

УДК 543.07 543.064

Методика выполнения измерений при проведении рентгенофлуоресцентного анализа с использованием рентгеновской концентрирующей оптики (поликапилярные линзы)*

А.В. ДАРЬИН, Я.В. РАКШУН

В статье представлена методика выполнения измерений (МВИ) при определении породообразующих элементов и микроэлементного состава образцов горных пород методом рентгенофлуоресцентного микроанализа (в том числе в сканирующей моде) с использованием синхротронного излучения из накопителя ВЭПП–3 ИЯФ СО РАН (г. Новосибирск) на энергиях возбуждения от 14 до 24 кэВ. Представлены метрологические характеристики методики – пределы обнаружения, стандартные отклонения, пределы допускаемой относительной погрешности измерений. Методика аттестована Сибирским государственным ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательским институтом метрологии (ФГУП «СНИИМ»). Свидетельство об аттестации МВИ № 3-06.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, синхротронное излучение, микроэлементный состав, горные породы, методика выполнения измерений.

ВВЕДЕНИЕ

Федеральный Закон Российской Федерации № 102–ФЗ от 26 июня 2008 г. «Об обеспечении единства измерений» в части государственного регулирования в области обеспечения единства измерений требует проведения аттестации методик (методов) проведения измерений специально аккредитованными государственными структурами. Научно-исследовательские работы проводимые в течении ряда лет сотрудниками Института геологии и минералогии СО РАН и Института ядерной физики СО РАН по использованию синхротронного излучения из накопителя ВЭПП–3 для микроанализа элементного состава образцов горных пород с пространственным разрешением менее 100 мкм были доведены до формализованной методики выполнения измерений (МВИ), описывающей процедуру проведения анализа и определяющей метрологические характеристики метода. Далее приводится текст МВИ, аттестованной ФГУП «СНИИМ», с небольшими сокращениями. Список сокращений и основные понятия приведены в приложениях 1 и 2. Перечень использованных документов приведен в приложении 3.

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Настоящая методика устанавливает средства, процедуру выполнения и интерпретацию результатов измерений при определении элементного состава (набора и концентраций элементов) специально приготовленных (шлифов или спилов) образцов магматических, метаморфических, осадочно-метаморфических и осадочных горных пород методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного сканирующего микроанализа с пространственным разрешением 20-100 мкм с использованием в качестве рентгеновского источника монохроматизированного синхротронного излучения в диапазоне энергий 12-26 кэВ из накопителя ВЭПП–3 ИЯФ СО РАН и РКО на основе поликапилярных линз.

* Статья получена 10 апреля 2013 г.

К элементному составу горных пород, определяемому данным методом, относятся:

- породообразующие элементы P, S, анализируемые по К-сериям, концентрации которых составляют от 1 масс.% до 10 масс.%;
- породообразующие элементы K, Ca, Ti, Mn, Fe, анализируемые по К-сериям, концентрации которых составляют от 0.1 масс.% до 10 масс.%;
- микроэлементы V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, анализируемые по К-сериям в диапазоне концентраций от $n \cdot 10^{-1}$ масс.% до $n \cdot 10^{-5}$ масс.%;
- микроэлементы Pb, Th, U, анализируемые по L-сериям в диапазоне концентраций от $n \cdot 10^{-1}$ масс.% до $n \cdot 10^{-4}$ масс.%;

Основным итогом применения методики является определение значений содержаний вышеуказанных элементов в аналитических пробах образцов горных пород и их пространственное распределение по поверхности образца.

2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Пределы допускаемой относительной погрешности измерений для диапазонов концентраций, выделяемых согласно природной распространенности определяемых элементов, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Пределы допускаемой относительной погрешности измерений

