при больших скоростях счета, высокой линейностью амплитуд выходных сигналов в широком диапазоне энергий регистрируемого излучения, нечувствительностью к электрическим и магнитным полям, повышенным радиационным ресурсом. Для регистрации рентгеновского излучения применяются в основном кремний-литиевые детекторы. Чаще всего они используются для проведения рентгенорадиометрического (флуоресцентного и абсорбционного) анализов и позволяют определять элементы, энергия характеристического излучения которых лежит в пределах 1-2 до 20-30 кэВ. Регистрация гамма-излучения от нескольких десятков кэВ до 2-3 МэВ осуществляется германий-литиевыми детекторами. Область применения этих ППД - определение естественных радиоактивных элементов, нейтронно-радиационный и нейтронно-активационный методы.

Кроме кремния и германия, применяемых для изготовления современных ППД, новые возможности открываются в связи с использованием материалов на основе иодида ртути, теллурида кадмия, сернистого висмута и др., позволяющих получить высокое разрешение при комнатной температуре.

Лучшие образцы зарубежных ППД обладают энергетическим разрешением 130-150 эВ по линии 5,9 кэВ и используются в комплекте с многоканальными амплитудными процессорами импульсов. Кроме того, современные зарубежные спектрометрические системы на ППД имеют солидное программное математическое обеспечение. Встроенным мини-ЭВМ, микро-ЭВМ или процессорам кроме функции градуировки приданы функции расшифровки сложных аппаратурных спектров, выделение аналитических линий при наложении пиков, введение поправок на матричные эффекты и расчет концентраций определяемых элементов.

Основные типы и метрологические характеристики современных ППД и спектрометрической аппаратуры, возможности и перспективы их применения изложены в обзорных работах [2,3,8,9].

В настоящее время ППД благодаря своим перспективным данным вышли из стен научно-исследовательских институтов и широко внедряются в аналитическую практику заводских лабораторий. За рубежом их используют на всех стадиях работ от поисков и разведки месторождений цветных и редких металлов, контроля состава готовой продукции и хвостов обогащения, до контроля загряз-

нения окружающей среды.

В СССР также налажен выпуск ППД для регистрации рентгеновского и гамма-излучения (соответственно типа БДРК и ДГДК) в комплекте со спектрометрической установкой СЭС2-03 ("Лангур") и устройством накопления и обработки информации (система "Век - тор"). ППД начинают применяться не только для проведения научных исследований, но и на производстве. Так, в работе [4] описан комплекс методов и аппаратуры на полупроводниковых и сцинтилляционных детекторах, охватывающих весь производственный цикл при добыче и переработке олова.

Однако наряду с преимуществами ППД имеют один существенный недостаток: их хранение и эксплуатация осуществляются при температуре жидкого азота, что, естественно, сужает возможности их применения в полевых условиях и на производстве. Этот недостаток может быть ликвидирован: в настоящее время ведутся работы по испытанию термопар, которые могут создавать низкую температуру, достаточную для охлаждения детектора и предусилителя [6]. Кроме того, в СССР и за рубежом сейчас начинает осваиваться выпуск неохлаждаемых ППД - теллурида кадмия, диоксида ртути и др. [1,5,10]. Параметры этих ППД ниже параметров охлаждаемых, но выше, чем у пропорциональных счетчиков. Некоторые характеристики ППД (охлаждаемых и неохлаждаемых) приведены в табл. I.

Нами проведены исследования по определению вещественного состава проб и руд нейтронно-активационным и рентгенорадиометрическим методами с использованием различных ППД.

Для нейтронно-активационного анализа применялся отечественный германий-литиевый детектор типа ДГДК-35А объемом 35 см³ с энергетическим разрешением около 5 кэВ по цезию-137 (E=662 кэВ); спектрометрический тракт "Лангур"; измерительный прибор - многоканальный амплитудный анализатор "Косинус-60" французской фирмы "Шлюмберже". Этот анализатор предусматривает вывод спектра и некоторой информации на экран осциллографа: количество импульсов в любом из 2048 каналов; номера каналов, ограничивающих слева и справа выбранные регионы для обчета площадей фотопиков; площади фотопиков (без пьедестала); площади пьедесталов; загрузки измерительного тракта и некоторые другие данные.

Таблица I

Сравнительные характеристики некоторых полупроводниковых детекторов

Детектор	Тип	Диапазон регистрируемых энергий, кэВ	Толщина чувствительной области, мм	Площадь чувствительной области, мм ²	Энергетическое разрешение, кэВ			Диапазон рабочих напряжений, В	Примечание	
					5,9	26,4	59,6			
8А	Германиево-литиевый	ДГДК	50-5000		3-12			4-5 2,5-6	200-2500	Охл.
	Кремниеволитиевый	БДРК-I-50	1,5-30	4,3	50	0,45	0,55		200-2000	Охл.
	Диодидртути (ИФН СО АН СССР)		I-1000	0,7	2-20	1,3		2,0 3,5	500-2000	Неохл.
	Иодидртути (фирмы "Шлемберге")	H-I7-04	I,5-660	0,4	17	I,2		4,0 8	500	Неохл.
	Теллурид кадмия	ДТК-Б	10-120		15				6,0	100-1000

Пробы, эталоны и стандартные образцы горных пород весом от 20 до 200 мг запаивались в полиэтиленовые пакетики и облучались в канале ядерного реактора потоком $3 \cdot 10^{13}$ нейтр/см² с. Спектры проб снимались в несколько этапов: спустя 3-5 дней после облучения для выделения короткоживущих изотопов и затем через более длительные промежутки времени. Подробно методика инструментального нейтронно-активационного анализа описана в ст. В.С.Пархоменко "Анализ элементного состава стандартных образцов геологических проб на основе высокоразрешающей полупроводниковой гамма-спектрометрии" в настоящем сборнике.

Для проведения рентгенорадиометрического анализа применялись охлаждаемые и неохлаждаемые ППД. В одной из таких установок использовался отечественный кремний-литиевый детектор типа БДРК-I-50, спектрометрический тракт - "Лангур" и многоканальный анализатор "Косинус-60". Блок возбуждения и детектирования установки с кольцевым источником показан на рис. I, а. Источник возбуждения - олово-II9 m - смонтирован в проточку глубиной 3 мм держателя источника, изготовленного из высокочистого олова. Проба засыпается в кассету, дно которой выполнено из бериллиевой фольги.

На этой установке проводился анализ на свинец, цинк, железо. Калибровка проводилась по пробам (15-20 шт.) с известными концентрациями определяемых элементов.

Обычно при расчете коэффициентов калибровочных графиков для учета взаимовлияния элементов, аналитические линии которых расположены близко друг от друга, используют уравнение связи. Расчеты эти довольно громоздкие. Нами проведено сопоставление двух способов расчета - по уравнению связи (когда учитывается взаимовлияние свинца и цинка) и по уравнению регрессии (когда расчеты ведутся, исходя из наличия одного элемента, без учета взаимовлияния). В качестве исходных величин при расчетах брались в одном случае максимальные интенсивности излучения в фотопиках аналитических линий и рассеянного излучения, а в другом - площади фотопиков. По полученным формулам затем рассчитывались концентрации свинца и цинка в пробах, по которым велась калибровка, и определялась средняя квадратичная ошибка в сопоставлении с данными химического анализа этих проб [7], т.е. определялась ошибка калибровки (см. табл. 2).

Таблица 2

Значения средних квадратических ошибок калибровки на свинец для различных методов расчета коэффициентов калибровочных графиков

Коэффициенты, характеризующие вклад характеристического излучения свинца	Относительная средняя квадратическая ошибка, %	
	по уравнению связи	по уравнению регрессии
I_{Pb}/I_1	5,9	6,1
I_{Pb}/I_2	5,8	5,9
I_{Pb}/I_3	8,9	9,0
$S_{Pb}/S_{1,2}$	4,8	4,7
S_{Pb}/S_3	10,2	10,3
$S_{Pb}^0/S_{1,2}^0$	4,2	4,2
S_{Pb}^0/S_3^0	4,9	4,9

Примечания: I_{Pb} - интенсивность в максимуме фотопика L -бета-серии свинца; I_1 , I_2 - интенсивности в максимумах фотопиков некогерентного рассеянного излучения; I_3 - то же когерентного; S_{Pb} , $S_{1,2}$ - соответственно площади (без пьедесталов) фотопика L -бета-серии свинца и суммарная площадь фотопиков некогерентного рассеянного излучения; S_3 - то же когерентного; со значком "0" - площади с пьедесталом.

Анализируя данные этой таблицы, можно отметить, что ошибки калибровки при расчетах по уравнению связи меньше, чем по уравнению регрессии. В качестве величин, характеризующих интенсивность аналитических линий и рассеянного излучения, целесообразно брать площади фотопиков аналитических линий и некогерентного рассеяния (чистых площадей или с пьедесталом). Использование фотопика когерентного рассеяния во всех трех случаях приводит к

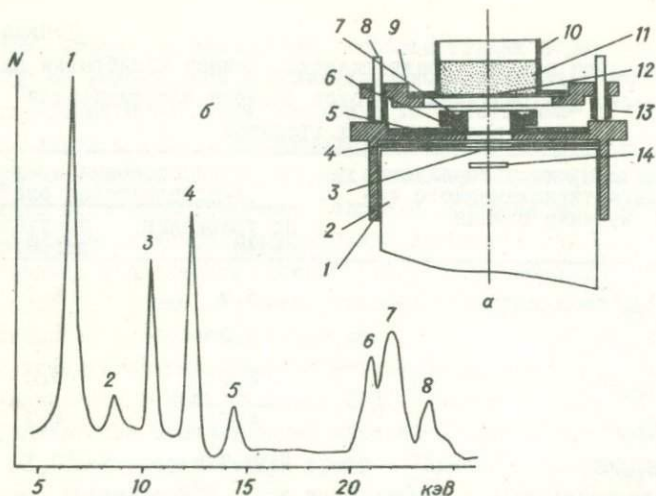


Рис.1. а-блок возбуждения и детектирования с кольцевым источником 1- подставка, 2-головной блок ППД, 3-входное бериллиевое окно ППД, 4-свинцово-кадмиевый экран, 5-центрирующий фланец, 6-держатель источника, 7-источник, 8-штифт, 9-держатель кассеты, 10-кассета, 11-проба, 12-бериллиевое дно кассеты, 13-кольцо, 14-чувствительная часть ППД; б-спектр характеристического рентгеновского излучения пробы, снятый на БДРК-1-50. 1 - К-альфа-серия железа, 2 - К-альфа-серия цинка, 3,4,5 - L-альфа-, бета- и гамма-серии свинца, 6-7-некогерентное рассеянное излучение, 8-когерентное

увеличению погрешности калибровки, особенно в том случае, когда берутся чистые площади фотопиков.

