ПРИМЕНЕНИЕ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОГО РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРОМЕТРА EDX-900 HS ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ГОРНЫХ ПОРОД

В.В. Хиллер, Н.П. Горбунова, А.А. Пупышев, Д.В. Киселева

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) является экспрессным, неразрушающим и безопасным для окружающей среды физическим методом анализа, обладающим высокой точностью и воспроизводимостью результатов. Метод позволяет качественно и количественно определять элементы от натрия (современные приборы – даже от бора) до урана в порошкообразных, твердых и жидких пробах в диапазоне от низких (типичные нижние пределы обнаружения составляют от 1,0 до 10 ppm) до очень высоких концентраций (вплоть до 100 % без разбавления пробы). Благодаря этим качествам, а также универсальности, простоте и быстроте подготовки проб, метод получил широкое распространение на практике, прежде всего в промышленных лабораториях, а также в научно-исследовательских материаловедческих лабораториях. Широкие возможности РФА особенно полезны при сложных анализах объектов окружающей среды. В настоящее время во многих лабораториях силикатный рентгенофлуоресцентный анализ внедрен в производство взамен традиционного химического, поскольку он значительно производительнее и дешевле. Его результаты широко используются при геолого-петрологических исследованиях.

Появление полупроводниковых детекторов рентгеновского излучения высокого разрешения привело к созданию промышленных рентгеновских спектрометров, в которых выделение аналитической спектральной линии определяемого элемента осуществляется не с помощью кристаллов-анализаторов (традиционная схема волновой дисперсии спектра), а путем амплитудного анализа электрических импульсов, поступающих с детектора (энергетическая дисперсия спектра). Спектрометры с энергетической дисперсией обладают следующими основными достоинствами: возможностью определять одновременно практически все элементы, составляющие образец; малыми габаритами и малой потребляемой мощностью; сравнительно низкой стоимостью вследствие меньшей сложности их устройства. В качестве источников возбуждения в таких спектрометрах чаще всего используются маломощные рентгеновские трубки с анодами прострельного типа и радиоактивные изотопы [Афонин и др., 1984].

Практически все энергодисперсионные спектрометры используют Si(Li)-детекторы с ультратонкими входными бериллиевыми окнами, которые дают возможность определять все элементы в диапазоне атомных номеров от 11 (Na) до 92 (U). Обычно детекторы и предусилители для снижения шумов во время эксплуатации постоянно охлаждают жидким азотом. Постоянная потребность в жидком азоте являлась одним из факторов, ограничивающих применение энергодисперсионных рентгеновских спектрометров. Но в последних моделях спектрометров активно используется термоэлектронное охлаждение детектора, основанное на эффекте Пельтье, что позволяет отказаться от применения хладагентов.

По реально достигаемым пределам обнаружения элементов спектрометры с энергетической дисперсией в большинстве случаев почти на порядок уступают кристалл-дифракционным. Однако они обеспечивают большую гибкость при анализе образцов неизвестного химического состава, так как отсутствует необходимость настройки спектрометра на определение конкретных элементов. Обычно количественный анализ может быть выполнен сравнительно быстро, особенно если расшифровка спектра и учет наложения линий осуществляется на ЭВМ [Ревенко, 1992].

В Институте геологии и геохимии УрО РАН уже более 30 лет для определения основных породообразующих и примесных элементов применяется рентгенофлуоресцентный метод анализа. В 2004 году лабораторией физических и химических методов исследования минерального вещества Института был приобретен и запущен в эксплуатацию прибор нового поколения – рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный спектрометр EDX-900 HS фирмы SHIMADZU (Япония) (рис. 1). Прибор предназначен для анализа химического состава твердых (в различной форме) и жидких образцов. Особенностью прибора является рентгеновская трубка с родиевым анодом небольшой мощности (ток – от 1 до 1000 мкА, напряжение – от 5 до 50 кВ), расположенная близко к анализируемому образцу, и полупроводниковый Si(Li) детектор с термоэлектронным охлаждением на эффекте Пельтье, что позволяет отказаться от применения жидкого азота и водяного охлаждения. Прибор оборудован вакуумной системой для повышения чувствительности определения легких элементов (Na, K, Mg, Al, Si и т.д.). Увеличенный объем рабочей камеры позволяет анализировать образцы размером до 300×150 мм. Наряду с традиционным количественным анализом с построением градуировочных кривых реализована возможность количественного анализа с использованием метода фундаментальных параметров и применением минимального числа образцов сравнения. Программное обеспечение прибора EDX-900 HS предусматривает цифровую обработку профилей полученных спектров (измерение интенсивности пиков по площади и разделение контуров спектральных линий, автоматическую и ручную коррекцию фона с аппроксимацией несколькими различными функциями), режим матричной коррекции и статистическую обработку полученных результатов анализа.