Аналит	Диапазон концентраций, масс.%	Относительная погрешность, %	Аналит	Диапазон концентраций, масс.%	Относительная погрешность, %
P	1 – 10	10	Y	0.0001 – 0.001	30
S	1 – 10	10		0.001 – 0.01	15
K	0.1 – 10	10		0.01 – 0.1	5
Ca	0.1 – 10	10	Zr	0.0001 – 0.001	30
Ti	0.1 – 10	10		0.001 – 0.01	15
Mn	0.1 – 10	10		0.01 – 0.1	5
Fe	0.1 – 10	10	Nb	0.0001 – 0.001	30
V	0.001 – 0.01	30		0.001 – 0.01	15
	0.01 – 0.1	15	Mo	0.0001 – 0.001	30
Cr	0.001 – 0.01	30		0.001 – 0.01	15
	0.01 – 0.1	15	Ag	0.0001 – 0.001	30
Co	0.01 – 0.1	20	Cd	0.0001 – 0.001	30
Ni	0.001 – 0.01	30		0.001 – 0.01	15
	0.01 – 0.1	15	In	0.0001 – 0.001	30
Cu	0.0005 – 0.005	30	Sn	0.0001 – 0.001	30
	0.005 – 0.01	20		0.001 – 0.01	15
	0.01 – 0.1	10	Sb	0.0001 – 0.001	30
Zn	0.0005 – 0.005	30		0.001 – 0.01	15
	0.005 – 0.01	20	Te	0.0001 – 0.001	30
	0.01 – 0.1	10	I	0.0001 – 0.001	30
Ga	0.0001 – 0.001	30		0.001 – 0.01	15
	0.001 – 0.01	20	Cs	0.0001 – 0.001	30

Окончание табл. 1

Аналит	Диапазон концентраций, масс. %	Относительная погрешность, %	Аналит	Диапазон концентраций, масс. %	Относительная погрешность, %
Ge	0.0001 – 0.001	30	Ba	0.0005 – 0.005	30
As	0.0001 – 0.001	30		0.005 – 0.01	20
	0.001 – 0.01	20		0.01 – 0.1	10
Se	0.0001 – 0.001	30	La	0.0005 – 0.005	30
Br	0.0001 – 0.001	30		0.005 – 0.01	20
	0.001 – 0.01	20		0.01 – 0.1	10
Rb	0.0001 – 0.001	30	Ce	0.0005 – 0.005	30
	0.001 – 0.01	15		0.005 – 0.01	20
	0.01 – 0.1	5		0.01 – 0.1	10
Sr	0.0001 – 0.001	30	Pb	0.0005 – 0.01	30
	0.001 – 0.01	15	Th	0.0005 – 0.01	30
	0.01 – 0.1	5	U	0.0005 – 0.01	30

Таблица 2

Пределы допускаемой относительной погрешности сканирующего устройства для разных диапазонов шага сканирования

Диапазон шага сканирования, мкм	Относительная погрешность для границ диапазона, %	Диапазон шага сканирования, мкм	Относительная погрешность для границ диапазона, %
20-40	50-25	60-80	17-12,5
40-60	25-17	80-100	12,5-10

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ

Измерения по данной методике проводятся на экспериментальной станции «Элементный анализ» в ЦКП «Сибирский центр синхротронного излучения» (Институт ядерной физики СО РАН).

На рис. 1 представлена схема станции сканирующего рентгенофлуоресцентного микроанализа, включающая в себя следующие основные блоки.

1) Монохроматор – обеспечивает получение монохроматического излучения в диапазоне энергий 12-26 кэВ, $dE/E \sim 10^{-2} - 10^{-3}$. Монохроматор использует схему «Бабочка» (Channel cut) с кристаллами кремния (Si (111) и Si (113)). Горизонтальность выходного пучка, обеспечиваемая данной схемой, позволяет не менять взаимное расположение образца и фокусирующей системы при перестройке энергии.

2) Рентгеновская концентрирующая оптика. В настоящее время используются поликапиллярные рентгеновские линзы для формирования малого фокального пятна возбуждающего излучения. В поликапиллярной оптике управление рентгеновским излучением осуществляется на основе прохождения РИ через полые трубки – монокапилляры, собранные в пучки различных конфигураций. Прохождение излучения через монокапилляры происходит благодаря полному внешнему отражению от стенок. Пучок от источника фокусируется в пятно диаметром 20-100 мкм при фокусном расстоянии 2-10 мм, что достаточно для многих приложений.

