

МНОГОКАНАЛЬНЫЙ СПЕКТРОМЕТР СРМ-35 – НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИЛИКАТНОГО РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

© 2015 г. Н. П. Горбунова, Л. А. Татарина

В 2014 г. введен в эксплуатацию новый многоканальный рентгеновский спектрометр СРМ-35 (НПО “Научприбор”, г. Орел).

По сравнению с предыдущими приборами СРМ-18 и СРМ-25 отличительными особенностями СРМ-35 являются автономная система водяного охлаждения (АСВО), программно-управляемое питающее рентгеновское устройство FF-4 “Spellman” и установленные в каналах-монохроматорах натрия, магния, алюминия и углерода кристаллы нового типа – МИС (многослойная интерференционная структура), оптимальные для анализа этих элементов. Все 16 спектрометрических каналов фиксированного типа с применением изогнутых кристаллов-анализаторов по схеме Иоганна и Иоганссона: С, Na, Mg, Al (МИС), Si (PET), P, S (Ge), K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Pb – LiF(200) отличаются радиусом изгиба и углом отражения аналитической линии. Рентгеновская трубка ЗРХВ2, материал анода – родий. Детекторы рентгеновского излучения: сцинтилляционные (для Fe, Ni, Pb) и проточно-пропорциональные с рабочим газом аргонметановая смесь (90% Ar, 10% CH₄) и для канала углерода – баллон с гелием (88% He, 12% CO₂).

Обслуживание спектрометра СРМ-35 осуществляется через персональный компьютер, благодаря специализированному интерфейсу и Пакету прикладных программ “АЛЬФА-35”, разработанных ООО “Форатех” для проведения рентгеноспектрального анализа на основе многоканальных спектрометров.

Цель данной работы – выбор условий измерения и построение калибровок для различных типов горных пород на многоканальном спектрометре СРМ-35, метрологическая аттестация методики силикатного анализа.

ВЫБОР УСЛОВИЙ ИЗМЕРЕНИЯ И ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОК

Схема анализа серийных проб, реализуемая на многоканальных спектрометрах с фиксированными определяемыми элементами, не изменилась для СРМ-35 по сравнению с приборами СРМ-18, СРМ-25 и предваряется измерениями достаточно большого количества стандартов (спрессованных в таблетки диаметром 40 мм) и созданием ка-

либровок по типам пород. Программное обеспечение (ПО) является функциональным аналогом пакета “АЛЬФА-25”, работающего со спектрометром СРМ-25, но переработанное с учетом специфики управления СРМ-35.

Используется реперный образец для оперативного контроля работы прибора и расчета относительных интенсивностей элементов, которые более стабильны во времени, меньше зависят от температурных колебаний, замены детектора рентгеновского излучения и др. Ранее репером служил стандарт гранодиорита СГД-1 (для измерений хромитов – с добавкой окиси хрома). Новый репер для СРМ-35 мы изготовили смешением 1:1 порошка СГД-1 со стандартным образцом, содержащим в большем количестве серу, углерод, ванадий, хром, никель, свинец – именно для того, чтобы и в этих спектрометрических каналах получить устойчивые пики, достаточные абсолютные интенсивности элементов. При измерении хромитов репером служит стандартный образец ВИМС ХВ-1. Кроме того, для определения высоких содержаний серы и железа в новых объектах анализа – сульфидных рудах и кернах нефтяных скважин – нами были приготовлены четыре смеси из ГСО осадочных пород и пирита [2].

В ПО СРМ-35 нами созданы файлы следующих продуктов: SIL – силикатные (кислые и основные) горные породы, GIP – гипербазиты, RUD – руды железные, KAR – карбонаты, CROM – хромиты, OSAD – осадочные породы, SIL-KERN – аргиллиты из кернов нефтяных скважин, KERN – с высоким содержанием серы, СОК – кремнеземистые породы. Режим работы рентгеновской трубки 40 кВ/20 мА одинаков для всех продуктов, используются фильтры для уменьшения интенсивности железа в рудах и кальция в карбонатах. Градуировочные коэффициенты рассчитываются в программе “Калибровка” как зависимость измеренной интенсивности линии элемента от его содержания в стандартах, но влияет и общий состав образца (“эффект матрицы”) и присутствие отдельных соседних элементов (эффекты возбуждения или поглощения). Как правило, все каналы спектрометра являются измеряемыми, но не все аналитическими (по терминологии ПО) для данного продукта, а только обеспеченные образцами срав-

Таблица 1. Условия измерения и пределы определения натрия на спектрометрах СРМ-35, XRF-1800 и EDX-900HS

Параметр	СРМ-35	XRF-1800	EDX-900HS
Среда	Вакуум	Вакуум	Вакуум
Ширина коллиматора, мм	32	30	10
Анод рентгеновской трубки	Родий	Родий	Родий
Напряжение на РТ, кВ	40	40	20
Макс. сила тока РТ, мА	20	95	1
Оптическая схема	Иоганна	Соллера	–
Кристалл-анализатор	МИС	ТАР	Нет
Измерение фона	Нет	Да	Да
Детектор	Проточно-пропорциональный	Проточно-пропорциональный	Полупроводниковый Si (Li)
Экспозиция, с	Три измерения по 20 с	100	150
Предел определения, %	0.2	0.1	1.5

нения, позволяющими построить надежную калибровку элемента, например никеля, в гипербазилах и свинца в сульфидных рудах.

