

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА РАЗЛИЧНЫХ ПОРОШКОВЫХ И МОНОЛИТНЫХ ПРОБ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОБРАЗЦОВ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Н. П. Горбунова, Л. А. Татарина, А. А. Киямова

Достоинства рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), как метода неразрушающего, не деформирующего образец и не требующего длительной пробоподготовки, позволяют использовать его для определения состава не только порошковых, но и каменных, монокристаллических объектов. Современные портативные приборы определяют содержания тяжелых металлов непосредственно на горных выработках [1].

Для проведения количественного анализа образец должен быть однородным и представительным, иметь массу и размер не менее требуемого методикой анализа. Металлы шлифуют, порошки измельчают до частиц заданного размера и прессуют в таблетки, либо сплавляют. Жидкости и сыпучие вещества помещаются в специальные кюветы. В разных областях спектра к качеству порошка предъявляются разные требования. В длинноволновой области эти требования жестче. Источники ошибок, обусловленные неоднородностью порошков, могут иметь решающее значение при определении легких элементов, которым свойственна наименьшая “критическая глубина”.

Глубину пробы, ниже которой ее слои дают менее 1% регистрируемой части интенсивности, называют “критической”. Существование ее связано с тем, что и проникающее первичное излучение, и флуоресцентное в процессе выхода из глубины пробы претерпевают значительное поглощение. Критическая глубина зависит от энергии и углов падения первичных лучей, состава пробы и длины волн линии регистрируемого излучения. В различных материалах она практически может варьироваться от 10^{-4} до 10 см и в горных породах составляет, например, для Mg – 7–9 мкм, Si – 13–17 мкм, K – 44–46 мкм, Ti – 77–90 мкм, Mn и Fe – около 200 мкм [4]. Наименьшую критическую глубину (и высокий предел определения) имеет легкий элемент в тяжелом наполнителе пробы. Если проба в основном состоит из легких элементов, то тенденция частично компенсируется более низкой плотностью образца, склонной увеличивать критическую глубину. Когда толщина образца больше критической глубины, мы имеем дело с “насыщенным” излучающим слоем, т.е. интенсивность флуоресценции уже не зависит от толщины образца. В противном случае производится строгая стандартизация по весу или объему.

Требование к образцам в лаборатории ФХМИ: тонкоизмельченные порошки (пудра до 200 меш) обычно весом ~8–10 г. Из порошка (6 г) с добавлением связующего и борной кислоты прессуется двухслойная таблетка – излучатель диаметром 40 мм, пригодная для измерений на многоканальных СРМ – спектрометрах и EDX-900HS [3]. Из 1.5–2 г порошка изготавливается таблетка диаметром 20 мм. Небольшую пробу можно поместить в пластиковую кювету с дном из майларовой пленки. Для определения потерь при прокаливании весовым химическим методом, закисного железа – объемным методом, окиси натрия в кварцитах, долеритах, габброидах методом пламенной фотометрии расходуется 2–3 г порошка.

Выполняя качественно-количественный сравнительный анализ разнообразных объектов на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-900HS, монокристаллический образец может быть помещен в спектрометрический объем без какой-либо подготовки. *Требования к кернам*: анализируемая поверхность плоская, область анализа (~10 мм диаметр) отмечена.

Возбуждение спектра – следующий за подготовкой образцов этап РФА. Первичное рентгеновское излучение трубки с родиевым анодом (напряжение U до 50 кВ, ток I до 1000 мкА) возбуждает вторичный (флуоресцентный) спектр элементов, входящих в состав пробы. Особенность прибора EDX-900HS – возможность анализировать практически весь спектр от Na до U при относительно низком разрешении отдельных линий, уступающем кристалл-дифракционному спектрометру. В итоговом профиле, зарегистрированном Si(Li)-детектором и отображаемом на экране монитора, присутствуют также линии K- и L-серии родия (анод), так называемые ESC – “пики потери” с энергией E на 1.74 кэВ меньше (E полосы излучения SiKa) и SUM- удвоенные по значению энергии пики элементов преобладающих в пробе (например, Ca в кальцитах, Fe в рудах).