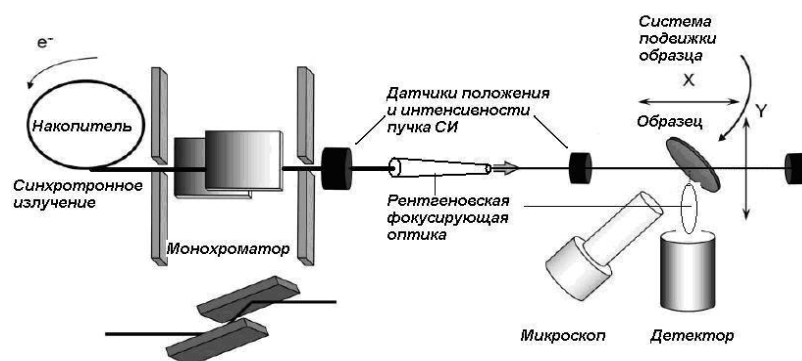


Рис. 1. Схема станции сканирующего рентгенофлуоресцентного микроанализа

Для эффективного использования РКО необходимо производить точную выставку линзы и настройку фокусного пятна на образец. Учитывая маленький угловой акцептанс линзы (около 0.1 градуса) необходимо очень точно ориентировать линзу по горизонтальному и вертикальному углам. Кроме того, необходимо для точной настройки осуществлять продольное перемещение линзы вдоль оптической оси. Для осуществления всех этих процедур используется юстировочное устройство.

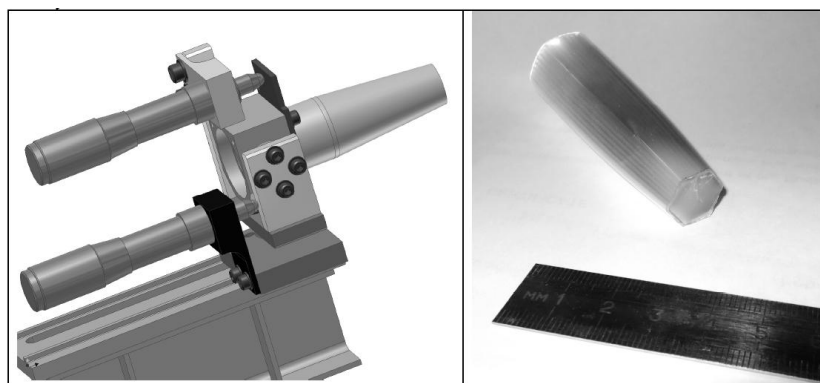


Рис. 2. Общий вид юстировочного устройства и поликапилярная рентгеновская линза

На рис. 2 представлен внешний вид используемой поликапилярной линзы и устройства для юстировки. Фактор увеличения яркости составляет два порядка при размере фокусного пятна ~ 25 мкм на энергии возбуждения 20 кэВ.

3) Сканирующее устройство позволяет осуществлять протяжку длинных (до 40 см) образцов через пучок СИ с минимальным шагом 10 мкм. Система подвижки образца представляет собой устройство (рис. 3), позволяющее перемещать образец относительно пучка СИ по одной угловой (в плоскости пучка) и трём линейным координатам. Перемещение перпендикулярно медианной плоскости падающего пучка СИ (ось Z) автоматизировано, перемещение по другим координатам (X, Y) и углу (ϕ) носит характер подстроечных и осуществляется при помощи ручных микровинтов. Шаговый двигатель, работающий вдоль оси Z, управляется от компьютера и осуществляет полный оборот вала за 200 шагов. Двигатель оборудован легко заменяемым редуктором, вращающим гайку. Винт с накатанной резьбой М8, шаг 1.25 мм, совершает поступательное движение внутри гайки. На винт закреплена направляющая,двигающаяся между двумя парами роликов, расположенными сверху и снизу от экспериментального отсека. Предельная теоретическая точность позиционирования по оси Z с данным редуктором составляет 4 мкм. Реальная – 10 мкм. Максимальное перемещение по оси Z составляет 320 мм. Подстройка в плоскости XY осуществляется при помощи микровинтов с нониусной шкалой 10 мкм. Точность позиционирования не хуже 20 мкм. Максимальное перемещение по оси X

вдоль направления пучка составляет ± 10 мм, по оси Y ± 2 мм. Угловая подстройка осуществляется таким же микровинтом, расположенным на расстоянии 80 мм от центра вращения на угол ± 6 градусов. На теле камеры расположены 4 отверстия: для падающего излучения, для наблюдения за областью взаимодействия образца и излучения под углом 45 градусов к первому отверстию в медианной плоскости, для измерения сигнала флуоресценции при работе в стандартном режиме – под углом 90 градусов и для детектирования проходящего через образец сигнала (а также в режим ПВО) – под углом 180 градусов.