Целью данной работы является методика освоения энергодисперсионного прибора EDX-900 HS и разработка методов количественного определения «легких» элементов – натрия и магния, а также рубидия и стронция в горных породах.

Натрий и магний являются самыми «легкими» из породообразующих элементов (термин относится к атомной массе элемента). В техническом плане трудности при определении данных элементов происходят из необходимости регистрировать очень мягкое характеристическое излучение элементов (например, для линии натрия Na K_α энергия составляет E = 1,041 кэВ), имеющих очень низкий выход рентгеновской флуоресценции. Это требует вакуумирования камеры образцов и установки очень тонких входных окон на детекторы, а также идеальной гомогенизации исследуемых проб. Методические сложности обусловлены сильно проявленными эффектами селективно-

Рис. 1. Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный спектрометр EDX-900 HS.

Таблица 1

Оптимальные операционные условия получения рентгенофлуоресцентных спектров

Параметр	Элемент	
	Na, Mg	Rb, Sr
Среда	вакуум	воздух
Ширина коллиматора, мм	10	3
Напряжение на рентгеновской трубке, кВ	20	50
Сила тока на рентгеновской трубке, мкА	1000	300
Время измерения, с	150	40

го поглощения и возбуждения рентгеновского излучения, вызывающими соответствующие межэлементные влияния и сложные зависимости интенсивностей линий от содержания определяемых элементов в пробе.

Для некоторых специальных задач из области геохимии и образования месторождений требуется проведение точного определения микроколичеств Rb и Sr [Эрхардт, 1985]. При использовании рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра EDX-900 HS спектральные линии рубидия и стронция хорошо разрешаются и практически не испытывают мешающих наложений от других элементов. Для увеличения точности определения рубидия и стронция может быть использован способ внутреннего стандарта, при этом аналитическим сигналом служит относительная интенсивность (отношение интенсивности линии к интенсивности фона под ней).

Экспериментальная часть

Подготовка проб к анализу

Все анализируемые образцы в геологии являются многокомпонентыми, часто с сильно изменяющимся химическим составом. Поэтому при высоких требованиях к точности анализа исследуемый материал анализируют после сплавления в виде стеклообразных образцов или после прессования таблеток из очень тонко размолотых проб, смешанных со связующим веществом. В данной работе при подготовке пробы к анализу проводили растирание навески образца в яшмовой ступке в присутствии 5 % раствора поливинилового спирта (1 мл раствора на 6 г порошкообразной пробы). Смесь усредняли, помещали в чашечку из борной кислоты и прессовали под давлением 200 кг/см^2 в течение 10 с на гидравлическом прессе ДП-36 («Карл Цейсс», Германия). Готовая таблетка имеет диаметр (40±1) мм.

Условия получения рентгеновских спектров

При создании методики анализа важно найти операционные условия анализа, обеспечивающие максимально возможную интенсивность и контрастность спектров. Для выбора оптимальных и стабильных условий измерений был применен метод многофакторного планирования эксперимента. Оптимальные операционные условия получения спектров на спектрометре EDX-900 HS приведены в табл. 1.

Обработка рентгеновских спектров и получение градуировочных зависимостей

Условия измерения интенсивности спектральных линий и обработки полученных спектров изучаемых элементов приведены в табл. 2.

Результаты и обсуждение

Оценка чувствительности методики анализа

В аналитической практике для характеристики чувствительности методики используют понятия коэффициента чувствительности (или концентрационной чувствительности) и предела обнаружения.

Коэффициент чувствительности в рентгеноспектральном анализе D характеризует изменение аналитического сигнала (интенсивность аналитической линии) ΔI на единицу концентрации ΔC определяемого элемента: $D = \Delta I/\Delta C$. Коэффициент чувствительности D определяет вид градуировочной зависимости.

