

УДК 543.07 543.064

**Методика выполнения измерений
при определении элементного состава
образцов горных пород
методом рентгенофлуоресцентного анализа
с использованием синхротронного излучения
из накопителя ВЭПП–3***

А.В. ДАРЬИН, Я.В. РАКШУН

В статье представлена методика выполнения измерений (МВИ) при определении пороодообразующих элементов и микроэлементного состава образцов горных пород методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения из накопителя ВЭПП–3 ИЯФ СО РАН (г. Новосибирск) на энергиях возбуждения от 20 до 45 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 анализа элементного состава образцов горных пород, 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) образцов магматических, метаморфических, осадочно-метаморфических и осадочных горных пород методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа с использованием в качестве рентгеновского источника синхротронного излучения из накопителя ВЭПП–3 ИЯФ СО РАН. К элементному составу горных пород, определяемому данным методом, относятся:

– породообразующие элементы Р, S, анализируемые по К-сериям, концентрации которых составляют от 1 масс.% до 10 масс.%;

* *Статья получена 15 марта 2013 г.*

– породообразующие элементы К, Са, Тi, Мn, 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, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La, Ce, 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.

2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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
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

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). Схема станции представлена на рис. 1.

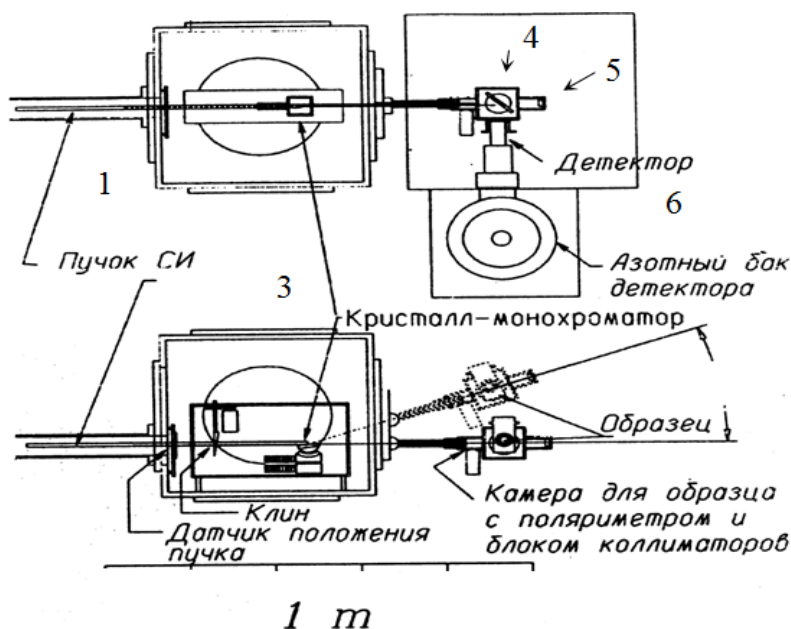


Рис. 1. Схема экспериментальной станции РФА-СИ

Пучок СИ (1) монохроматизируется кристаллом $Si(111)$ монохроматора (3). Монохроматор позволяет получать пучок СИ с энергией фотонов в пределах 8-47 кэВ. Разрешение монохроматора составляет $dE/E \sim 0.1-5\%$.

Монохроматизированный пучок выводится в камеру для образцов (4). За камерой для образцов, расположен поглотитель пучка (5) с люминесцентным экраном на конце для юстировки камеры по прошедшему пучку СИ. Флуоресцентные кванты регистрируются полупроводниковым детектором (6) компании Oxford Instruments с разрешением 140 эВ (на энергии 5.9 кэВ). Быстродействие детектора 10^4 Гц. 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.

Для помещения измеряемого образца (аналитической пробы) в камеру применяется измерительная кювета из фторопласта и кассета из оргстекла.

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 неупруго-

горассеянного 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 анализов.

Нормировочный коэффициент для i -го анализа в СОС определяется по формуле

$$K_{n,i} = C_{s,i}/(S_{p,i}/S_c), \quad (1)$$

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

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

S_c – площадь пика рассеянного излучения.

5. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Для приготовления аналитической пробы используется 30 мг навеска пробы, истертой до 200 меш. Навеска прессуется в таблетку диаметром 5 мм с использованием пресс-формы и ручного пресса с усилием 100 кг/см². До проведения измерений аналитическая проба хранится в индивидуальном отмаркированном бумажном пакетики.

Измерения проводятся на экспериментальной станции «Элементный анализ» (ЦКП «Сибирский центр синхротронного излучения»). Включение станции производится согласно руководству «Правила работы на станции «Элементный анализ» ЦКП «Сибирский центр синхротронного излучения». Юстировку станции и установку необходимой энергии возбуждения обеспечивает обслуживающий персонал ЦКП.

6. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Подготовка к выполнению измерений предусматривает следующие процедуры:

- упаковка аналитической пробы в измерительную кювету между двумя слоями полиэтиленовой пленки толщиной 5 мкм (ГОСТ Р51121–97 п. 4.6.);
- установка измерительной кюветы в кассету.

7. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Выполнение измерений включает следующие процедуры:

- установка кассеты с аналитической пробой в измерительную камеру;
- открытие шторки затвора подводящего канала;
- измерение спектра флуоресценции;
- запись набранного спектра;
- закрытие шторки затвора подводящего канала;
- извлечение образца из измерительной камеры.

8. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Аналитические сигналы, полученные в результате измерений, представляют собой площади пиков анализов, 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 выполняет 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 кон-

центрации элементов; графическое отображение и распечатка данных. АХП 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

$$C_{x,i} = (K_{x,i} / K_{x,s}) \cdot C_{x,s},$$

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.

9. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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 мг/мм²) 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 -того аналита осуществляется путем оценки стандартного отклонения рассчитанных концентраций определяемого элемента для измеренных СОС, по нормировочным коэффициентам, полученным по формуле (1). Оценка стандартного отклонения $K_{n,i}$ вычисляется по формуле:

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

где $K_{n,сред}$ – 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 таблице для данного диапазона концентраций i -го аналита. В случае превышения указанного значения серия измерений должна быть повторена.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП СЦСТИ и финансовой поддержке Минобрнауки России, грантов Президиума СО РАН (ИП-34, ПП-34), РФФИ-12-05-98054-р_сибирь_a 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 высокоэнергетичных 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.

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.

Дарьин 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

Ракшун 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 determination of the elemental composition of rock samples by X-ray fluorescence analysis using synchrotron radiation from the VEPP-3 storage ring

Presented is the technique of measurement at determination of the rock-forming elements and trace element composition of rock samples by X-ray fluorescent analysis using synchrotron radiation from the VEPP-3 storage ring of Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS (Novosibirsk) at excitation energies of 20 to 45 keV. We produce the metrological characteristics: detection limits, standard deviations, and limits on admissible relative measurement error. The method has been certified by SNIIM state enterprise.

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