Калибровки приборов по действующей в лаборатории методике построены с использованием стандартных образцов горных пород [2]. В программном пакете спектрометра EDX-900HS фирмы SHIMADZU (Япония) реализован также способ фундаментальных параметров (FP), основанный на теоретической зависимости интенсивности флуоресценции от химического состава проб.

Таблица 1. Состав образцов сплавов золота

| Название образца | Ni, % | Cu, % | Zn, % | Ag, % | Au, % |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| white-585-1.6 mm | 7.9 | 23.9 | 6.6 | 2.9 | 58.9 |
| yellow-750-1.0 mm | 0 | 9.8 | 0 | 15 | 75.2 |
| red-585-2.2 mm | 0 | 33.5 | 0.8 | 7 | 58.7 |

Таблица 2. Условия измерений на энергодисперсионном рентгеновском спектрометре EDX – 900HS

| Параметр | Элемент Au, Ag, Cu, Zn, Ni |
|-------------------------------------|-------------------------------|
| Среда | воздух |
| Ширина коллиматора, мм | 1 |
| Напряжение рентгеновской трубки, кВ | 50 |
| Сила тока рентгеновской трубки, мкА | 1000 |
| Время измерения, сек | 60 |
| Аналитическая линия | Au La Ag Ka Cu Ka Zn Ka Ni Ka |
| Энергия возбуждения, кэВ | 9.72 22.1 8.64 8.04 7.48 |

Таблица 3. Использование первичных фильтров (рекомендации программного обеспечения EDX)

| Материал фильтра | Элемент и спектр |
|------------------|---|
| Zr | RhK α , PdK α , AgK α , CdK α |
| Al | ClK α , RhL α , CdL α |
| Ti | от CrK α до FeK α |
| Ni | от ZnK α до AsK α , PbL α , BiL α |
| Mo | |

Таблица 4. Условия измерений прибора EDX900-HS в режиме качественно-количественного анализа.

| Область спектра | Элементы от Ti до U | Элементы от Na до Sc |
|---------------------------------|---------------------|----------------------|
| Среда | воздух | вакуум |
| Ширина коллиматора, мм | 10 | 10 |
| Напряжение на рентг. трубке, кВ | 50 | 15 |
| Сила тока рентг. трубки, мкА | 1000 | 1000 |
| Время измерения, сек | 100 | 100 |

Цель работы – на примерах различных объектов (сплавов золота, образцов керамики, кернов, концентратов и др.) и использования первичных фильтров рентгеновского излучения для образцов, содержащих хлор, выделить необходимые условия получения достоверных результатов, расширить границы применимости энергодисперсионного спектрометра EDX-900HS.

1. Определение химического состава сплавов золота. Образцы для анализа представлены в виде проволоки белого, желтого и красного золота толщиной соответственно 1.6 мм, 1.0 мм, 2.2 мм (табл. 1).

В рамках программного обеспечения EDX-900HS создана аналитическая группа prov-Au-Cu-

Zn-Ag-Ni для количественного анализа сплавов, измерены спектры образцов и построены градуировочные зависимости интенсивность–содержание для золота, серебра, меди, никеля, цинка (табл. 2).

На рис. 1 представлены рентгеновские энергодисперсионные спектры трех сплавов золота. Сопоставление спектров дает возможность идентификации состава ювелирных изделий из золота.

2. Изучение влияния фильтров первичного рентгеновского излучения энергодисперсионного прибора EDX-900HS на спектры флуоресценции образцов, содержащих хлор. В современных рентгеновских спектрометрах используется корректировка спектра рентгеновской трубки с помощью фильтров, представляющих собой тонкие слои из материалов с различным коэффициентом поглощения. В табл. 3 приведены рекомендации по использованию первичных фильтров в спектрометре EDX-900HS с анодом из Rh.

Спектр некоторых элементов, например хлора в породах, полностью маскируется спектром анода (энергии Cl K α , -K β линий 2.622 и 2.816 кэВ, для Rh La, -Lb1 соответственно 2.697 и 2.835 кэВ).