Предел обнаружения $C_{по}$ – это минимальная концентрация элемента, которая может быть обнаружена в пробе по рассматриваемой методике с заданной доверительной вероятностью. На практике за предел обнаружения принимают такую концентрацию элемента в пробе, при которой среднее значение разности между сигналом пробы I и сигналом контрольной (холостой) пробы $I_{хол}$ в 3 раза превышает стандартное отклонение $\sigma_{хол}$ воспроизводимости измерения сигнала контрольной пробы:

$$I - I_{хол} = 3\sigma_{хол}$$

Значение $C_{по}$ определяют следующим образом:

$$C_{пр} = 3\sigma_{хол}/D_{c\to 0},$$

где $D_{c\to 0}$ – коэффициент чувствительности для концентраций, близких к значению $C_{по}$.

Таблица 2

Условия измерения интенсивности спектральных линий и построения градуировочных зависимостей

Параметр	Элемент			
	Na	Mg	Rb	Sr
Линия	K_α	K_α	K_α	K_α
Энергия, кэВ	1,041	1,254	13,376	14,142
Способ определения интенсивности линии	Интегрирование по площади сигнала		Интегрирование по площади и способ внутреннего стандарта (фон под линией)	
Учет фона	Ручной: аппроксимация фона под линией уравнением первого порядка (рис. 2, а)	Ручной: аппроксимация фона под линией уравнением второго порядка (рис. 2, б)	Автоматический (функция расчета фона - от начала до конца пика) (рис. 3)	
Образцы для построения градуировочной зависимости	Государственные стандартные образцы (ГСО) кислых и щелочных горных пород		ГСО кислых горных пород и образцов с добавками рубидия и стронция	
Вид градуировочной зависимости	Линейная (рис. 4а и б)		Второго порядка (рис. 4в и г)	

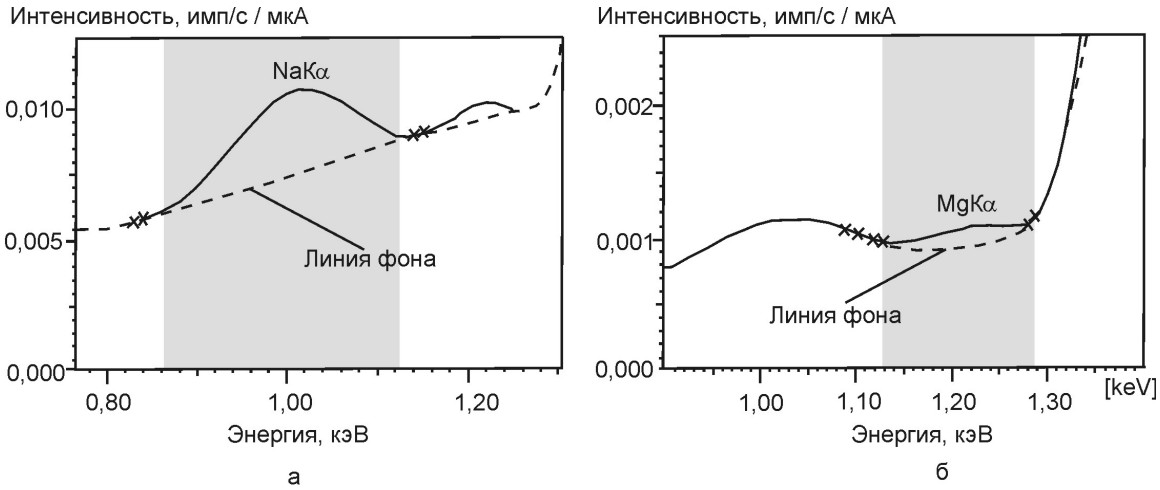

Рис. 2. Использование ручной коррекции фона: а – K_α-линия Na, аппроксимация фона линейной функцией (ГСО МК-4); б – K_α-линия Mg, аппроксимация фона уравнением второго порядка (ГСО МК-3). Точки ручной установки фона отмечены крестиками.

Для определяемых элементов были рассчитаны пределы обнаружения, представленные в табл. 3.