Учитывая, что обработка результатов калибровки по уравнению связи - трудоемкая работа, а подсчет площадей фотопиков возможен при использовании амплитудных анализаторов, обработку результатов калибровки при массовом анализе проб, вероятно, можно проводить по уравнению регрессии, а в качестве величин, характеризующих измеряемые интенсивности, брать максимальные интенсивности в фотопиках. Погрешности измерений при этом увеличатся незначительно.

На рис. 1,6 приведен спектр характеристического рентгеновского излучения пробы, содержащей свинец, цинк и железо.

Применение в качестве источника возбуждения железа-55 ($E=5,9$ кэВ) позволяет проводить анализ на кальций (рис.2).

Как уже отмечалось, за рубежом и в СССР появились неохлаждаемые ППД. Мы имели возможность сопоставить некоторые характеристики двух таких детекторов: диодида ртути, разработанного в Институте физики полупроводников (ИФП) СО АН СССР [5] и любезно предоставленного нам В.М.Залетинным, и иодида ртути, выпускаемого французской фирмой "Шлюмберже" [10].

На этих ППД снимались спектры америция-241 (рис.3). В комплекте с дионидом ртути применялись: предусилитель "Saip", спектрометрический тракт "Лангур"; с иодидом ртути - электроника фирмы "Шлюмберже". Регистрирующим прибором в обоих случаях служил анализатор "Косинус-60".

В табл.3 помещены данные по разрешению отдельных линий

Таблица 3

Разрешение неохлаждаемых ППД по отдельным линиям

Излучение	Энергия, кэВ	Разрешение, кэВ	
		ИФП	"Шлюмберже"
K-альфа-серия железа	6,4	1,53	1,47
K-альфа-серия цинка	8,6	1,54	1,60
L-альфа-серия свинца	10,5	1,7	1,85
L-бета-серия свинца	12,6	1,83	1,87
Америций-241	13,96	2,20	2,56
"-"	17,76	2,40	2,80
"-"	59,6	2,40	-
Генератор	5	1,4	0,96

спектра америция-241. Анализ данных этой таблицы, а также рис.3

показывает, что дионид ртути (Ин-т физики полупроводников

СО АН СССР) имеет лучшее разрешение по трем основным линиям америция, и что особенно ценно - высокую эффективность регистрации рентгеновского излучения в области энергий до 50-60 кэВ. В низкоэнергетической области 1-10 кэВ наблюдаются шумы. Французский детектор имеет несколько худшее разрешение в облас-

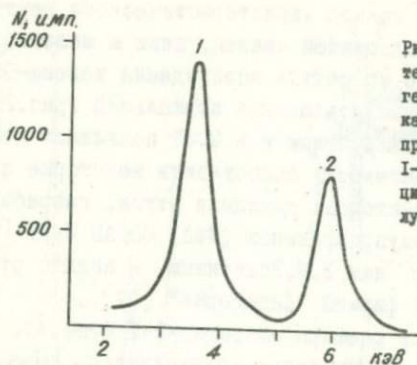


Рис.2. Спектр характеристического рентгеновского излучения кальцийсодержащей пробы
1-К-альфа-серия кальция, 2-рассеянное излучение

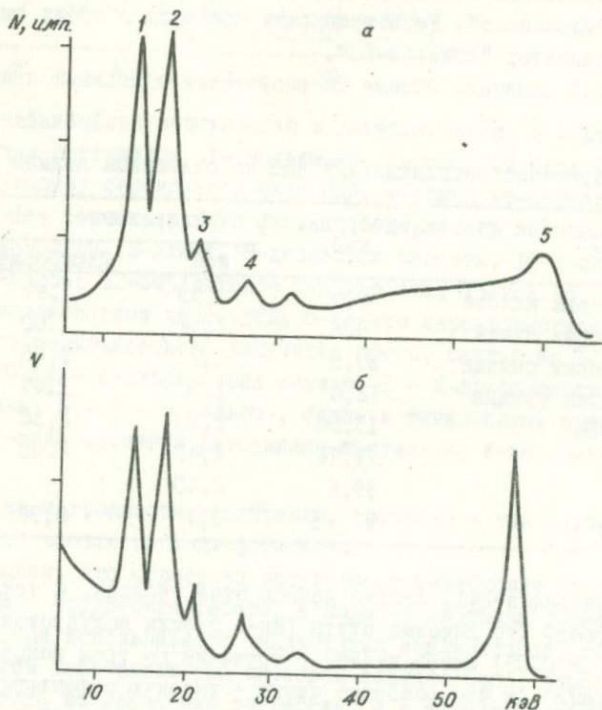


Рис.3. Спектр америция-241, снятый на ППД
а - на иодиде ртути (фирмы "Шлемберге"); б - на ди-
иодиде ртути ИФН СО АН СССР. 1 - линия 13,96; 2 -
17,76; 3 - 20,77; 4 - 26,36; 5 - 50,9 кэВ

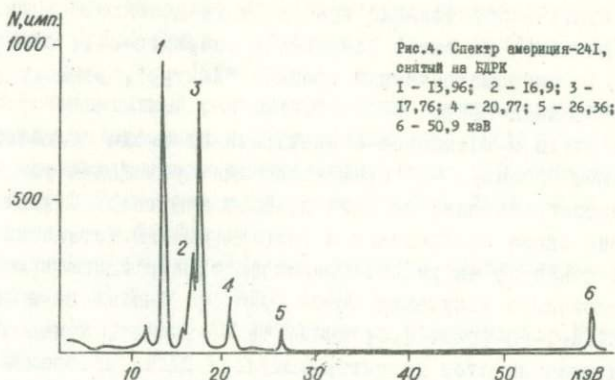


Рис.4. Спектр америция-241, снятый на БДРК
 1 - 13,96; 2 - 16,9; 3 -
 17,76; 4 - 20,77; 5 - 26,36;
 6 - 50,9 кэВ

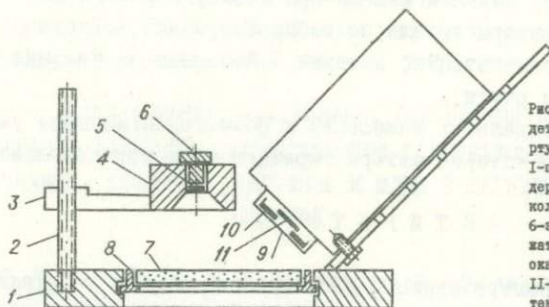


Рис.5. Блок возбуждения и детектирования с водородом ртути
 1-подставка, 2-стойка, 3-держатель коллиматора, 4-коллиматор, 5-источник, 6-заглушка, 7-проба, 8-держатель кассеты, 9-входное окно детектора, 10-свинец, 11-чувствительная часть детектора

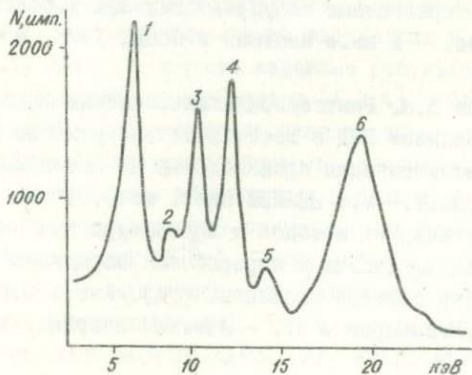


Рис.6. Спектр характеристического рентгеновского излучения ртути, снятый на молибде ртути
 1-К-альфа-серия кадмия, 2-альфа-серия цинка, 3,4,5 - L-альфа, бета и гамма-серии свинца, 6-рассеянное излучение

ти 10-20 кэВ, но собственные шумы у этого детектора ниже.

Для сравнения на рис.4 дан спектр америция-241, снятый на БДРК-1-50 (спектрометрический тракт - "Лангур", регистрирующий прибор - "Косинус-60").

Иодид ртути в комплекте с электроникой фирмы "Шломберже" и анализатором "Косинус-60" применялся для проведения рентгенорадиометрического анализа на свинец, цинк и железо. Схематическое изображение блока возбуждения и детектирования установки с иодидом ртути показано на рис.5. Сравнивая спектр характеристического рентгеновского излучения пробы (рис.6), снятый на иодиде ртути и на БДРК-1-50 (рис. 1,6; проба та же самая), можно отметить, что по разрешению этот детектор уступает БДРК, но вполне может быть использован для проведения массового анализа. Погрешности определения свинца, цинка и железа при этом увеличиваются.

В заключение авторы хотели бы поблагодарить В.А.Боброва за ценные советы и консультации, а также В.И.Фомина за участие в работе с диодидом ртути.

В проведении отдельных измерений и расчетов принимала участие Л.И.Дозовская, которой авторы выражают свою признательность.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Детекторы рентгеновского излучения на основе теллурида кадмия / Авт.: В.Ф.Кушнирук, Л.В.Маслова, О.А.Матвеев и др. - Атомная энергия, 1977, т.42, вып.5, с.391-394.

2. Дорофеева Л.В., Пахомов Э.Е., Цымлов Д.М. Экономическая эффективность применения германиевых полупроводниковых детекторов ионизирующих излучений. - В кн.: Изотопы в СССР. 1975, № 40, с.40-41.

3. Хабин Е.Г., Смирнов В.Н. Рентгенорадиометрический флуоресцентный анализ с использованием ППД в цветной металлургии за рубежом. - Механизация и автоматизация производства на предприятиях цветной металлургии. Вып.7.- М.: ЦНИИЭИ цвет. мет., 1979.

4. Комплекс ядерно-физических методов и аппаратуры для повышения эффективности разведки, добычи и переработки нерадиоактивного минерального сырья (на примере оловянных руд)./Авт.: С.А. Балдин, С.Н.Волощук, Б.Г.Егиазаров и др. - Атомная энергия, 1979, т.47, вып.1, с.3-7.

5. Кристаллы дионида для детекторов гамма-излучения./Авт.: В.М.Залетин, И.Н.Ножкина, В.И.Фомин и др. - Атомная энергия, 1980, т.48, вып.3, с. 169-172.

6. Многоэлементный радиометрический анализ горных пород в естественном залегании с полупроводниковым Si(Li) спектрометром с термоэлектрическим охлаждением. / Авт.: В.А.Мейер, А.Н. Жуковский, В.Е.Пономарев и др. - Вестн.ЛГУ, 1978, № 24, вып.4, Геол. и геогр., с.21-29.

7. Первичная статистическая обработка аналитических данных. Метод. указ. - М.: 1977, ВИМС. - 50 с.

8. Разведочная ядерная геофизика. Справочник. - М.: Недра, 1977. - 296 с.

9. Резников Р.С., Сельдяков Ю.П. Промышленные полупроводниковые детекторы. - М.: Атомиздат, 1975. - 88 с.