Объектом исследования в данной работе являются NaCl (таблетка диаметром 40 мм) и приготовленная смесь горной породы гранита с добавкой NaCl (0.3% Cl) (таблетка 20 мм). В режиме качественно-количественного анализа (см. табл. 4) созданы файлы измерения и получены спектры горной породы, таблетки NaCl без фильтра и с фильтрами из Zr, Al, Ti, Ni, Mo. В условиях эксперимента образец не сдвигался, но менялись условия измерений.

В зависимости от материала фильтра интенсивность линий и фона рассеяния уменьшается. На рис. 2 сопоставлены спектры образца горной породы (0.3% Cl) с различными предварительными фильтрами прибора EDX-900HS. Показана возможность использования алюминиевого фильтра для измерения Ka-линии хлора за счет подавления L-спектра родиевого анода.

В образцах железо-никелевых концентратов ОАО “Русский магний” (г. Асбест) содержание хлора изменяется от 0.1% до 30% Cl. Измерения проб выполняются дважды: по обычной аналитической группе Oxide Vac Na-Sc Ti-U+ и с фильтром из алюминия Oxide Vac Na-U+fAl. При высоком хлоре в образцах значения потерь при прокаливании, определяемых весовым методом, следует пересчитать.

3. Анализ каменных образцов. Большой объем спектрометрической камеры EDX – 900HS позволяет поместить образцы различной формы диаметром до 300 мм и высотой до 150 мм. Коллиматоры 10 мм, 3 мм и 1 мм выделяют соответствующую площадь объекта и дают возможность анализировать даже отдельные вкрапленности природных каменных срезов. Специальная радиально-угловая платформа фирмы SHIMADZU, позволяющая задавать область анализа, в отсек для образцов