Требования к точности анализа горных пород

Требования к качеству аналитических работ вытекают из поставленных задач, для которых используются полученные результаты, и возможностей современной аналитической

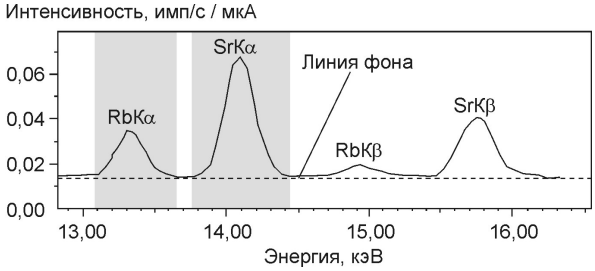

Рис. 3. Аналитические пики линий Rb и Sr с использованием автоматической коррекции фона.

Таблица 3

Рассчитанные пределы обнаружения элементов

Определяемый элемент	Na	Mg	Rb	Sr
Предел обнаружения	0,45 мас. %	0,1 мас. %	6 ppm	10 ppm

службы. В основу допусков при контроле за аналитическим процессом положены требования к качеству результатов аналитических измерений при определении различных компонентов в минеральном сырье, предложенные Государственной комиссией по запасам полезных ископаемых. В них отражен средний достигнутый уровень воспроизводимости аналитических определений, используемых для подсчета запасов полезных ископаемых. Согласно [Отраслевой…, 1982], анализ горных пород на петрогенные элементы отнесен к II категории точности полных рядовых анализов. В табл. 4 для разработанной методики анализа приведены рассчитанные и допустимые относительные стандартные отклонения, характеризующие воспроизводимость анализа для всех интервалов содержаний, согласно ОСТ 41-08-212-82 [Отраслевой…, 1982]. Рассчитаны зависимости относительных погрешностей определения Rb и Sr от их содержания в пробе (рис. 5, а и б).

Анализ неизвестного образца

Анализ элементного состава неизвестных образцов с использованием спектрометра EDX-900 HS удобно выполнять в режиме качествен-