10. Mercuric iodide Hg_2I room temperature gamma-rays detector. Knertes Schlumberger. France, 1979.

Н.В.Арнаутов, А.Д.Киреев, С.И.Портнягин

**МИКРОСПЕКТРАЛЬНОЕ КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА,
НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА, МАРГАНЦА И МЕДИ В МАГНЕТИТАХ И
ПИРИТАХ**

В геологических и минералогических исследованиях лазерный локальный микроспектральный анализ уже широко используется в диагностических целях. За последнее время он все чаще стал применяться и как метод количественного микроанализа [1,3,5,6]. Действительно, в определенных конкретных и методически обеспеченных случаях применение оптических квантовых генераторов (ОКГ) дает достаточно надежные результаты при количественном исследовании микрообъектов [1,2,4]. Основная трудность количественного определения микрообъектов заключается в сложности подбора стандартных образцов (эталонных).

Контрольные образцы для локального анализа должны иметь высокую однородность распределения всех элементов в малых объемах (порядка 10^{-8} г). Таким образом, требования к методике несоизмеримо повышаются по сравнению с обычным спектральным анализом (макроанализом). Чтобы использовать полностью те возможности, которыми обладают ОКГ, необходимо очень тщательно выби-

рать цели, задачи и объекты исследований. Решению одной из таких задач посвящена настоящая работа. Количественный анализ мелких зерен (0,1-0,2 мкм) магнетита и пирита производился непосредственно из аншлифов на установке ЛМА-1, работающей в режиме свободной генерации при длине волны 1060 нм.

Ранее проведенные исследования ряда сульфидных минералов [1,2] показали, что одного лазерно-искрового импульса достаточно для одновременного определения указанных элементов. При величине импульса 1,9 кВ локальность поражения составляет около 150 мкм, а глубина кратера 80+100 мкм. Выброшенная под воздействием лазерного луча масса анализируемого вещества в виде пара и аэрозоли возбуждается искрой при напряжении на электродах порядка 3-3,5 кВ. Емкость разрядных конденсаторов составляет 2 мкФ, а индуктивность 250 мкГн. Расстояние между электродами 1 мм, высота их над образцом 0,5 мм. Угольные электроды заточены на усеченный конус с плоской 1,5 мм. Спектры регистрируются на чувствительную аэрофотопленку Т-22 ГОСТ 2817-50 с помощью спектрографа ПГС-2 (обратная линейная дисперсия 0,74 нм/мм). Ширина щели спектрографа - 30 мкм, высота - 1 мм.

В кассету с помощью шаблона закладываются две пленки (35 мм). На каждую пленку регистрируется 18 спектров. Анализируемые минералы, если позволяет размер зерна, фотографируются на два спектра, а контрольные образцы всегда по два раза, но только на одну из пленок. При непрерывной постоянной работе и при строгом соблюдении условий анализа стандартные образцы и контрольные пробы можно фотографировать эпизодически и только 1-2 из них для того, чтобы зафиксировать возможный сдвиг градуировочного графика. В своих исследованиях мы использовали контрольные образцы естественных минералов с известным содержанием определяемых элементов и два стандартных образца РС-1 (пирит) ГДР, Фрайберг и СО 2 г 281-72 (железная руда) СССР, спрессованные в таблетки. При прессовке необходимо подбирать давление, чтобы плотность таблеток соответствовала плотности зерен минералов в аншлифах. Аналитические параметры методики приведены в табл. I.

Градуировочные графики строятся в параметрах: логарифм разности почернения аналитических линий и фона (возле них) - логарифм концентрации в%, т.е. $\Delta S - I_{GS}$. Характер градуировочных кривых приведен на рисунке. По наклону и ходу графиков можно

Таблица .I

Аналитические параметры методики анализа

Элемент	Длина волны, нм	Предел обнаружения, %	Интервал количественной оценки, %
Mn	293,3 П	0,01	0,02-0,5
	348,3 П	0,03	0,1- 1,6
Cu	327,3 П	0,001	0,001-0,2
Ni	341,4 I	0,003	0,005-0,5
Co	350,2 I	0,005	0,005-0,3
Ti	308,8 П	0,001	0,002-0,2

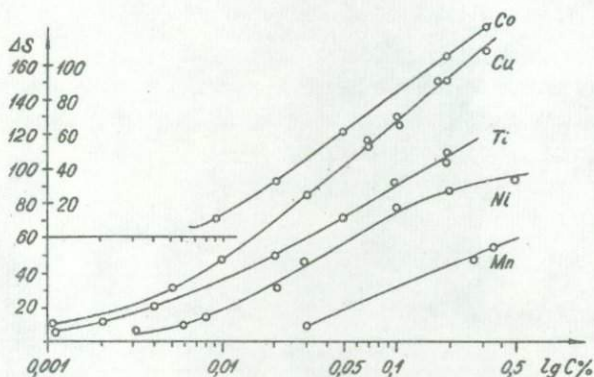


Рис. Градуировочный график для определения титана, никеля, кобальта, марганца и меди в магнетитах и пиритах

судить, что интервал количественной оценки, начиная с 0,01%, практически для всех определенных элементов приходится на область нормальных почернений. Сходимость повторных определений находится в пределах 10-15%.

Практически при строгом соблюдении условий анализа и при свежей лампе накачки, можно работать либо по методу твердого графика, либо по методу одного эталона.

Экспериментально нами было установлено, что при объеме испаренного лазерным лучом кратера (диаметр - 200 мкм, глубина - 100 мкм), при одной вспышке, последующий отбор вещества с того

же места (две, три и т.д. вспышек) для данных минералов уже нецелесообразно. С возрастанием почернения аналитических линий почти пропорционально возрастает фон спектра. Результаты проверки этого положения приведены в табл.2.

Таблица 2

Зависимость ΔS от массы испаренного лазером вещества (пирит)

Количество вспышек лазера на одно место	Диаметр и глубина кратера, мкм	Ni		Co		Mn(1)		Mn(2)	
		S _Л	S _Ф	S _Л	S _Ф	S _Л	S _Ф	S _Л	S _Ф
1	200x100	36	3	18	6	136	16	69	17
2	200x160	62	19	27	14	147	31	89	26
3	200x180	69	23	29	16	156	38	170	42

Фотометрировались аналитические линии, приведенные в табл.1 и фон возле них. Наблюдается незначительный прирост ΔS для всех аналитических линий при двух вспышках лазера. Три вспышки практически уже не усиливают полезный сигнал.

Таблица 3
Среднее содержание элементов-примесей в магнетитах и титаномагнетитах

Место взятия проб	Кол-во образцов	Элементы, %				
		Mn	Ni	Co	Ti	Cu
М-ние Тасжное, (Иж-ная Якутия)	56	0,005	<u>0,005-0,03</u> 0,01	<u>0,003-0,005</u> 0,004	<u>0,005-0,2</u> 0,05	<u>0,005-0,01</u> 0,01
М-ние Эрдэнэт, Цаган-Субурга, ДЭЛГЭХ (МНР)	41	не опр.	<u>0,001-0,01</u> 0,005	0,002	<u>0,02-0,2</u> 0,05	<u>0,01-0,04</u> 0,03
Тагарское месторождение (Среднее Приангарье)	6	0,005	0,001	<u>0,003-0,005</u> 0,004	не опр.	0,001

Разработанная методика позволила провести широкие минералогические и генетические исследования магнетитов и пиритов различных железорудных месторождений Сибири и Дальнего Востока. В течение года было проанализировано свыше 700 образцов.

Среднее содержание элементов-примесей (марганец, никель, кобальт, титан, медь) в магнетитах и титаномагнетитах для некоторых месторождений Дальнего Востока приведены в табл.3.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арнаутов Н.В., Киреев А.Д. Количественный анализ сульфидных минералов с помощью лазерного микроспектроанализатора ЛМА-1. - В кн.: Физико-химические методы анализа минералов. Новосибирск: Наука, 1977, с.6-10.

2. Арнаутов Н.В., Киреев А.Д. Исследование сульфидных минералов методом локального спектрального анализа. - В кн.: Материалы республиканского научного семинара по атомному спектральному анализу (тезисы докл.). - Минск: Изд-ние БелНТО, 1978, с.49-50.

3. Атомный спектральный анализ с применением лазеров. /Препринт № 144 ИФ АН БССР. - Минск: 1978. - 49 с.

4. Атаманова С.П. Об опыте использования установки ЛМА-1 для микроспектрального анализа некоторых минералов Кольского полуострова. - В кн.: Материалы республиканского научного семинара по атомному спектральному анализу. (Тезисы докл.). - Минск: Изд-ние БелНТО, 1978, с.48-49.

5. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. - М.: Недра, 1978. - 400 с.

6. Янковский А.А. Развитие методов лазерного спектрального анализа. - В кн.: Материалы республиканского научного семинара по атомному спектральному анализу. (Тезисы докл.). - Минск: Изд-ние БелНТО, 1978, с.3-5.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОСАДОЧНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ПОЧВАХ

Спектральный анализ осадочных пород и почв имеет свои специфические особенности. Методики, которые успешно используются для определения малых элементов в интрузивных горных породах, в ряде случаев не могут безоговорочно применяться для анализа почв и осадочных пород (глины, сланцы, алевриты) [1-3].

Для этих природных объектов характерны не только большие различия в химическом и минеральном составе, но и в физическом состоянии. Первые два фактора достаточно изучены. Предложен ряд способов их устранения или учета. Влияние же физического состояния анализируемых пород, как правило, учитывалось крайне редко. Известны лишь отдельные исследования, в которых отмечается, что различное содержание водорода в пробах сказывается на результатах определения ряда элементов [2].

В настоящей работе подробно исследуются вопросы влияния влажности и наличия органики в анализируемых образцах на чувствительность и правильность анализа. Исследования проводились на СО курского чернозема. Образец был тщательно перемешан и разделен на три части. Одна часть сохранялась в естественном состоянии, вторая просушена при 110°C и помещена в эксикатор, третья прокалена; причем одна половина третьей части прокалена при температуре муфеля 650°C, другая при 1100°C. Средняя величина влажности ($\pi=5$) при 110°C составляет 3%. Потери при прокаливании при 650°C составляют 5-6%, при 1100°C - 14%.

