

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРОБ ВУЛКАНОГЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОД И РУД С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО СПЕКТРОМЕТРА S4 PIONEER

Е.В. Карташева

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, 683006,
e-mail: shuvalov@kscnet.ru*

Характеристика аппаратуры и особенности метода

Последовательный рентгеновский спектрометр S4 PIONEER фирмы «Bruker AXS», (ФРГ) – это аналитический комплекс, позволяющий путем качественных, полуколичественных и количественных измерений определять содержания химических элементов от F до U в твердых образцах. Измерения проводятся по созданным методикам в автоматическом режиме и в зависимости от условий можно определять концентрации элементов от 0.1 ppm до 100 %.

Нами решались следующие задачи: выбор оптимальной методики пробоподготовки, создание количественного метода (методов) анализа, определение пределов обнаружения каждого элемента для количественного и полуколичественного методов, установление метрологических характеристик количественного анализа.

Аналитическим сигналом в рентгенофлуоресцентном анализе (РФА) является интенсивность линии характеристического рентгеновского спектра элемента [1]. Отработка методики для конкретной аналитической задачи осуществлялась путем выбора оптимальной методики пробоподготовки, подбора оптимальных параметров съемки (выбор активных спектральных линий, времени счета импульсов и т.д.), обработки полученных сигналов с помощью пакета программ и построения градуировочной характеристики для каждого определяемого элемента с использованием образцов стандартного состава в количестве, достаточном для перекрытия всего диапазона возможных концентраций данного элемента в геохимических пробах (рис. 1).

На величину аналитического сигнала существенно влияет химический состав и физическое состояние анализируемого образца [1]. Это – матричные эффекты. Учет матричных эффектов в данном случае обеспечивается математическим аппаратом программного обеспечения SPECTRA^{plus}, имеющимся в комплекте поставки.

Подготовка проб к анализу

В прободержатели автоматического загрузчика прибора помещаются образцы дискообразной формы диаметром 40 мм. При имеющейся комплектации прибора излучателем для РФА может служить монолитный твердый отшлифованный образец, прессованная таблетка из измельченного материала или боратное стекло. Наиболее быстрым по времени является РФА с применением прессованного излучателя. Однако, здесь наблюдается т.н. эффект микроабсорбционной неоднородности излучателя, являющийся основным источником погрешности анализа. Жесткие требования к степени измельчения образцов (размер зерна не более 50 мкм) и вращение излучателя в процессе измерения интенсивностей позволяют существенно снизить влияние этого фактора.

Гомогенность стеклообразного излучателя устраняет эффект микро-абсорбционной неоднородности [1]. Но изготовление стеклянных излучателей – процедура более длительная, трудо- и энергоемкая по сравнению с изготовлением прессованной таблетки, а качество излучателей в большой мере зависит от субъективных факторов (навыка и искусства оператора) [5]. При этом в процессе сплавления пробы возможно возникновение неустраняемых факторов погрешности таких, как потери летучих компонентов –

хлора, фтора, мышьяка, а также неоднородности стекла вследствие повышенного газообразования в процессе сплавления и т.п.

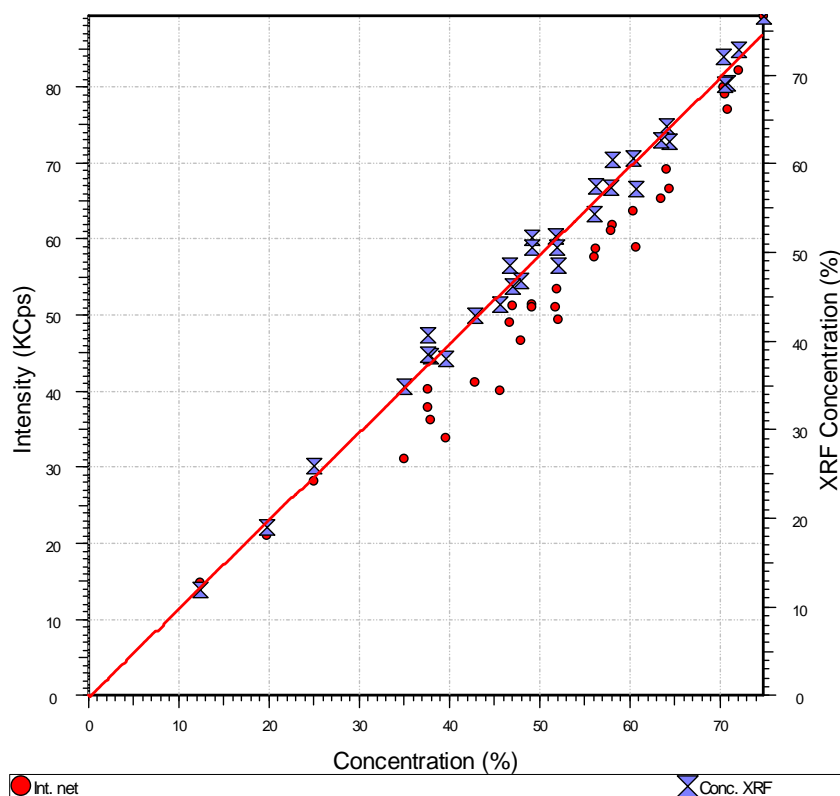


Рис. 1. Градуировочная характеристика – зависимость интенсивности спектра элемента от его концентрации в образце. I [kcps] – интенсивность РФА, килоимпульсы; С, % - концентрация элемента в образце

Результаты и их обсуждение

Для оптимизации условий РФА и для оценки метрологических характеристик метода [4] был проведен ряд исследований различных образцов горных пород.