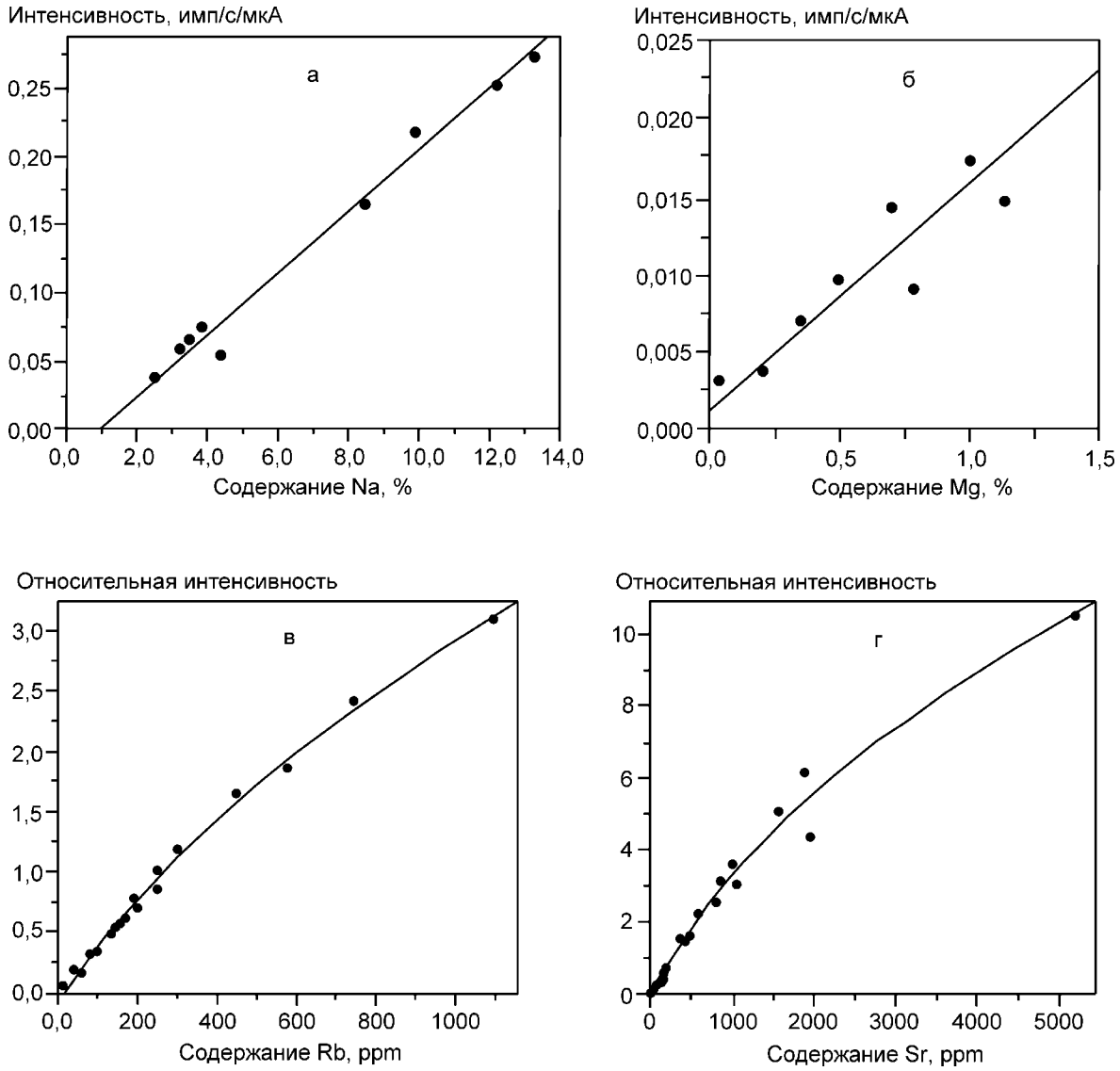

Рис. 4. Градуировочные кривые Na (а), Mg (б), Rb (в) и Sr (г), построенные с использованием ГСО.

Таблица 4

Экспериментально рассчитанные и допустимые (согласно ОСТ 41-08-212-82) относительные среднеквадратические отклонения результатов анализа

Интервал содержаний элементов, г/т	Относительное среднеквадратическое отклонение результатов анализа, %			
	Rb		Sr	
	Рассчитанное значение σ_r	Допустимое значение $\sigma_{D,r}$	Рассчитанное значение σ_r	Допустимое значение $\sigma_{D,r}$
0,5-4,9	-	-	8,6	30,0
10-99	13	30	-	-
100-199	5	30	4,7	30
200-499	4	25	4,2	29
500-999	-		4,8	23
1000-1999	1	18	2,3	19

но-количественного анализа способом фундаментальных параметров.

Способ фундаментальных параметров

Совершенствование вычислительной техники и теоретических основ РФА создали условия для практического использования способа анализа, основанного на применении *теоретической* зависимости интенсивности флуоресценции от химического состава проб. Такой подход получил название способа фундаментальных параметров (ФП), поскольку в уравнения связи интенсивности и концентрации входят такие фундаментальные константы, как коэффициенты поглощения и энергии скачков поглощения, выходы флуоресценции, длины волн первичного и вторичного излучения. Для того чтобы применение этого способа обеспечило корректные результаты анализа, необходимо иметь идеально гомогенные образцы, что для многих реальных объектов практически недостижимо. Необходим также полный анализ, т.е. должны быть измерены интенсивности флуоресцентного излучения всех элементов, присутствующих в значимых количествах в анализируемых пробах. Даже сравнительно небольшие содержания примесей (0,1-1 %) отдельных неучтенных элементов могут вызвать значительные погрешности в определении концентраций. Применение способа ФП является перспективным в случае спектрометров с дисперсией по энергии. Очень важно, что эффективность регистрации излучения детектором можно легко оценить. Она сравнительно стабильна во времени и устойчиво воспроизводится в течение нескольких лет [Ревенко, 1994].