Подготовленные таким образом образцы набивались в кратер угольного электрода. На каждую спектрограмму экспонировалось по три спектра каждой пробы. Общее число спектрограмм - пять. Навески брались как по весу (10 мг), так и по объему. Изучалась кинетика испарения следующих элементов, присутствующих в пробе: никеля, ванадия, марганца, кобальта, меди, свинца, цинка и хрома. На рисунке показан характер испарения для меди и ванадия. Для других элементов кинетика испарения аналогична. Результаты количественной оценки влияния влаги на интегральную интенсивность аналитических линий приведены в табл. I. Данные приведены

Таблица I

Зависимость интенсивности линий от состояния пробы

Навеска. Состояние пробы	Аналитические линии, нм							
	Pb 283,3	Tl 295,6	Ni 305,1	Cu 301,5	V 318,5	Mn 293,3	Zn 334,5	Cd 327,4
10 мг. Сухая	0,28	0,38	0,49	0,53	0,73	0,70	0,83	0,87
—" Увлажненная	0,16	0,23	0,32	0,39	0,55	0,65	0,73	0,80
По объему кратера. Сухая	0,77	0,96	0,91	0,92	0,93	0,97	0,95	0,97
—" Увлажненная	0,67	0,90	0,84	0,85	0,89	0,92	0,93	0,95

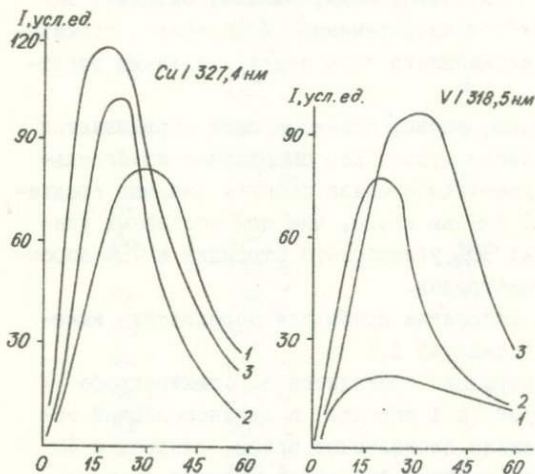


Рис. Зависимость интенсивности линий меди и ванадия от влажности пробы 1—увлажненная проба, 2—сухая, 3—прокаленная при 650°C

в относительных интенсивностях — I/I_n . Интенсивность линий для прокаленных образцов (I_n) принята за 1.

Проведенные эксперименты полностью подтвердили выводы С.В. Лончиха и Я.Д. Райхбаума [2]. Повышение влажности ведет к ослаблению интенсивности аналитических линий элементов практически при любых концентрациях. Важно отметить, что этот эффект для многих элементов значительно сглажен при взятии навески по объему кратера. Многократное взвешивание ($n=10$) взятых навесок путем плотной набивки кратера (3x3 мм) одной и той же пробой по-

казали следующие результаты: вес увлажненной пробы 20 ± 1 мг, сухой 14 ± 1 мг, прокаленной 10 ± 1 мг. Таким образом, за счет неравнозначного количества испаряемого вещества и происходит сглаживание эффекта влияния водорода. Это, в свою очередь, ведет к значительному искажению правильности результатов анализа при достаточно хорошей сходимости повторных определений.

В предлагаемой методике это положение учтено и исключено за счет предварительного прокаливания образцов.

Методика анализа. В осадочных породах количественно определяются 18 элементов, в почвах — 14 элементов. Анализ ведется по методу трех эталонов. Условия и ход анализа (за исключением бария и стронция) изложены в работе [3]. Весь комплекс элементов определяется из четырех отдельных навесок. Элементы: бериллий, ванадий, галлий, кобальт, марганец, медь, никель, скандий, титан и цирконий — определяются одновременно. Испарение и атомизация производится в дуге переменного тока между угольными электродами: сила тока 16 А.

Бор, германий, молибден, олово, свинец и цинк определяются методом просыпки — воздушного дутья. Бор определяют из отдельной навески, так как по условиям анализа пробы и эталоны предварительно буферизируются 1:1 смесью инго, чем для остальных указанных элементов, состава: 30% углекислого стронция и 70% порошка безборовых угольных электродов.

Потребное количество материала пробы для определения вышеуказанных 16 элементов составляет 1,2 г.

Определение бария и стронция проводится на спектрографе ДФС-8 с решеткой 600 штр/мм (в 1 порядке) в длинноволновой области спектра. Предварительно прокаленные пробы, эталоны и СО смешиваются 1:7 с буферной смесью: 50% окиси кремния (кварц), 20% хлористого натрия, 4% окиси галлия, остальное — угольный порошок. Окись галлия выполняет роль "носителя" [4].

Подготовленные таким образом образцы перемешиваются (перетираются) в ступке и помещаются в кратер угольного электрода следующих размеров: диаметр — 2 мм, высота — 3 мм, стенка — 1,2 мм. Испарение производится в дуге переменного тока (14 А). Время экспозиции — до полного выгорания пробы. В качестве внутреннего стандарта используется фон возле аналитических линий.

Градуировочные кривые для определения всех 18 элементов

строились по СО горных пород: граниты ГМ, СТ-IA, гранодиорит "Рыжик", габбро СГД-IA, трапп СТ-IA, диабаз ДИМ-1, базальт ВМ, миеаскит МИВ-1. Для проверки правильности градуировки использовались СО глинистого сланца ТВ и известняка КН.

Аналитические характеристики приведены в табл.2. Сходимость повторных определений указанных элементов для середины опреде-

Таблица 2

Аналитические характеристики метода

Элемент	Длина волны, нм	Предел обнаружения, г/т	Диапазон определяемых концентраций, г/т
B	249,77	3	3 - 500
	249,67	5	
Ba	455,4	1	3 - 1000
	493,4	3	5 - 3000
Be	234,86	0,5	2 - 100
Co	345,35	2	3 - 100
	308,86	50	50 - 3000
Cr	301,5	10	10 - 3000
Cu	327,4	0,5	1 - 100
	282,4	90	100 - 5000
Ga	294,3	3	5 - 1000
Ge	303,9	3	5 - 30
Mn	293,3	30	50 - 3000
Mo	317,0	0,6	0,8 - 30
Ni	305,1	3	3 - 30
Pb	283,3	1	3 - 300
	266,3	300	300 - 3000
Sc	326,9	3	3 - 100
Sn	283,9	1	2 - 300
Sr	460,7	1	1 - 300
	346,4	300	300 - 1000
V	318,54	5	5 - 300
	318,34	10	10 - 1000
Zn	334,50	20	30 - 300
	334,56	300	300 - 3000
Zr	327,3	10	20 - 1000

Таблица 3

Результаты
аттестационных анализов стандартных образцов почв, выполненных спектральным методом, %

Элементы	СП-1		СП-2		СП-3	
	ИГГГ ($n=12$)	Аттестац. характ-ка	ИГГГ ($n=12$)	Аттестац. характ-ка	ИГГГ ($n=12$)	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	0,0089 ± 0,0025	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
Se	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	0,055 ± 0,005	0,054	0,028 ± 0,003	0,030

ляемого интервала находится в пределах $8 \pm 20\%$.

Правильность анализа оценивалась путем сопоставления результатов, полученных различными методами, а также по результатам аттестационных исследований СО. Оценку правильности методики можно видеть из табл.3, где приведены результаты шифрованных проб почв, выполненных нами при их межлабораторном контроле [5-7]. Аналогичные результаты были получены при аттестационном анализе СО алевролита СА-I и доломитизированного известняка СИ-I [3].

Методика успешно применяется в аналитической практике для выработки геохимических критериев поиска осадочных месторождений полезных ископаемых, а также при проведении детального биогеохимического районирования и картирования почв.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арнауты 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.

2. Лонцих С.В., Райхбаум Я.Д. Влияние водорода на интенсивность линий при спектральном анализе руд. - В кн.: Спектроскопия. Методы и применение. М.: Наука, 1964, с.17-20.

3. Арнауты Н.В. Прямые методы количественного спектрального анализа в геохимии. - В кн.: Физические методы анализа в геохимии. Новосибирск: 1978, с.4-23.

4. Симонова В.И., Арнауты Н.В. Некоторые вопросы выбора оптимальных условий определения бария и стронция в различных геологических материалах. - В кн.: Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск: Наука, 1975, с.147-149.

5. Свидетельство на стандартный образец СП-I (курский чернозем). - Иркутск: 1975, - 13 с.

6. Свидетельство на стандартный образец СП-2 (московская дерново-подзолистая почва). - Иркутск: 1975. - 12 с.

7. Свидетельство на стандартный образец СП-3 (прикаспийская светло-каштановая почва). - Иркутск: 1975. - 13 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ
МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Атомно-абсорбционная спектрометрия широко используется как простой аналитический метод в геохимических исследованиях. В настоящей работе рассматривается возможность определения свинца в геологических материалах (породах, рудах, минералах, природных водах и конденсатах) по одной схеме анализа.

В основе метода лежит кислотная обработка проб с целью перевода свинца в раствор в единой для всех образцов форме соединения, затем получение поглощающего слоя и измерение атомной абсорбции. Кислотная обработка проб проводилась по 2-м схемам.

Схема 1. Навеска 500-1000 мг исследуемого образца, измельченного до 200 меш, помещается в стеклоглеродный стаканчик, смачивается дистиллированной водой и обрабатывается концентрированными кислотами: 5-10 мл HF и 3-6 мл HClO_4 при слабом нагреве до полного испарения кислот. Обработка кислотами проводится дважды. Затем добавляется 5-10 мл концентрированной HClO_4 . При слабом нагреве кислота испаряется полностью.

Схема 2. Проба (500-1000 мг) помещается в стеклоглеродный стаканчик, смачивается дистиллированной водой и обрабатывается концентрированными кислотами: 7-15 мл HF и 3-6 мл H_2SO_4 при слабом нагреве до испарения двух третей раствора. После этого добавляется 5-10 мл свежеприготовленной "царской водки" (1 часть HNO_3 + 3 части HCl). Кислоты испаряются почти полностью. Обработка "царской водкой" проводится дважды. Затем соли прокальваются на горячей плитке до удаления белых паров.

Сухой осадок солей, полученных при обработке пробы по схеме 1 или схеме 2, растворяется в 10 мл HCl (1:1). Кислота упаривается до влажных солей при слабом нагреве. Окончательно проба растворяется в 25 мл 5% HCl при нагревании. Объем раствора доводится до 50 мл дистиллированной водой. Осадок отстаивается 4-5 ч и раствор поступает на анализ без отделения осадка.

Атомизация растворов проводилась в пламени и внутри графитовой трубки атомизатора $\text{HGA} - 74$. Измерения абсорбции - на атомно-абсорбционных спектрофотометрах "Perkin Elmer" с дей-

териевым корректором фона и ААS-I без корректора фона.