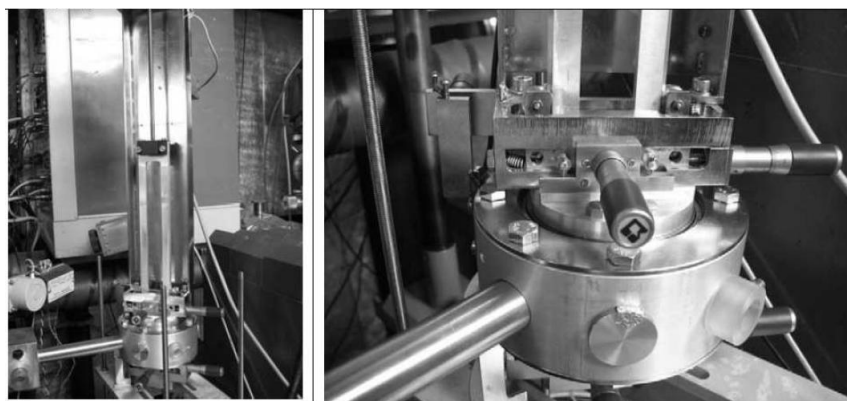


Рис. 3. Сканер, слева – общий вид, справа – камера для измерений с устройством для закрепления образцов, отверстиями для возбуждающего и регистрируемого излучений, микроскопа и подстроечными винтами

4) Детектор PentaFET (Oxford Instruments) и спектрометрический тракт обеспечивают регистрацию флуоресцентного излучения с энергетическим разрешением ~ 135 эВ (по линии 5.9 кэВ) при нагрузках до 100 кГц. Спектрометрический тракт соединен с ПК. Регистрируемые спектры сохраняются в автоматическом режиме в выбранной пользователем директории. Полученные файлы содержат информацию о времени набора спектра, текущем токе и т. д. и совместимы с программой автоматической обработки спектров AXIL.

Управление станцией осуществляется при помощи ПЭВМ с использованием специального программного обеспечения. Программа осуществляет продвижение образца через пучок СИ а также осуществляет съемку и архивирование РФА-спектров для последующей количественной обработки. Так как время набора данных для длинных образцов превышает время жизни электронного пучка в накопителе ВЭП-3, программа производит оперативный мониторинг параметров пучка в накопителе и прекращает набор на время сброса и накопления нового пучка.

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Методика основана на измерении интенсивности рентгеновской флуоресценции аналитов, возбуждаемых монохроматизированным СИ. Регистрация флуоресценции производится с использованием ППД и СТ. Спектрограммы до обработки накапливаются и хранятся в ПК, подключенном к СТ. Полученные спектрограммы содержат линии аналитов и фоновые компоненты, обусловленные процессами рассеяния на образце первичного монохроматизированного излучения. Аналитическим сигналом является площадь пика аналита, выделенная из спектрограммы с использованием программы обработки сложных РФА-спектров (AXIL). Учет непостоянства СИ, связанного с изменением тока электронов в накопительном кольце, производится по изменению интенсивности основных компонентов фона – пиков упруго- и неупругорассеянного на образце излучения. Постоянство условий измерений при проведении измерений обеспечивается регулярным контролем геометрических параметров пучка СИ, обуславливающих неизменность коэффициента поляризации и соотношение фоновых компонентов в спектрограммах. Для этого каждая серия измерений, проводимая во время одного накопления

тока в накопителе, начинается и заканчивается измерениями СОС. При последующей обработке спектров СОС производится расчет нормировочных коэффициентов для аттестованных аналитов.

Нормировочный коэффициент $K_{n(i)}$ для i -го аналита в СОС определяется по формуле:

$$K_{n,i} = C_{s,i} S_{p,i}^{-1} S_c$$

где $C_{s,i}$ – аттестованное содержание i -го аналита в данном СОС;

$S_{p,i}$ – площадь пика i -го аналита;

S_c – площадь пика рассеянного излучения.

5. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Для приготовления аналитической пробы исходный образец насыщается полимером – смесью эпоксидной смолы и ацетона. Для ускорения полимеризации эпоксидной смолы препарат выдерживается в сушильном шкафу при 60 °С в течение 3-4 суток. Из твердого препарата выпиливается пластина размерами: толщина 2 мм, ширина 5 мм, длина до 30 см. Измерения проводятся на экспериментальной станции «Элементный анализ» (ЦКП «Сибирский центр синхротронного излучения»). Включение станции производится согласно руководства «Правила работы на станции «Элементный анализ» ЦКП «Сибирский центр синхротронного излучения». Юстировку станции и установку необходимой энергии возбуждения обеспечивает обслуживающий персонал ЦКП.

6. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Выполнение измерений включает следующие процедуры:

- установка аналитического образца в сканер;
- открытие шторки затвора подводящего канала;
- настройка юстировочного устройства РКО;
- запуск программы сканирования, обеспечивающей перемещение образца с заданным шагом сканирования и набор спектра в каждой точке с заданным временем измерений;
- минимальное время измерения спектра в каждой точке сканирования определяется временем набора статистически значимых аналитических сигналов аналитов, согласно требований табл. 1;
- остановка программы сканирования;
- закрытие шторки затвора подводящего канала;
- извлечение образца из сканера.

Каждая серия измерений начинается и заканчивается измерением набора стандартных образцов, наиболее близко соответствующих по составу анализируемой пробе. Для исключения систематических погрешностей, связанных с разными методами подготовки стандартных образцов (прессованные таблетки) и образцов для сканирования (шлифы и спилы) из исходного аналитического материала, вдоль профиля сканирования, отбирается набор дискретных усредненных проб, представляющих не менее 20 % области сканирования, которые измеряются вместе со стандартными образцами. Измерения стандартных образцов и дискретных усредненных проб проводится по аттестованной «методике выполнения измерений при определении элементного состава образцов горных пород методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения», свидетельство об аттестации МВИ № 3–06.

7. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Аналитические сигналы, полученные в результате измерений, представляют собой площади пиков аналитов, выделенные из спектрограммы при помощи программы обработки сложных РФА-спектров (AXIL), предназначенной для энергодисперсионного спектрометрического анализа. Программа разработана для IBM-PC или совместимых компьютеров и выпол-

няет следующие задачи: связь с внешним многоканальным анализатором; преобразование спектров (хранение их в различных форматах); подгонка спектра с использованием нелинейного метода наименьших квадратов; вычисление площадей пиков, а затем пересчет их в концентрации элементов; графическое отображение и распечатка данных. AXIL обеспечивает пользователя информацией о площадях «чистых» пиков интенсивностей (с учетом фона и частичного или полного наложения пиков) различных исследуемых элементов. Площадь пика (S_p) определяется как разность между суммой всех зарегистрированных импульсов (S_{p+f}) в области энергии характеристического рентгеновского излучения, принадлежащего данному анализу, и суммой импульсов фонового излучения (S_f) в этом же энергетическом интервале:

$$S_p = S_{p+f} - S_f.$$

Второй и заключительный этап обработки РФА-спектров – переход от площадей пиков интенсивностей к концентрациям того или иного элемента в образце.

Для учета нестабильности первичного возбуждающего излучения применяется аналитический сигнал, получаемый нормировкой площади пика аналита на площадь пика рассеянного на образце излучения (S_c):

$$K = S_p / S_c.$$

Расчет содержаний i -го аналита в пробе производится методом внешнего стандарта с использованием государственных СОС (перечисленных в приложении 1), аттестованных на содержание данного аналита, по следующей формуле:

$$C_{x,i} = K_{x,i} K_{x,s}^{-1} C_{x,s},$$

где $C_{x,i}$ – расчетное содержание в образце i -го аналита;
 $C_{x,s}$ – аттестованное содержание в СОС i -го аналита;
 $K_{x,i}$ – аналитический сигнал в образце i -го аналита;
 $K_{x,s}$ – аналитический сигнал в СОС i -го аналита.

В качестве образцов сравнения используются стандартные образцы горных пород, соответствующие по составу анализируемым образцам и аттестованные на определяемые аналиты.

8. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Измеряемые величины – содержания аналитов – представлены в массовых долях, выраженных в процентах:

$$P_{\text{elem}} = m_{\text{elem}} m^{-1} 100 \%,$$

где m_{elem} , m – масса измеряемого элемента и масса образца. В этом случае относительная погрешность (выраженная в процентах):

$$\delta_{\text{elem}} = \Delta P_{\text{elem}} P_{\text{elem}}^{-1} 100 \%,$$

где ΔP_{elem} – погрешность измерения массовой доли элемента.

Следует учитывать, что массовая доля аналита пропорциональна площади соответствующего спектрального пика S_{elem} и обратно пропорциональна площади пика рассеянного излучения S_{sc} :

$$P_{\text{elem}} = K_{\text{elem}} S_{\text{elem}} S_{sc}^{-1},$$

где K_{elem} – коэффициент пропорциональности (поправочный коэффициент), одинаковый для всех образцов (в том числе и стандартных СОС) и зависящий только от рентгеновской оптики спектрометра и спектральных и геометрических параметров источника синхротронного излучения.

Определение содержаний и относительных погрешностей аналитов не зависит от шага сканирования для используемой РКО (рис. 4).