Преимущество способа ФП состоит в сокращении числа градуировочных образцов до минимального (один образец). Подготовительные операции этого способа включают получение физического уравнения, связывающего интенсивность спектральных линий и концентра-

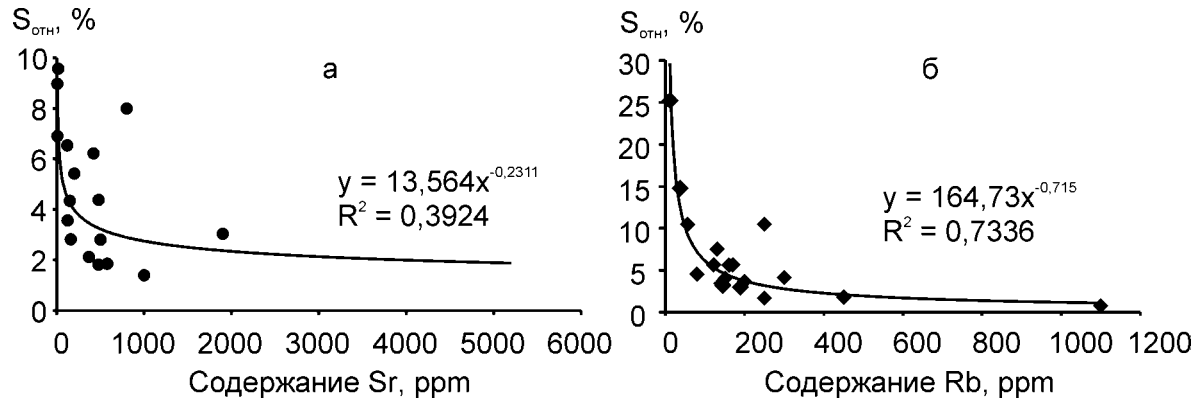

Рис. 5. Зависимость относительной погрешности определения $S_{отн}$,% Sr (а) и Rb (б) от содержания в пробе.

ции элементов и учитывающего все процессы взаимодействия первичного и вторичного излучения с образцом.

Ход анализа сводится к следующим операциям:

1. Регистрация интенсивности аналитических линий всех компонентов пробы калибровочного (стандартного) образца.

2. Определение истинного вида уравнения связи методом итераций (подбором коэффициентов) таким образом, чтобы интенсивности линий точно соответствовали содержанию определяемых элементов.

Полученный вид уравнения связи является исходным для последующего анализа неизвестных проб в широком диапазоне концентраций.

Программное обеспечение EDX 900 HS предусматривает несколько режимов с использованием способа ФП: качественно-количественный анализ, количественный анализ без использования стандартного образца и количественный анализ с использованием стандартного образца.

Анализ неизвестной пробы удобно начинать с режима качественно-количественного определения, где измерения проводятся по двум диапазонам энергий: от Na до Sc и от Ti до U. Для каждого диапазона автоматически выбираются оптимальные условия получения и измерения спектров (напряжение на трубке, сила тока, вакуум для диапазона Na-Sc, время анализа). В результате этого регистрируется спектр образца, и мы получаем информацию о наличии элементов в пробе. После этого может быть создана аналитическая группа количественного анализа методом градуировочных кривых или фундаментальных параметров.

В рамках программного обеспечения прибора созданы файлы измерения рентгеновских спектров изучаемых элементов. При помощи многофакторного планирования эксперимента подобраны оптимальные условия определения Na, Mg, Rb и Sr в прессованных образцах горных пород кислого и щелочного состава (SiO_2 = 43-75 %, Na_2O = 2,5-13 %). С использованием стандартных образцов горных пород и образцов с добавками анализируемых элементов построены градуировочные кривые. Рассчитанные погрешности результатов анализа не превышают допустимых значений, указанных в [МУ №80 НСАМ ВИМС…, 1999].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 04-05-64346), целевой научно-исследовательской программы «Молодежные научные гранты», а также в рамках программы фундаментальных исследований по Отделению наук о Земле «Экспериментальные исследования эндогенных процессов», гранта Президента РФ «Поддержка ведущих научных школ» НШ-4210.2006.5 и гранта Минобразования РНП.2.1.1.1840.

Список литературы

Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск: Наука, 1984. 225 с.

Ревенко А.Г. Совершенствование рентгенофлуоресцентного анализа с дисперсией по энергии. (Обзор) // Заводская лаборатория. 1992. № 6. С.12-17.

Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, Сибирская издательская фирма, 1994. 264 с.

Эрхардт Х. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях. М.: Металлургия, 1985. 254 с.

Отраслевой стандарт ОСТ 41-08-212-82 «Управление качеством аналитической работы. Классификация методов анализа минерального сырья по точности результатов». М., 1982.

МУ №80 НСАМ ВИМС Управление качеством аналитических работ. Внутренний лабораторный контроль воспроизводимости и точности результатов количественного анализа. М., 1999.