Исследования показали, что при распылении раствора в пламя изменения концентрации в растворе одного элемента из группы породообразующих: Fe, Al, Ca, Mg, Na, K в пределах от 0 до 5 г/л не влияют на величину и воспроизводимость абсорбции свинца при приготовлении раствора по схеме 1 и 2. Однако величина и воспроизводимость аналитического сигнала (АС) зависят от общей солености раствора. При увеличении концентрации солей более 10 г/л для воздушно-ацетиленового пламени и более 15 г/л для пламени смеси: ацетилен+закись азота - величина АС уменьшается, а коэффициент вариации абсорбции растет. Это связано с неполным испарением сухих остатков капель аэрозоля в пламени. В табл. I приведены стандартные условия для атомно-абсорбционного определения свинца в пламени.

Для решения многих геохимических задач чувствительность определения свинца с атомизацией в пламени недостаточна, так как концентрация свинца в рабочих растворах проб, полученных по схеме 1 и 2, составляет доли мкг/мл. Поэтому атомизацию необходимо проводить в закрытом объеме, типа кюветы или печи Львова.

Небольшой объем раствора (порядка 0,02-0,05 мл) испаряется внутри графитовой трубки, которая нагревается электрическим током. Процессы превращения пробы внутри трубки проходят медленнее, чем в пламени, время жизни атомов в поглощающем слое значительно больше и поэтому граница обнаружения элемента значительно ниже, чем в пламени.

Запись пиков абсорбции свинца (линия 283,3 нм) показала, что форма пиков в значительной степени зависит от состава анализируемых растворов. Во-первых, наблюдаются многовершинные импульсы; во-вторых, при испарении некоторых природных вод и растворов проб, полученных по схеме 2, появляется сильное неселективное поглощение в области измерения, которое не компенсирует дейтериевый корректор фона (табл. 2).

Многовершинные импульсы обусловлены неизотермичностью графитовой трубки в процессе измерений. Если пробу испарять с "платформы Львова" [1], которая помещается в графитовую трубку, то неизотермичность трубки в значительной степени исключается. Платформа касается трубки в нескольких точках и нагревается в основном за счет радиационного излучения стенок трубки. Следовательно, испарение пробы с платформ начинается позднее, чем

Таблица I

Стандартные условия определения свинца

Линия	283, 3 нм		
Источники света	Лампа с полым катодом		
Спектрофотометр	"Perkin-Elmer", модель 503 с дейтериевым корректором фона		AAS-1 без коррекции фона
Пламя	ацетилен+ воздух	ацетилен+ закись азота	ацетилен+ воздух
Горелка	однощелевая длина 100 мм длина 50 мм		трехщелевая длина 50 мм
Чувствительность, мкг/мл на 1% абсорбции	0,3	0,6	0,4
Коэффициент вариации, %			
1. На уровне границы обнаружения	20,0	18,6	22,0
2. На уровне 2 мкг/мл	4,8	5,0	6,3
3. На уровне 5 мкг/мл	2,5	2,7	3,0
Предел линейности градуировочного графика: абсорбция АС, усл.ед. - С, мкг/мл	20	20	20

со стенки, происходит за более короткий отрезок времени. Атомный пар появляется в более нагретой трубке, температурные условия которой близки к стационарным.

Результаты соответствующих экспериментов в работах [1,3] и в табл.2 показывают, что импульсы абсорбции сдвигаются во времени от момента начала атомизации, имеют одновершинную форму; высота пика увеличивается по сравнению с пиками при испарении проб со стенки. Влияние хлоридов, входящих в состав матрицы, уменьшается. Однако при этих же условиях не устраняются влияния со стороны сульфатных, фосфатных и хлоридных матриц, если концентрация хлоридов более 2 г/л. Для растворов геологических проб, полученных по схеме 2, и многих природных вод неселективные помехи настолько велики, что дейтериевый корректор фона не компенсирует их и измерения абсорбции свинца невозможны.

Известные из литературы [2,4,5,6] методы устранения помех сводятся к предварительному удалению хлора из основы, либо осно-

Таблица 2

Влияние состава раствора на абсорбцию свинца

Влияющий элемент	Концентрация влияющего элемента, мг/мл	Испарение	Испарение с подложки		
		со стенки	растворы без добавок	растворы с добавками	
			растворы без добавок	растворы с добавками	
				NH_4NO_3	LiNO_3
Na	0	h_0	$h_1=1,3h_0$	$h_2 > h_1$	$h_3 > h_1$
	200	$0,9h_0$	h_1	h_2	h_3
	1000	$0,5h_0$ np	$0,7h_1$	h_2	h_3
	2000	$0,2h_0$ np	$0,4h_1$ np	h_2	h_3
Mg	0	h_0	$h_1=1,25h_0$	$h_2 > h_1$	$h_3 > h_1$
	500	$0,1h_0$	$0,5h_1$	h_2	h_3
	1000	np	$0,1h_1$	h_2	h_3
	2000	np'	np'	h_2	h_3
Ca	0	h_0	$h_1=1,29h_0$	$h_2 > h_1$	$h_3 > h_1$
	400	$0,5h_0$ b	$0,9h_1$	h_2	h_3
	1000	$0,1h_0$ b	$0,8h_1$	h_2	h_3
	2000	np'	$0,7h_1$ np	h_2	h_3
Al	0	h_0	$h_1=1,27h_0$	$h_2 > h_1$	$h_3 > h_1$
	400	$0,5h_0$	$0,9h_1$	h_2	h_3
	1000	$0,2h_0$ b	$0,8h_1$	h_2	h_3
	2000	np'	$0,6h_1$ np	h_2	h_3
Раствор пробы гранита	Схема 1	h_0	$h_1=1,33h_0$	$h_2 > h_1$	$h_3 > h_1$
	схема 2	np'	np'	h_2	h_3
Вода из нефтяной скважины, разбавленная 1:5		np'	np'	h_2	h_3

Примечания: анализируемый объем 20 мкл. Концентрация свинца 0,05 мкг/мл. Среднее время запаздывания при испарении с подложки 1,5 с; h - высота пика абсорбции свинца 283,3 нм; np - неселективное поглощение в начале цикла атомизации; np'-неселективное поглощение, которое не компенсирует дейтериевый корректор; b - пик абсорбции имеет две вершины.

ваны на связывании хлора в более устойчивую молекулу по сравнению с монохлоридом свинца. Для этого применяют добавку азотной кислоты, вытесняющей анион хлора в виде легколетучей HCl ; азотнокислого аммония, образующего легколетучий хлорид аммония, или добавку LiNO_3 , так как литий образует более термостойкий хлорид. Реактивы можно добавлять двумя способами. В одних случаях их вводят в рабочий раствор и аликвоту смеси отбирают на анализ. В других — рабочий раствор вводят в атомизатор, высушивают и затем на сухой остаток наносят раствор с добавкой. Последний прием менее трудоемкий, но при этом, видимо, не обеспечивается полная обработка сухого остатка, так как высота пика абсорбции плохо воспроизводится. Поэтому во всех опытах добавки предварительно вводили в рабочие растворы и полученные смеси испаряли с плоской графитовой подложки, которая была вставлена в графитовую трубку печи ИСА-74.

Из данных табл.2 видно, что в присутствии HNO_3 , NH_4NO_3 и LiNO_3 устраняется влияние хлоридов Mg , Na , Ca , Al , Fe , если концентрация мешающего элемента в растворе не превышает 2 г/л, и уменьшается неселективное поглощение при атомизации природных вод и растворов проб, полученных по схеме 2.

Высота пика абсорбции свинца больше с добавками HNO_3 и NH_4NO_3 вследствие присутствия свинца в азотной кислоте. Значительный "холостой" сигнал увеличивает погрешности анализа. Кроме того, кислотная добавка быстро разрушает трубку.

Добавление избыточного количества лития приводит к накоплению солей на внутренней и внешней поверхности трубки. Поэтому в программу нагрева была включена стадия обжига при максимальной температуре.

На основании результатов проведенных исследований выбраны стандартные условия анализа свинца в геологических образцах на уровне $10^{-4}\%$ Pb (табл.3). Правильность анализа по предложенной методике характеризуют данные табл.4.

Сильносоленые воды и конденсаты, когда концентрация растворенного вещества более 10 г/л, необходимо разбавлять бидистиллированной водой. Концентрация свинца в разбавленных водах часто становится меньше предела обнаружения. Следовательно, необходимо концентрировать и отделять свинец от матрицы сильносоленых растворов.

Таблица 3

Условия анализа

Линия	283,3 нм	
Источники света	Лампы с полым катодом	
Спектрофотометр	"Perkin Elmer", модель 503 с дейтериевым корректором фона	
Атомизатор	Печь HGA -74 с графитовой платформой	
Программа нагрева трубки атомизатора	Сушка 100°C - 10 с, 120°C - 7 с Оволение при переменной температуре "Rate" - 9 до 610°C Атомизация 2000°C - 8 с Обжиг 2600°C - 10 с	
Химическая подготовка рабочего раствора	Твердые образцы растворяются по схеме I, в растворы добавляется LiNO_3 (1 г/л). Природные воды и конденсаты разбавляются 1:5 или 1:10 раствором LiNO_3 (1 г/л)	
Анализируемый объем	20 мкл	50 мкл
Предел обнаружения в рабочем растворе	0,02 мкг/мл	0,01 мкг/мл
Предел обнаружения в твердых образцах при растворении 1 г в 50 мл	0,0001%	0,00005%
Коэффициент вариации	8,9%	8,7%

Таблица 4
Сравнение результатов анализа со стандартными значениями, %

Стандартный образец	Рекоменд. величина	Погрешность аттестации	Средний результат анализа из $n=10$	Коэффициент вариации
СТ-1А-альбитизированный гранит	0,023	0,002	0,0245	6,7
СТ-1А - трапп	0,0006	0,0002	0,0005	17,0
СТД-1А-габбро-эссекситовое	0,0018	0,0002	0,00165	8,9

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Львов Б.В., Пелиева Л.А., Шарнопольский А.И. Уменьшение влияния основы при атомно-абсорбционном анализе растворов в трубчатых печах путем испарения проб с графитовой подложки. - Журн. приклад. спектроскопии, 1977, т.27, вып.3, с.395-399.

2. Львов Б.В., Пелиева Л.А., Шарнопольский А.И. Уменьшение депрессирующего влияния хлоридов при атомно-абсорбционном анализе с графитовыми печами путем добавки к пробам избытка лития. - Журн. приклад. спектроскопии, 1978; т.28, вып.1, с.19-22.

3. Slavín W. and Manning D. Reduction of Matrix Interferences for Lead Determination with the L'vov Platform and the Graphite Furnace. - Anal. Chemic., 1979, v.51, N 2, p.261-265.

4. Frech W., Gedergrén A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption of procedures. - Anal. Chim. acta., 1977, v.88, N 1, p.57-67.

5. Andersson Arne. Interferences from sulfur in determination of lead with the draphite furnace. - Atom. Absorpt. Newsletter, 1976, v.15, N 3, p.71-72.