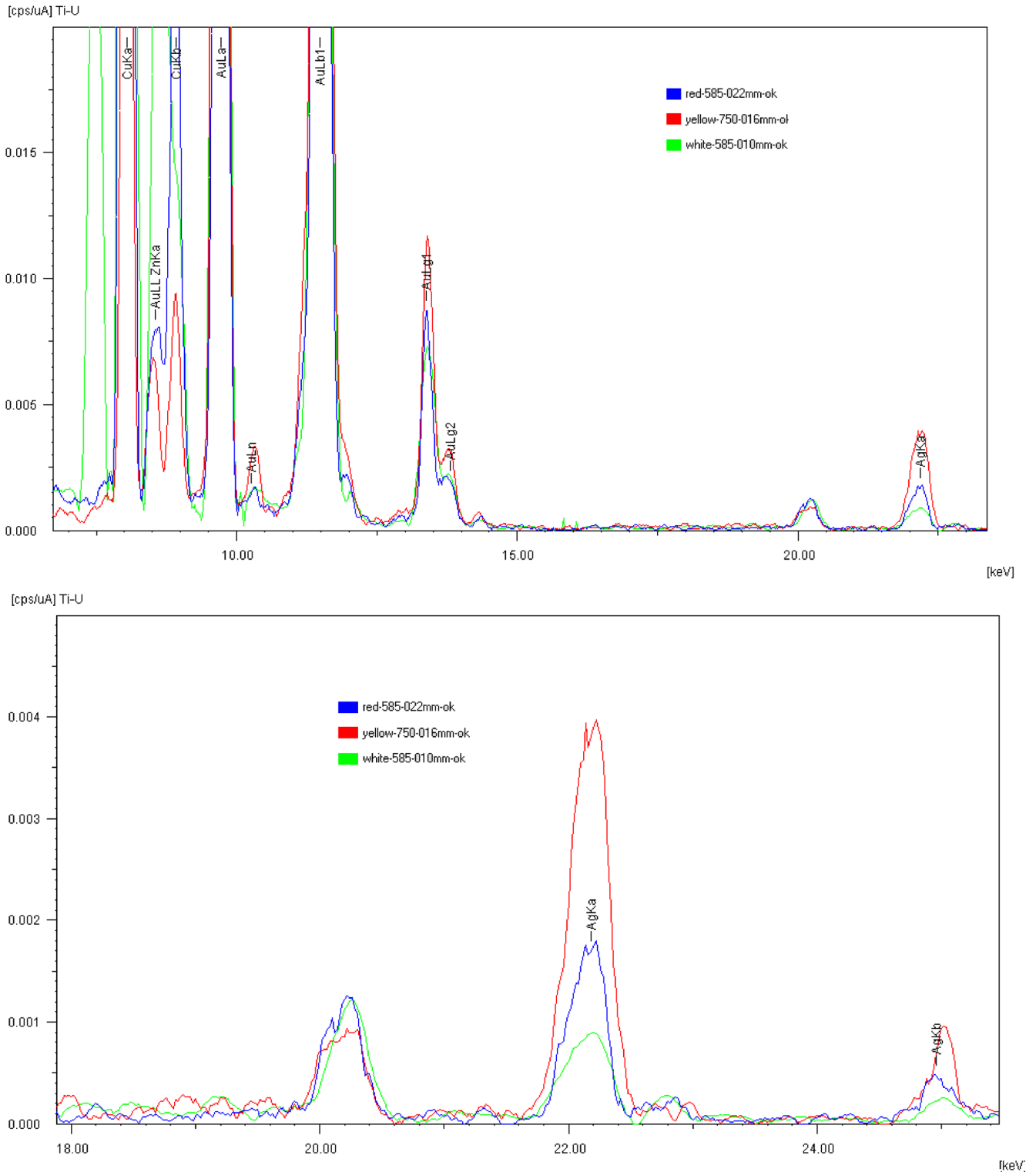


Рис. 1. Рентгеновские спектры образцов красного, желтого и белого золота на приборе EDX-900HS. Вверху – полный спектр, внизу – его фрагмент (правая часть).

не установлена. Необходимо вручную поместить пробу, ориентируясь на центр заслонки окна рентгеновской трубки. Работая с полировками кремнистых пород Кузнецовой Е.В., исследуемый участок мы дополнительно диафрагмировали медной пла-

стинкой с отверстием ~ 3 мм; отсутствие в спектре Cu Ka -линии подтверждало правильность установки образца.

Важной особенностью при измерении природных объектов, особенно осадочных пород, являет-