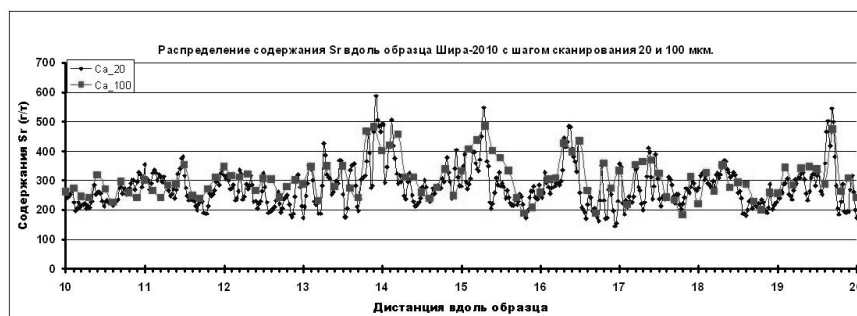


Рис. 4. Распределение содержания стронция вдоль профиля сканирования образца Шира-2010 с шагом сканирования 20 и 100 мкм, энергия возбуждения 18 кэВ ($1 \text{ г/г} = 0,0001 \%$)

Используя образцы СОС с известным содержанием элементов, получаем набор коэффициентов, которые используются, как калибровочные:

$$K_{\text{elem}}^{\circ} = P_{\text{elem}}^{\circ} S_{\text{sc}}^{\circ} S_{\text{elem}}^{\circ -1}.$$

Тогда искомые массовые доли определяются как:

$$P_{\text{elem}} = \delta S_{\text{sc}}^{\circ} S_{\text{elem}}^{\circ -1} S_{\text{elem}} S_{\text{sc}}^{-1},$$

а относительная погрешность измерения массовой доли определяются как:

$$\delta_{\text{elem}} = [(\delta P_{\text{elem}}^{\circ} P_{\text{elem}}^{\circ -1})^2 + (\delta S_{\text{sc}}^{\circ} S_{\text{sc}}^{\circ -1})^2 + (\delta S_{\text{elem}}^{\circ} S_{\text{elem}}^{\circ -1})^2 + (\delta S_{\text{elem}} S_{\text{elem}}^{-1})^2 + (\delta S_{\text{sc}} S_{\text{sc}}^{-1})^2]^{1/2},$$

где $\delta P_{\text{elem}}^{\circ} P_{\text{elem}}^{\circ -1}$, $\delta S_{\text{sc}}^{\circ} S_{\text{sc}}^{\circ -1}$, $\delta S_{\text{elem}}^{\circ} S_{\text{elem}}^{\circ -1}$, $\delta S_{\text{elem}} S_{\text{elem}}^{-1}$, $\delta S_{\text{sc}} S_{\text{sc}}^{-1}$ – относительные погрешности массовой доли элемента в стандартном образце состава СОС, определения площадей спектральных пиков рассеяния и исследуемого элемента в стандартном образце состава СОС и в исследуемом образце.

При этом погрешности определения площадей спектральных пиков определяются как квадратный корень из площади данного пика и минимизируются до требований табл. 1 временем набора спектров в данной точке.

Для осуществления контроля погрешности результатов применяют государственные СОС. Общий химический состав набора образцов должен соответствовать области применения МВИ.

Основной источник погрешности, влияющий на правильность результатов измерений – матричный эффект, связанный с отличием состава аналитической пробы и СОС. Использование «тонких» образцов (поверхностная плотность $< 0,4 \text{ мг/мм}^2$) и подбор СОС оптимального состава позволяют применять способ внешнего стандарта и рассчитывать концентрации аналитов, как линейные функции интенсивности характеристической флуоресценции.

Контроль погрешности результатов измерений i -го аналита осуществляется путем оценки стандартного отклонения рассчитанных концентраций определяемого элемента для измеренных СОС, по рассчитанным нормировочным коэффициентам. Оценка стандартного отклонения $K_{n,i}$ вычисляется по формуле:

$$S_{K_{n,i}} = [\sum (K_{n,i} - K_{n,\text{сred}})^2 / (n - 1)]^{1/2},$$

где $K_{n,\text{сred}}$ – выборочное среднее, n – число измеренных СОС, с аттестованным значением i -го аналита. При этом полученная оценка относительного стандартного отклонения не должна превышать величины, указанной в табл. 1 для данного диапазона концентраций i -го аналита. В случае превышения указанного значения серия измерений должна быть повторена.