6. Ediger Richard D. Atomic absorption analysis with the graphte furnace using matrix modification. - Atom.Absorpt. Newsletter, 1975, v. 14, N 5, p.127-130.

В.И.Симонова, Я.Д.Райхбаум, А.С.Черевко

О СПЕКТРАХ ИЗЛУЧЕНИЯ ПЛАЗМЫ, ЗАПОЛНЕННОЙ АЭРОЗОЛЕМ

При непрерывном введении в разряд аэрозолей из капель растворов или из твердых частиц плазма становится запыленной. Спектры излучения и поглощения такой плазмы имеют особенности, которые обусловлены тем, что источником паров служит частица, испаряющаяся в плазме.

Если исследуемый элемент содержится в отдельных частицах аэрозоля, то в плазме наблюдаются флуктуации плотности паров этого элемента, а общее давление паров ρ складывается из давлений

P_1 , создаваемых отдельными частицами:

$$P = \sum_{i=1}^{N_4} P_i = N_4 P_1, \quad (1)$$

где N_4 - число частиц, находящихся в плазме; P_1 - среднее давление паров от одной частицы. Интенсивность линий в спектре излучения (поглощения) определяется парциальным давлением паров элемента в плазме. Поэтому интегральную интенсивность линии I можно представить как суммарное излучение атомов или ионов, соответствующих отдельным частицам (I_q);

$$I = \sum_{i=1}^{N_4} (I_q)_i = \bar{I}_q N_4, \quad (2)$$

где \bar{I}_q - средний сигнал от частицы.

Опыты показали, что при непрерывном введении аэрозолей в плазму (пламя) интенсивность линий спектра излучения сначала быстро растет и затем устанавливается на стационарном уровне I . Градуировочные кривые зависимости величины I от средней концентрации элемента в аэрозоле хорошо аппроксимируются формулой

$$I = a c^b. \quad (3)$$

Параметры a и b в этой формуле меняются в широких пределах в зависимости от свойств проб и условий анализа.

Экспериментальные исследования [4,5,7] при вдувании порошков в разряд дуги и плазменную струю показали, что характер изменения параметров a и b различен. При уменьшении размеров частиц, из которых испаряется элемент, от 0,140 мм до 0,002 мм параметры растут ($\lg a$ от 1,50 до 3,50; b от 0,90 до 1,45). С увеличением скорости газового потока, стабилизирующего разряд горизонтальной дуги переменного тока, и с уменьшением силы тока через разряд параметр a уменьшается примерно в 10 раз, а параметр b растет от 0,95 до 1,40. Для разных линий одного элемента параметры имеют различные значения. С увеличением потенциала возбуждения линии уменьшается параметр b . Подобный факт связи параметра b с потенциалом возбуждения линии описан в работе Э.Я.Огневой [2]. Для ионных линий величина параметра b больше, чем для атомных.

Согласно (1,2), нелинейность связи (3) может быть обусловлена особенностью излучения запыленной плазмы или особенностью формирования сигнала от частицы - $(I_q)_i$ в запыленной плазме.

В данной работе описываются исследования излучения запыленной плазмы применительно к условиям и задачам эмиссионного

спектрального анализа геологических образцов. В плазму дугового разряда и плазменную струю вдувались смеси частиц минералов (барит, целестин, турмалин, берилл, свинцовое стекло) с угольным порошком и смесью угольного порошка с 25% хлористого калия. После дробления порошки минералов разделялись на фракции по крупности ситами и седиментацией. Размеры зерен в каждой фракции определялись измерительным микроскопом. Результаты измерений обрабатывались статистическими методами. Для каждой фракции находилось среднее значение диаметра частиц и его дисперсность. От каждой фракции отбирали навески, которые смешивали с основой, имевшей крупность меньшую, чем 100 мкм. Число частиц минерала в смеси рассчитывалось по среднему значению их массы, а концентрация элемента в смеси находилась по формуле:

$$C = 4 \pi \rho \bar{d}^3 N_{\bar{d}} / 6 M, \quad (4)$$

где ρ - плотность частиц; C - концентрация элемента в них; \bar{d} - средний диаметр частиц; $N_{\bar{d}}$ - число частиц, содержащихся в навеске M . Одна и та же средняя концентрация элемента в порошке (0,001%) обеспечивалась либо единичным включением крупных частиц, либо множеством (до $n \cdot 10^6$) мелких частиц, содержащих элемент.

Распределение атомов и ионов в плазменной струе. Генератором плазменной струи служил дуговой плазматрон с нерасходуемыми электродами [1]. Анализируемый порошок, содержащий минерал той или иной крупности, подавался во внешнюю часть плазменной струи под давлением инертного газа с помощью специального приспособления [6]. Уменьшенное изображение плазменной струи проецировалось на щель спектрографа ИСП-30 с помощью конденсора так, чтобы фиксировалось излучение вдоль оси всей струи плазмы. При фотометрировании спектральная линия делилась по высоте на 30 частей. Воспроизводимость интенсивности в каждой части спектральной линии характеризовалась коэффициентом вариации 3-5%. Для учета градиента температуры и степени ионизации плазменной струи одновременно с интенсивностью линий исследуемых элементов измерялась температура плазмы и степень ионизации элемента методом, описанным И.Г.Иделевичем, А.С.Черевко [8]. Затем, согласно выражению для интегральной интенсивности спектральной линии, подсчитывалась концентрация атомов исследуемого элемента

вдоль оси плазменной струи.

Проведенные исследования показали, что распределение интенсивности спектра по всей длине плазменной струи зависит от состава и размеров частиц минерала, состава основы, плотности потока азороля.

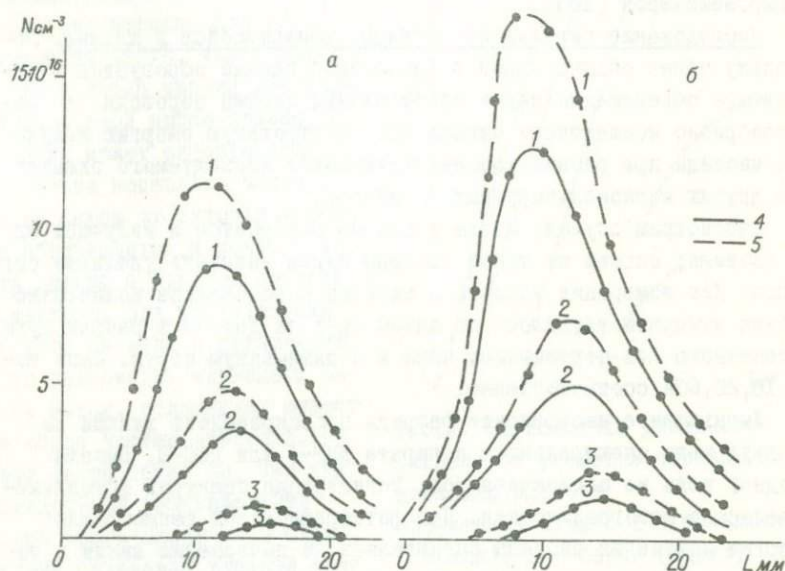


Рис. I. Осевое распределение концентрации атомов бериллия (а) и бария (б) для частиц размерами 0,01 мм (1), 0,04 мм (2) и 0,100 мм (3). Основа: 4 - угольный порошок, 5 - смесь угольного порошка с хлористым калием

Из рис. I видно, что концентрация атомов и область плазмы, заполненная ими, увеличивается по мере уменьшения размеров частиц минералов и при добавлении в основу легкоконизируемого элемента. В присутствии калия растет концентрация атомов бария в большей степени, чем атомов бора и бериллия. Кривая распределения атомов вдоль плазменной струи имеет асимметричный вид. Максимум концентрации сдвигается к месту ввода азороля в плаз-

менную струю тем ближе, чем мельче частицы минерала и чем быстрее испаряется элемент.

Интересно отметить, что интенсивность ионных линий элементов примесей при добавлении калия в основу также увеличивается. Интенсивность ионных линий бария растет в большей степени, чем ионных линий бериллия. Аналогичный эффект роста интенсивности ионных линий бария при введении калия в плазменную струю описан Н.Ширрмейстером [10] .

Исследование сигнала от частицы, испаряющейся в плазме. Поскольку общее облако паров в запыленной плазме образуется в результате объединения паров от отдельных частиц аэрозоля, то целесообразно исследовать сигнал или спектральную энергию излучения частицы при разной концентрации паров исследуемого элемента или других легкоионизируемых элементов.

Рассмотрим случай, когда в плазме испаряется и излучает одна частица; сигнал от такой частицы будем называть удельным сигналом. Для измерения удельного сигнала определенное количество частиц минерала вдувалось по одной друг за другом в разряд дуги постоянного или переменного тока и в плазменную струю. Сила тока 10, 20, 60А соответственно.

Уменьшенное изображение разряда проецировалось линзой на входную щель спектрального аппарата ЗМР-3 или ДФС-8. Высота входной щели не ограничивалась. Регистрация спектров фотоэлектрическая и фотографическая. При фотографической регистрации энергия излучения частицы оценивалась по почернению линии в таком участке по высоте, в котором соотношение почернений линии и фона было максимальным. При фотоэлектрической регистрации удельный сигнал оценивался по площади импульса на осциллограмме. Площади импульсов измерялись на многофункциональном анализаторе кривых. Воспроизводимость величины удельного сигнала характеризовалась коэффициентом вариации 15-20%.

Результаты измерения удельного сигнала показали, что величина его зависит от количества элемента в частице, от времени нахождения ее в плазме, летучести элемента, от температуры и других характеристик плазмы. На рис.2 приведены кривые зависимости величины удельного сигнала от размеров частиц. Энергия излучения частиц малого размера ($d \leq 0,01$ мм), степень испарения которых близка к единице [7] , пропорциональна массе элемен-

та в них. При неполном испарении рост удельного сигнала отстает от роста массы элемента в частице, для крупных частиц величина $I_{\text{ч}}$ стабилизируется на постоянном уровне. Удельный сигнал от одинаковых частиц значительно больше в плазменной струе, чем в дуге.

Если число частиц минерала в исследуемой пробе велико, то в плазме может одновременно находиться несколько частиц. Облака паров от отдельных частиц объединяются, и можно говорить только о среднем сигнале от частицы. Для исследования среднего сигнала в плазменную струю равномерно вдувалась навеска смеси, содержащая известное число частиц минерала. Условия опыта такие же, как при исследовании распределения атомов вдоль плазменной струи. Система освещения входной щели трехлинзовая, с помощью промежуточной диафрагмы вырезался по высоте тот участок струи, в котором соотношение интенсивности линии и фона было максимальным. Регистрация спектров фотографическая. Почернение линий на пластинке позволяло определить суммарный сигнал — интегральную интенсивность от всех частиц в используемой навеске. Средний сигнал от одной частицы рассчитывался по уравнению (2). Воспроизводимость величины $\bar{I}_{\text{ч}}$ характеризовалась коэффициентом вариации 16%.