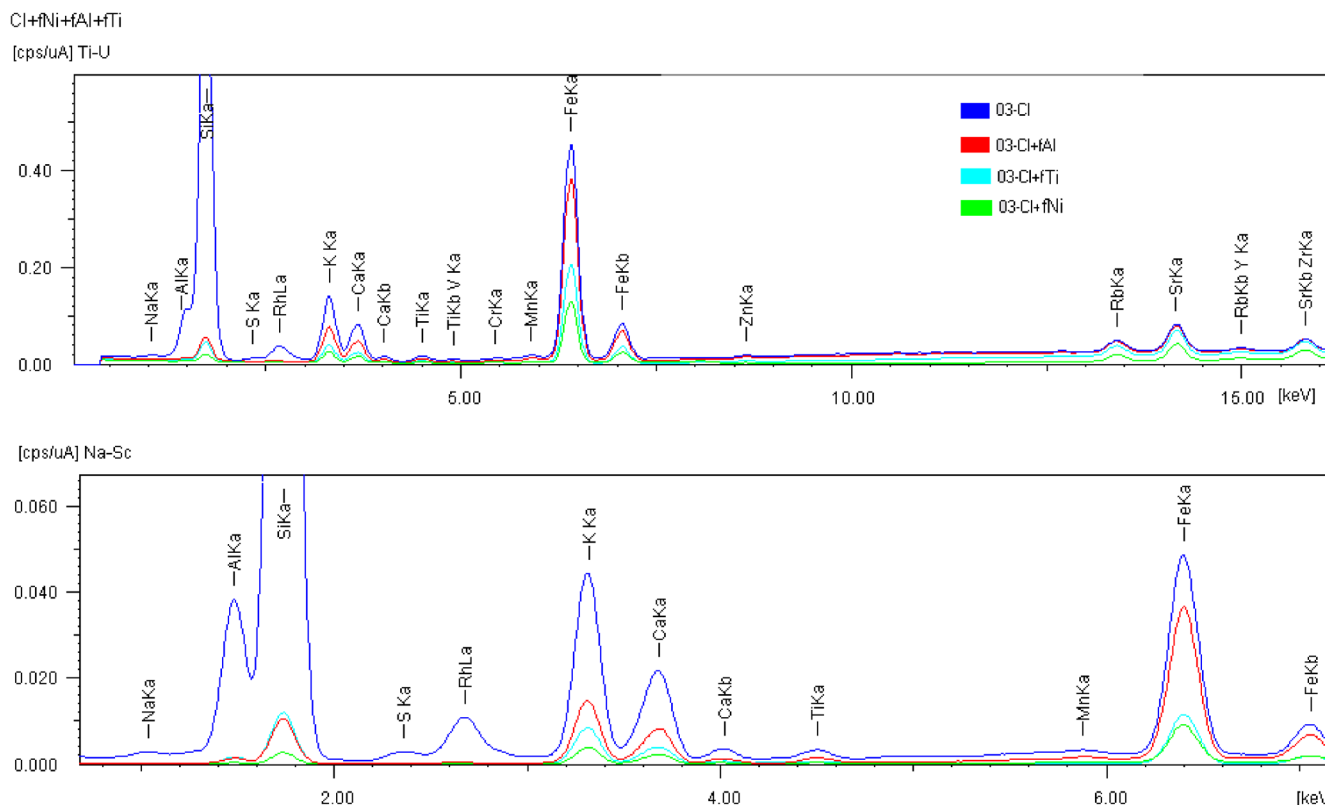


Рис. 2. Сопоставление спектров гранита без фильтра и с предварительными фильтрами из Al, Ti, Ni прибора EDX-900HS.

ся их пористая структура. Достижение вакуума в спектрометрическом объеме затрудняется и приходится увеличить принятое в Instrument Environment программе значение 30 Па начала экспозиции до 40–50 Па или выполнять измерение в среде воздух, потеряв при этом в чувствительности легких элементов.

Так как построение градуировок с использованием стандартных образцов горных пород в случае каменных объектов неприменимо, расчет содержаний выполняется только в режиме качественно-количественного анализа способом фундаментальных параметров (FP). По ГСО гранодиорита СГД-1 для каждого элемента предварительно рассчитаны коэффициенты чувствительности (из соотношения теоретических и экспериментальных интенсивностей), что и позволяет анализировать силикатные породы. Определить же стехиометрический состав, например, чистой соли или окисла данным способом не удастся, но можно получить сравнительный анализ образцов. При этом необходимо отметить и идентифицировать все интенсивные линии рентгеновского спектра, т.к. выполняется нормировка на 100%. После определения потерь при прокаливании весовым химическим методом результаты вычислений пересчитываются, что существенно для карбонатных, осадочных и основных пород.

Выводы. Проведенные методические работы подтверждают широкие возможности энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-900HS фирмы SHIMADZU для первичного лабораторного анализа различных объектов и определения состава порошковых и каменных образцов горных пород.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блинов И.А., Хворов П.В. Применение рентгенофлуоресцентного анализа при геохимической съемке // Минералы: строение, свойства, методы исследования Мат-лы Всеросс. молодежной науч. конф. Мисс: ИМин УрО РАН, 2009. С. 89–91.
2. Горбунова Н.П., Татарина Л.А. Применение стандартных образцов предприятия – аттестованных смесей горных пород для повышения правильности рентгеноспектрального флуоресцентного анализа // Ежегодник-2007. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2008. С. 392–394.
3. Хиллер В.В., Горбунова Н.П., Пупышев А.А., Киселёва Д.В. Применение энергодисперсионного рентгеновского спектрометра EDX-900HS для определения состава горных пород // Ежегодник-2005. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2006. С. 444–450.
4. The chemical analysis of rock powders by automatic X-ray fluorescence. Chemical Geology. 1969. V. 5. № 1. Special Issue. 88 p.