Согласно требованиям ГОСТ Р ИСО 5725–2–2002 проводится проверка относительной погрешности измерений содержаний анализируемых элементов для минимальных, средних и максимальных значений диапазонов концентраций. Примеры расчетов представлены в табл. 3

для элементов группы 1 ($^{15}\text{P} - ^{25}\text{Mn}$) на примере ^{20}Ca , группы 2 ($^{26}\text{Fe} - ^{35}\text{Br}$) на примере ^{30}Zn и группы 3 ($^{37}\text{Rb} - ^{42}\text{Mo}$) на примере ^{40}Zr .

Таблица 3

Расчет относительной погрешности измерений содержаний анализируемых элементов для минимальных, средних и максимальных значений диапазонов концентраций разных групп элементов

Аналит	^{20}Ca	^{30}Zn	^{40}Zr
Диапазон (Мин – Мах)мас. %	0.1 – 10	0.0005 – 0.1	0.0001 – 0.1
Минимальное содержание (мас%) – аналитический пик S_{elem} /пик рассеянного излучения S_{sc} (имп)	0.73 – 132/12234	0.0012 – 19/11457	0.0004 – 18/3814
Среднее содержание (масс.%) – аналитический пик S_{elem} /пик рассеянного излучения S_{sc} (имп)	4.89 – 174/2413	0.0122 – 41/2519	0.0112 – 65/518
Максимальное содержание (масс.%) – аналитический пик S_{elem} /пик рассеянного излучения S_{sc} (имп)	8.99 – 112/845	0.0905 – 116/958	0.0926 – 489/470
Минимальное содержание – относительная погрешность/допускаемая погрешность (%)	8.70/10	22.9/30	23.6/30
Среднее содержание – относительная погрешность/допускаемая погрешность (%)	7.58/10	15.6/20	12.4/15
Максимальное содержание – относительная погрешность/допускаемая погрешность (%)	9.45/10	9.3/10	4.52/5
Нормировочные коэффициенты	678193	7472	890

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП СЦСТИ и финансовой поддержке Минобрнауки России, грантов Президиума СО РАН (ИП-34, ИП-34), РФФИ №12-05-98054-р_сибирь_a, № 13-05-00871, №13-05-00621 и Президента РФ МК-2589.2011.2.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ИИИ – источники ионизирующих излучений; **МВИ** – методика выполнения измерений; **ПК** – персональный компьютер; **ПД** – полупроводниковый детектор; **РФА** – рентгенофлуоресцентный анализ; **СТ** – спектрометрический тракт; **СИ** – синхротронное излучение; **СОС** – стандартный образец состава; **ЦКП** – центр коллективного пользования

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Аналит (определяемый компонент) – элемент, определяемый в анализируемой пробе.

Анализируемое вещество (материал) – вещество (материал), подвергаемое анализу.

Аналитический сигнал – физическая величина, функционально связанная с содержанием аналита, и измеряемая в ходе выполнения методики анализа.

Проба – оптимально необходимая часть вещества (материала), представительно отражающая состав и свойства вещества или материала.

Аналитическая проба – сокращенная проба, которую полностью и одновременно используют для проведения анализа.

Навеска – часть аналитической пробы известной массы, используемая при выполнении единичного определения.

Градуировка в химическом анализе – экспериментальное установление функциональной зависимости между аналитическим сигналом и содержанием аналита в пробе.

Содержание – количество или концентрация аналита.

Точность результатов анализа – степень близости результата анализа и принятого опорного значения (по ГОСТ Р ИСО 5725–1–2002).

Правильность результатов анализа – степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов анализа к принятому (эталонному, действительному) значению (по ГОСТ Р ИСО 5725–1–2002).

Стандартный образец состава – стандартный образец с установленными значениями величин, характеризующих содержание определенных компонентов в веществе.

Государственный СО – стандартный образец, признанный национальным органом по стандартизации, метрологии и сертификации, применяемый во всех областях народного хозяйства страны, включая сферы государственного контроля и надзора.

Рентгенофлуоресцентный анализ – широко используется для количественного определения содержания элементов. В процессе РФА происходит ионизация внутренних (К или L) оболочек атомов исследуемой группы элементов. Заполнение образовавшихся вакансий на К- или L-оболочках сопровождается выделением порций энергии, величина которых зависит только от атомного номера элемента Z. Эта энергия уносится либо путем испускания Оже-электрона, либо квантом так называемого **характеристического излучения**. Для большинства элементов ($Z > 11$ для К-серий и $Z > 30$ для L-серий) линии характеристического излучения расположены в рентгеновском диапазоне (энергия кванта превышает 1 кэВ). На регистрации этого излучения и основана идентификация элементов в процессе РФА. При этом количество зарегистрированных квантов данной энергии пропорционально содержанию элемента. Количественное определение проводится методом внешнего стандарта с использованием стандартных образцов состава.