Найденные по уравнению (2) экспериментальные значения среднего сигнала от одной частицы в запыленной плазме значительно отли-

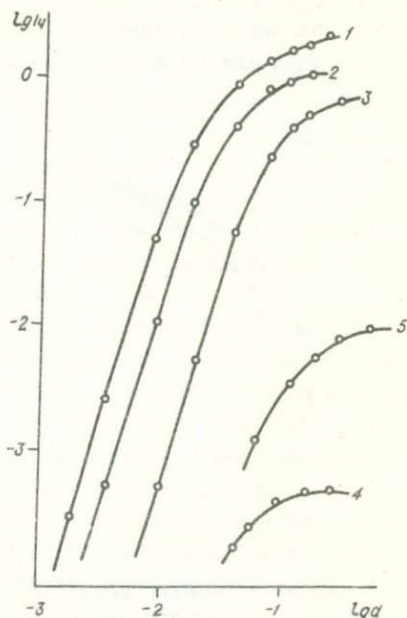


Рис.2. Зависимость удельного сигнала от размеров частиц, содержащих элемент

Плазменная струя: 1 — бериллий (берилл), 2 — барий (барит), 3 — бор (турмалин). Вертикальная дуга постоянного тока: 4 — свинец (шарики свинцового стекла). Горизонтальная дуга переменного тока: 5 — барий (барит)

чаются от значений удельного сигнала.

Из хода кривых на рис.3 видно, что для мелких частиц, кото-

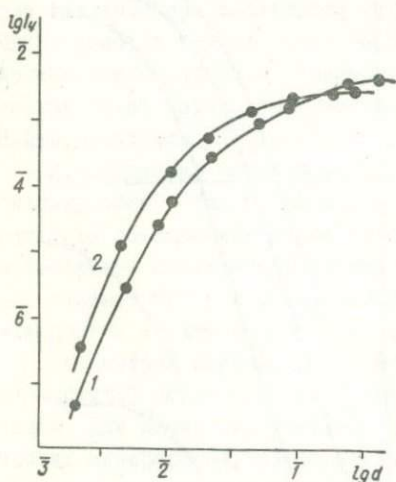


Рис.3. Зависимость величины среднего (2) и удельного (1) сигнала от размеров частиц берилла 1 - $N_u = 1$; 2 - $N_u = 1000$

рые полностью испаряются в плазме, величина удельного сигнала растет пропорционально массе элемента в частице, а величина и скорость роста среднего сигнала больше удельного. Следовательно, в запыленной плазме рост среднего сигнала от частицы опережает рост количества элемента в частице. Увеличение среднего сигнала, по сравнению с удельным, наблюдалось для всех исследуемых элементов. Разница между средним и удельным сигналом для бария больше, чем для бора и бериллия. Для всех элементов разница между средним и удельным сигналом больше для ионных линий, чем для атомных.

При добавлении калия в аэрозоль разница между средним и удельным сигналом как для атомных, так и для ионных линий увеличивается в большей степени для бария, чем для бора и бериллия.

Обсуждение результатов. Полученные результаты показывают, что аэрозоль и плазма проявляют себя как взаимосвязанная система, особенности излучения которой определяются не только свойствами аэрозоля или плазмы, но и степенью насыщения плазмы парами исследуемого элемента, потенциал которого меньше потенциала ионизации основного плазмообразующего газа.

Известно [8, 10], что температурное поле плазменной струи не зависит от химического состава аэрозоля. Насыщенность плазмы парами легкоионизируемого элемента приводит к значительному росту электронного давления. Но поскольку в наших экспериментах и в опытах, описанных Н.Ширмейстером [10], имел место рост концентрации на оси плазменной струи не только атомов, но и ионов, то наблюдаемые эффекты (рост интенсивности атомных и ионных линий, появление значений ν больше единицы, рост среднего сигнала от

частицы по сравнению с удельным) нельзя объяснить только изменением электронного давления.

Накопление атомов и ионов элемента-примеси в центре разряда наблюдается не только при появлении в плазме другого легкоионизируемого элемента, но и в связи с ростом концентрации самого элемента-примеси. Так, в работе А.Эберхагена [9] показано, что радиальное распределение атомов и ионов стронция в дуге зависит от содержания стронция в пробе. По мере увеличения концентрации стронция количество атомов и ионов стронция в центре разряда растет быстрее, чем в пробе.

Автор [9] полагал, что накопление стронция обусловлено изменением внешнего аксиального поля между электродами вследствие роста концентрации стронция в пробе и в разряде. В плазменной струе аксиальное электрическое поле отсутствует. Поэтому рост концентрации атомов и ионов на оси плазменной струи можно связать только с изменением внутреннего радиального поля.

В работах [3, 10] показано, что напряженность внутреннего радиального поля E , возникающего вследствие амбиполярной диффузии, зависит от потенциала ионизации элемента-примеси V_i .

$$E = -V_i \frac{1}{T} \frac{dT}{dr}, \quad (4)$$

где T — температура плазмы; r — расстояние от оси плазмы. Напряженность радиального поля по абсолютной величине падает с уменьшением потенциала ионизации вследствие введения в плазму элемента, потенциал ионизации которого меньше потенциала ионизации плазмообразующего газа. В связи с ослаблением поля замедляются процессы переноса в радиальном направлении. Из-за повышения электронной плотности скорость диффузии ионов снижается в большей степени, чем атомов. Поэтому концентрация ионов на оси плазменной струи растет быстрее, чем концентрация атомов; концентрация легкоионизируемых атомов растет быстрее, чем концентрация атомов с большим потенциалом ионизации. Вследствие этого интенсивность линий (особенно ионных) может опережать рост концентрации элемента в пробе. Так можно объяснить все наблюдаемые эффекты: появление значений параметра β больше единицы; более высокие значения параметра β для ионных линий; более значительную разницу между средним и удельным сигналом для ионных линий по сравнению с атомными для всех элементов, а так-

же более значительную величину эффекта для бария по сравнению с бериллием. Авторы работы [11] рассматривают изменение условий радиального переноса атомов как одну из причин появления значений параметра $b > 1$ при спектральном анализе растворов, распыляемых в плазменную струю ВЧ-плазматрона.

Очевидно, что подобные изменения внутреннего радиального поля играют значительную роль и в дуговом разряде. Перераспределение атомов стронция в дуговом разряде, которое описано в [9], явно обеспечивалось не только аксиальным внешним полем, но и радиальным внутренним полем.

Остается неясной связь параметра b с потенциалом возбуждения линий. Для уточнения ее характера и выяснения причин необходимы дополнительные исследования.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Жеенбаев К., Урманбетов К., Энгельшт В.С. Исследование электрической дуги в аргоне. - Фрунзе: Илим, 1966. - 170 с.
2. Огнева Э.Я. Исследование правильности эмиссионного спектрального анализа элементов примесей в горных породах. Автореф. канд.дис. - Иркутск: 1974. - 25 с.
3. Райхбаум Я.Д., Малых В.Д. О возможной причине действия "носителя" при спектральном анализе. - Оптика и спектроскопия, 1961, т.10, № 4, с.524-530.
4. Симонова В.И., Дроков В.Г., Райхбаум Я.Д., Крестьянинов А.Г. О градуировочных графиках при сцинтилляционном способе спектрального анализа. - В кн.: Ежегодник (1972) Сибирского института геохимии. Иркутск: 1973, с.461-465.
5. Симонова В.И., Райхбаум Я.Д., Дроков В.Г. К теории спектрального анализа аэрозолей, вдуваемых в плазму. - Журн.приклад. спектроскопии, 1974, т.21, № 5, с.787-794.
6. Урманбетов К. Повышение чувствительности анализа порошков в струе плазмы. - В кн.: Применение плазматрона в спектроскопии. - Фрунзе: Илим, 1970, с.164-168.
7. Черевко А.С., Симонова В.И. О влиянии дисперсности проб на результаты спектрального анализа с вдуванием порошков в разряд плазматрона. - Журн. приклад. спектроскопии, 1973, т.19, № 2, с.348-351.

8. Юделевич И.Г., Черевко А.С. Зависимость температуры плазмы от химического состава проб при возбуждении спектров в плазмотроне. - Журн. приклад. спектроскопии, 1974, т.14, № 4, с.597-600.

9. Eberhagen A. Spectroscopic determination of Sr in carbonate rocks. - Z.Phys., 1955, N 143, p. 312-317.

10. Schirrmelster H. Uber den Partnerneffekt den Leicht ionisierbare Elemente in atomspektroskopischen Lichtquellen verursachen. - Spectrochim. acta, 1968. B. 23, N 11, p. 709-724; 1969, B 24, N 1, p.1-12.

11. Boumans P. and Galan L. Theoretical calculation of the transport of metal vapors through the discharge column. - Anal. Chem., 1966, v. 38, p.674-681.

В.М.Гавшин

ВОЗНИКНОВЕНИЕ АСИММЕТРИИ ПОГРЕШНОСТЕЙ ПРИ ВЫЧИСЛЕНИИ ОТНОШЕНИЙ МЕЖДУ СОДЕРЖАНИЯМИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Чем более проявляется сходство элементов по химическим свойствам, тем больше оснований ожидать, что их пути в осадочных, магматических и метаморфических процессах окажутся одинаковыми. Разделение близких элементов возможно лишь в специфической физико-химической среде, именно поэтому отношения их содержаний приобретают важное значение в качестве показателя геохимических условий эволюции литосферы и рудообразования. А.П.Виноградовым для хондритовых метеоритов и главных типов горных пород земной коры выведены оценки наиболее информативных отношений, которые можно рассматривать как фундаментальные геохимические показатели - Al/Ga , K/Rb , Ca/Sr , Ni/Co , Nb/Ta , Mo/W , Zn/Cd , Rb/Tl , Th/U [2].

К этому перечню можно добавить отношения содержаний As и Sb , Zr и Hf , Ag и Au , а также некоторые другие показатели, необходимость вычисления которых возникает в связи с теми или иными конкретными задачами геохимических исследований и прогноза оруденения.

Естественно, качество оценки отношения между химическими элементами в первую очередь зависит от качества исходных аналитических данных и от способов их статистической обработки. Конечная процедура — вычисление отношения — настолько проста и очевидна, что обычно не вызывает у исследователей опасения допустить ошибку. Между тем, оказывается, именно в этой простой арифметической операции заложена возможность существенно исказить реальное соотношение между элементами, поскольку обычно упускается из вида, что величина отношения находится со знаменателем не в линейной зависимости, а в гиперболической. Откуда возникает ошибка, мы увидим на примере вычисления торий-уранового отношения.