Актуальной аналитической задачей для нас всегда было рентгенофлуоресцентное определение натрия. Другие методы (пламенная фотометрия, атомная абсорбция) требуют предварительной химической подготовки и более длительны, поэтому еще при запуске волнового спектрометра XRF-1800 в 2012 г. **первым освоен анализ Na₂O** в породах. Возможности кристалл-дифракционных приборов, безусловно, шире, чем используемого для этой цели ранее энергодисперсионного спектрометра EDX-900HS, за счет лучшего разрешения линий, интенсивности и контрастности спектра [3, 4]. Новый многоканальный спектрометр СРМ-35 позволяет определять содержание натрия одновременно с остальными пороодообразующими элементами.

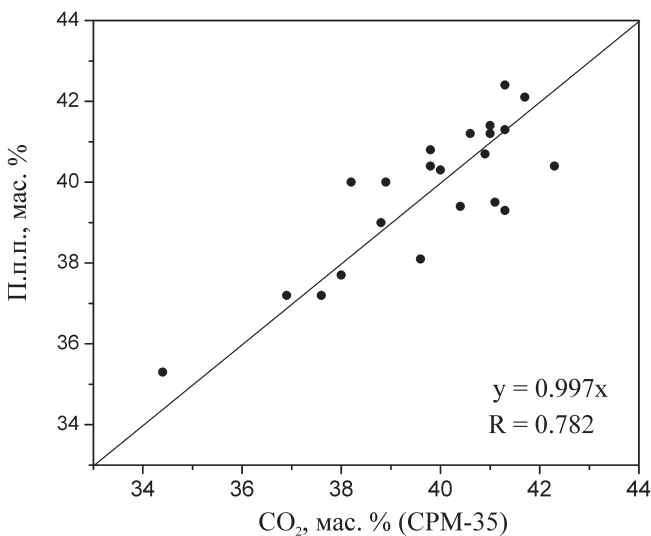


Рис. 1. Сравнение результатов измерения углерода на СРМ-35 с потерями при прокаливании в карбонатах.

В табл. 1 сравниваются основные параметры измерений на спектрометрах СРМ-35, XRF-1800 и EDX-900HS.

Впервые в отечественных спектрометрах на приборе СРМ-35 установлен канал углерода; он настраивается по контрольному образцу, содержащему 50% С (юстировка других каналов выполняется по образцам с 1%-й концентрацией элемента). Калибровка по измеренным стандартным образцам карбонатов с содержанием от 21 до 46% CO₂ позволяет полуколичественно анализировать породы в данном диапазоне, а также использовать значения интенсивности углерода как индикатор повышенного содержания органического вещества в кернах.

На рис. 1 приведено сравнение результатов измерения углерода на СРМ-35 с потерями при прокаливании (п.п.п.) в карбонатах.

АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИКИ СИЛИКАТНОГО АНАЛИЗА

Предыдущая методика рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре СРМ-18 прошла метрологическую аттестацию в Уральском государственном научно-исследовательском институте метрологии (ФГУП “УНИИМ”) при аккредитации лаборатории ФХМИ в 2007 г. [1]. С тех пор появилось новое оборудование, добавилось количество стандартных образцов, в том числе благодаря участию в Международной программе GeoPT, и истек срок аттестации методики.

Для аттестации методики анализа пороодообразующих элементов на СРМ-35 выбраны несколько стандартных образцов, охватывающих диапазон содержаний компонентов, и в разное время сделано не менее пяти измерений каждого ГСО. Расчет погрешностей воспроизводимости и правильности измерения элементов (от Na до Ni) **выполнен** согласно нормативным документам по определению химического состава минерального сырья. “Методика измерений массовой доли химических элементов и их оксидов методом рентгенофлуоресцентно-

го анализа на спектрометре рентгеновском многоканальном СРМ-35” аттестована Центром метрологии и сертификации “Сертимет” УрО РАН (свидетельство № 88-16360-11-01.00076-2014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вотяков С.Л., Киселева Д.В., Неустроева И.И.* Об аккредитации лаборатории физических и химических методов исследования минерального вещества ИГГ УРО РАН // Ежегодник-2007. Екатеринбург, 2008. С. 377–382.
2. *Горбунова Н.П., Татарина Л.А.* Применение стандартных образцов предприятия – аттестованных смесей горных пород для повышения правильности рентгеноспектрального флуоресцентного анализа // Ежегодник-2007. Екатеринбург, 2008. С. 392–394.
3. *Ревенко А.Г.* Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, Сиб. издат. фирма, 1994. 264 с.
4. *Хиллер В.В., Горбунова Н.П., Пупышев А.А., Киселева Д.В.* Применение энергодисперсионного рентгеновского спектрометра EDX-900 HS для определения состава горных пород // Ежегодник-2005. Екатеринбург, 2006. С. 444–450.