Синхротронное излучение – возникает при движении высокоэнергетических заряженных частиц (электронов и позитронов) в магнитном поле. Источниками СИ являются ускорители и накопители.

РФА СИ – использование СИ для возбуждения рентгеновской флуоресценции позволяет радикально улучшить возможности метода РФА:

- малая угловая расходимость и непрерывный спектр СИ позволяют с высокой интенсивностью осуществить перестраиваемое в широком диапазоне энергий монохроматическое возбуждение, что дает возможность подбирать оптимальные условия для определения заданного элемента (группы соседних элементов);

- естественная поляризованность СИ позволяет на один-два порядка уменьшить фон от рассеяния возбуждающего излучения;

- высокая интенсивность пучков СИ позволяет работать с тонкими образцами, что снижает пределы обнаружения за счет улучшения фоновых условий.

Использование СИ дает возможность повысить относительную чувствительность метода РФА в 10-100 раз и уменьшить массу анализируемого образца до нескольких миллиграмм.

Сканирующий РФА СИ – вариант проведения анализа с использованием специального устройства (сканера), перемещающего образец в процессе измерений с заранее заданным шагом (шаг сканирования). Использование РФА СИ и РКО позволяет уменьшить размер анализируемой области до нескольких десятков микрон, т. е. проводить **сканирующий микроанализ**.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ДОКУМЕНТОВ

Закон Российской Федерации «Об обеспечении единства измерений». – М.: Ось-89, 2002.
ГОСТ Р 8.563–96. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Введ. 01.07.97. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 23 с.

РМГ 29-99. Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения. – М.: Изд-во стандартов, 2000. – 44 с.

ГОСТ Р ИСО 5725–1–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения. Введ. 01.11.02. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 34 с.

ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений. Введ. 01.11.02 – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 51 с.

ГОСТ Р 8.563–96 ГСИ. Методики выполнения измерений.

ГОСТ 8.417–2002 ГСИ. Единицы физических величин.

ГОСТ 8.315–97 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.

МИ 2336–95 ГСИ. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания.

МИ 2335–95 ГСИ. Контроль качества результатов количественного химического анализа.

МИ 2377–98 ГСИ. Разработка и аттестация методик выполнения измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] **Бойко С.В.** Разработка и аттестация методик выполнения измерений: метод. указания / С.В. Бойко, А.Л. Воробьев, И.В. Колчина. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. – 77 с.

[2] **Кулипанов Г.Н.** Синхротронное излучение и перспективы его использования / Г.Н. Кулипанов, А.Н. Скринский // Вестник АН СССР. – 1978. – С. 46–61.

[3] **Барышев В.Б.** Рентгенофлуоресцентный анализ с использованием синхротронного излучения / В.Б. Барышев, Г.Н. Кулипанов, А.Н. Скринский. – (Препринт 86-26, 1986). – ИЯФ СО АН СССР.

[4] **Лосев Н.Ф.** Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа / Н.Ф. Лосев, А.Н. Смагунова. – М., 1982.

Дарын Андрей Викторович, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник. Основное направление исследований: геология, минералогия, использование синхротронного излучения. Имеет 50 публикаций. E-mail: avd@igm.nsc.ru

Ракиун Яков Валерьевич, Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Основное направление исследований: физика рентгеновских лучей, взаимодействие рентгеновского излучения с веществом, использование синхротронного излучения. Имеет 20 публикаций. E-mail: Ya.V.Rakshun@inp.nsk.su

Darin A.V., Rakshun Y.V.

Method of measurement during X-ray fluorescence analysis using X-ray concentrating optics (polycapillary lenses)

Presented is the technique of measurement (TM) at determination of rock-forming elements and trace element composition of rock samples by X-ray fluorescence microanalysis (including the scanning mode) using synchrotron radiation from the VEPP-3 storage ring of Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS (Novosibirsk) at excitation energies of 14 to 24 keV. We produce the metrological characteristics of the technique: detection limits, standard deviations, and limits on admissible relative measurement error. The technique has been certified by SNIIM state enterprise.

Key words: XRF, synchrotron radiation, X-ray fluorescence microanalysis, rock samples, technique of measurement.