В практике радиогеохимии чаще всего можно встретиться с вычислением торий-уранового отношения для геологических тел как частного от деления среднего содержания тория на среднее содержание урана. Однако практикуется и другой способ оценки этого показателя: вычисление среднего торий-уранового отношения из ряда значений, полученных для индивидуальных проб; этому способу отдают предпочтение, например Р.Б.Баратов и В.В.Могаровский [1]. Выбор одного из двух способов вычисления торий-уранового отношения в каждом случае, по-видимому, осуществляется произвольно, без какого-либо обоснования. Между тем в сопоставлении оценок, полученных разными способами, проявляются любопытные закономерности (см. рис.1):

1. Среднее отношение всегда выше, чем отношение средних.

2. При умеренных значениях коэффициента вариации ($K < 50\%$) два способа оценки торий-уранового отношения дают близкие результаты. Заметим, что в этих случаях чаще всего эмпирически установленные распределения тория, урана, а также отношений между ними, не противоречат нормальному или логнормальному закону и, следовательно, качество статистических оценок достаточно надежно аргументировано.

3. По мере возрастания коэффициента вариации, среднее отношение все более превышает отношение средних.

Чтобы выяснить причину закономерного расхождения между оценками, полученными разными способами, рассмотрим уравнение гиперболы $y = \frac{a}{x}$, при постоянном значении "а". Пусть "х" —

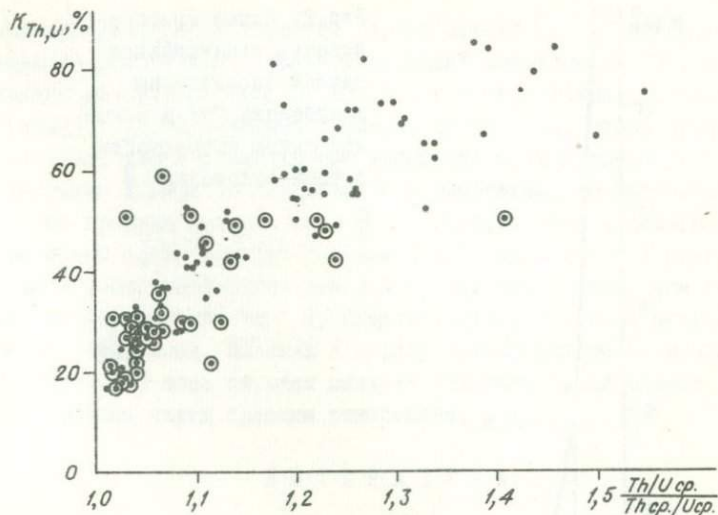


Рис.1. Превышение среднего торий-уранового отношения над отношением средних в зависимости от коэффициента вариации "К" (для выборок объемом не менее 15 проб). Кружками отмечены случаи, в которых распределение торий-уранового отношения не отличается от нормального

содержание химического элемента в г/т, определенное при условии нормально распределенных аналитических данных, с утроенным среднеквадратичным отклонением $\pm 50\%$. Как показывает график (рис.2), при заданных условиях погрешность оценки отношения $\frac{Th}{U}$, по мере возрастания его значения, становится все более асимметричной. Так, при $\frac{a}{x} = 4$, за счет симметричной погрешности единичного определения "x", равновероятно понизить отношение на 32% и завысить его на 92%, причем асимметрия погрешностей становится еще более резкой с возрастанием аналитической ошибки. Как видим, исключительно вследствие свойств гиперболы симметричная ошибка анализа трансформируется в асимметричную погрешность оценки отношения $\frac{a}{x}$. Следовательно, вычисление средних отношений из значений, полученных для каждой пробы, неизбежно приводит к искажению реальных соотношений, причем всегда в сто-

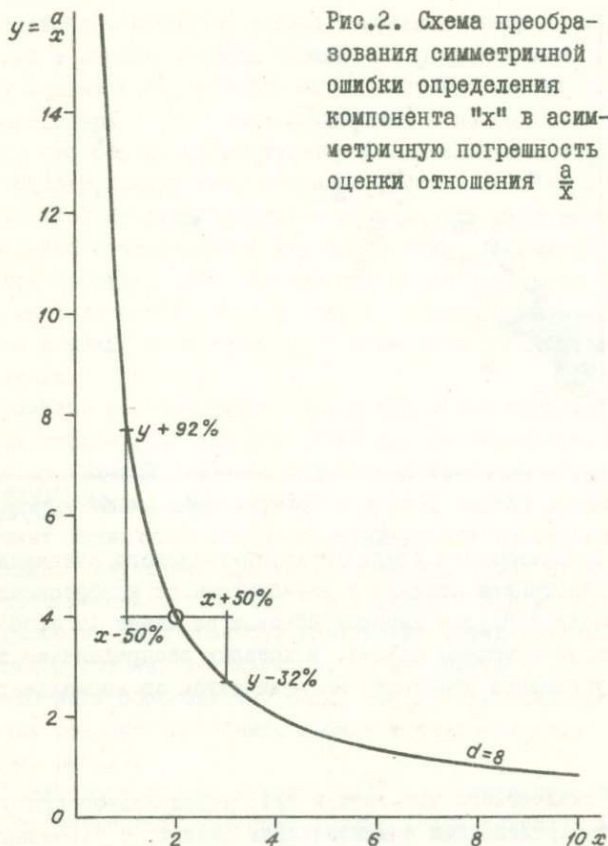


Рис.2. Схема преобразования симметричной ошибки определения компонента "x" в асимметричную погрешность оценки отношения $\frac{a}{x}$

рону завышения, для любой произвольно выбранной пары химических элементов.

Насколько могут исказиться результаты, если принять за правило вычисление средних отношений, можно проследить по опубликованным материалам. Так, оценки торий-уранового отношения для интрузивных пород Каракорума завышены на 22-49% [1]; для некоторых горизонтов кайнозойских отложений, распространенных в северной части штата Миссисипи - на 7-17% [6]; для интрузивных и эффузивных образований Северо-Восточного Прибалхашья - на 13-63%, а в одном случае даже более чем в два раза [3]. В "Спра-

вочнике физических констант горных пород" [4] торий-урановое отношение для "серых и зеленых сланцев" завышено на 17%, в чем нетрудно убедиться, если обратиться к первоисточнику аналитических данных [5]. Приведенных примеров достаточно, чтобы продемонстрировать, что с возможностью завышения оценок торий-уранового отношения нельзя не считаться при глобальных сопоставлениях.

Из графика функции $y = \frac{a}{x}$ следует, что асимметрия погрешностей слабо проявляется при $y < 1$, исчезает в вершине гиперболы и резко возрастает при $y > 3$; она тем больше, чем выше дисперсия определения "x" и, следовательно, особенно велика в области содержаний, близких к порогу чувствительности анализа. Очевидно, во всех случаях следует отдавать предпочтение отношению средних перед средним отношением.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Баратов Р.Б., Могоárovский В.В. Средние содержания урана и тория в магматических формациях Тянь-Шаня и Памира (Таджикистан). - Геохимия, 1978, № 8, с.1255-1258.

2. Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. - Геохимия, 1962, № 7, с.555-571.

3. Казмин В.Н. О распределении содержаний урана и тория в эффузивных и интрузивных образованиях Северо-Восточного Прибалхашья. - Геохимия, 1966, № 3, с.369-373.

4. Справочник физических констант горных пород. - М.: Мир, 1969. - 543 с.

5. Adams J.A.S., Weaver Ch.E. Thorium-to-uranium ratios as indicators of sedimentary processes: example of concept of geochemical facies. - Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1958, v. 42, N 4, p.387-430.

6. Ritchie J.C., Hawks P.H., McHenry J.R. Thorium, uranium, and potassium in Upper Cretaceous, Paleocene and Eocene sediments of Little Tallahatchie river watershed in Northern Mississippi. - Southeastern Geology, 1972, v. 14, N 4, p.221-229.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
Предисловие	3
Пономарчук В.А., Пархоменко В.С., Шипицын Ю.Г., Бобров В.А. Погрешности на этапе измерения и обработки спектров в инструментальном нейтронно-активационном анализе.	5
Пархоменко В.С. Анализ элементного состава стандарт- ных образцов геологических проб на основе высокоразреша- ющей полупроводниковой гамма-спектрометрии.	18
Бобров В.А., Шестель С.Т. Элементный состав стандарт- ных образцов океанических осадков на основе инструменталь- ного нейтронно-активационного анализа.	30
Шипицын Ю.Г., Пономарчук В.А., Пяллинг А.О., Сотни- ков В.И. Многокомпонентный инструментальный нейтронно- активационный и рентгенорадиометрический анализ сфена.	33
Пономарчук В.А., Цибульчик В.М. Некоторые вопросы методики определения тантала, гафния и циркония в гли- нистом материале продуктов выветривания инструментальным нейтронно-активационным методом.	47
Гильберт Э.Н., Трунова В.А., Анишина Л.Н., Василев- ская Т.Н. Нейтронно-активационное определение молибдена, вольфрама и рения в горных породах, рудах и минералах.	61
Вахтин Б.С., Иванов В.С., Каменский Ю.В., Кузнецов Г.А., Соломатова Е.П. Комплексование рентгенорадиомет- рического и нейтронно-активационного методов для анализа полиметаллических руд.	67
Шипицын Ю.Г. Влияние мешающего тормозного излучения при анализе сырых нефтей на микроэлементы.	78
Вахтин Б.С., Иванов В.С., Каменский Ю.В., Кузнецов Г.А. Применение полупроводниковых детекторов для рентге- норадиометрического и нейтронно-активационного анализа	82
Арнаутов Н.В., Киреев А.Д., Портнягин С.И. Микроспек- тральное количественное определение титана, никеля, кобаль- та, марганца и меди в магнетитах и пиритах.	93
Арнаутов Н.В., Алабина А.А. Количественное спектро- графическое определение малых элементов в осадочных гор- ных породах и почвах.	98

	Стр.
Симонова В.И., Смертина Л.Н. Определение свинца в геологических материалах методом атомно-абсорбционной спектрометрии.	104
Симонова В.И., Райхбаум Я.Д., Черевко А.С. О спектрах излучения плазмы, заполненной аэрозолем.	110
Гавшин В.М. Возникновение асимметрии погрешностей при вычислении отношений между содержаниями химических элементов.	119
Содержание	124

СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА В ГЕОХИМИИ
Сборник научных трудов

Редактор П.А.Иванов

Технический редактор Л.А. Жукова

Подписано к печати 24.IX.1980г. МН 06309.
Бумага 60x84/16. Печ.л. 7,75. Уч.-изд.л. 7,2.
Тираж 500. Заказ 380. Цена 1 руб.

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

Цена 1 руб.

3412