В первую очередь были проведены сравнительные исследования стандартных образцов различного состава с разной пробоподготовкой (более 20 образцов).

Таблица 1. Результаты анализа ГСО 519-88 (СТ-2а) трапп

Элемент (оксид), %	Аттестов. значение концентр. %	Найденное значение, % (стекло)	Найденное значение, % (таблетка)	Расхождение, % (стекло)	Расхождение, % (таблетка)	Норматив контроля точности, %
SiO ₂	47.9	48	47.8	0.1	0.1	0.79
TiO ₂	1.59	1.62	1.63	0.03	0.04	0.18
Al ₂ O ₃	14.63	14.5	15.1	0.13	0.47	0.84
Fe ₂ O ₃ total	14.62	14.66	14.51	0.04	0.11	0.5
MnO	0.21	0.2	0.198	0.01	0.012	0.059
MgO	7.51	7.57	7.33	0.06	0.18	0.57
CaO	10.42	10.4	10.3	0.02	0.12	0.55
Na ₂ O	2.32	2.32	2.58	0	0.26	0.31
K ₂ O	0.46	0.465	0.48	0.005	0.02	0.12
P ₂ O ₅	0.17	0.17	0.19	0	0.02	0.026

Результаты оценки точности показали, что в целом норматив контроля не превышает ни в случае использования стекла в качестве излучателя, ни в случае использования прессованной таблетки (табл. 1). Однако точность в первом случае заметно выше по всем элементам, что объясняется гомогенностью образца [5]. Таким образом, сплавление образцов целесообразно, если задачей исследования является только прецизионное определение всех компонентов макросостава проб.

Для оценки точности метода были также проведены сравнительные исследования рядовых образцов горных пород методом РФА с прессованными излучателями и химическими методами, выполненными в аналитическом центре (табл. 2).

Таблица 2. Сопоставление результатов РФА и химического анализа

Элемент (оксид), %	Результат РФА, %	Результат хим. анализа, %	Относительное расхождение результатов, %	Допустимое отн. расхождение, %
SiO ₂	62.52	62.2	0.51	1.60
TiO ₂	0.545	0.56	2.71	21.0
Al ₂ O ₃	16.2	16.39	1.17	8.20
FeO	2.15	1.98	8.23	15.1
Fe ₂ O ₃	2.36	2.66	11.95	16.3
MnO	0.096	0.07	31.33	39.6
MgO	3.52	4.03	13.51	15.1
CaO	6.11	5.90	3.50	11.7
Na ₂ O	4.44	4.66	4.84	18.6
K ₂ O	1.19	1.20	0.84	23.3
P ₂ O ₅	0.162	0.11	38.24	21.7

Наибольшее расхождение результатов отмечены по Mn, Mg, K, Na, Ca. Эти расхождения для ряда элементов объясняются ошибками при анализе методами атомно-абсорбционного спектрофотометра (ААС) и пламенной эмиссии на старом оборудовании, техническое состояние которого и объясняет наличие неустраняемой погрешности, расхождения в определении магния обусловлены также и погрешностью его определения методом РФА, о чем пойдет речь далее.

Для ряда проб представилась возможность сопоставить результаты анализов, выполненных методом РФА нами и в других российских и зарубежных лабораториях.

В таблице 3 представлено сопоставление результатов РФА, проведенных нами, и в научном центре IfM-GEOMAR (г. Киль, ФРГ). Дубликаты проб и результаты анализов предоставлены Д.П. Савельевым (лаборатория подводного вулканизма).

Таблица 3. Сопоставление результатов РФА разных лабораторий

Элемент (Оксид), %	АЦ ИВиС ДВО РАН	НЦ IfM-GEOMAR (г. Киль, ФРГ)	Относительное расхождение результатов, %	Допустимое отн. расхождение, %
SiO ₂	46.37	46.97	1.29	2.73
TiO ₂	2.79	2.65	5.15	14.98
Al ₂ O ₃	14.69	14.45	1.65	9.75
Fe ₂ O ₃	14.34	14.42	0.56	5.83
MnO	0.247	0.25	1.21	22.11
MgO	6.05	5.93	2.00	12.72
CaO	11.0	11.54	4.79	8.92
Na ₂ O	2.39	2.5	4.50	22.11
K ₂ O	0.088	0.08	9.52	63.72
P ₂ O ₅	0.26	0.29	10.91	22.71

В таблице 4 приведены сравнительные данные с лабораторией Филиппа Кайла Горно-технологического института штата Нью-Мексико, США и с лабораторией РФА ИГЕМ РАН. Дубликаты проб и результаты предоставлены А.Ю. Озеровым (лаборатория активного вулканизма).

Таблица 4. Сопоставление результатов РФА разных лабораторий

Элемент (Оксид),%	АЦ ИВиС ДВО РАН	New Mexico Institute of Technology and Mining, USA (I)	ИГЕМ РАН (II)	Относит. расхождение (I)	Относит. расхождение (II)	Допустимое отн. расхождение
SiO ₂	60.07	60.1	61.36	0.05	2.12	1.90
TiO ₂	1.05	1.11	1.07	5.56	1.89	19.38
Al ₂ O ₃	16.92	16.55	15.54	2.21	8.50	9.75
Fe ₂ O ₃	6.38	7.02	6.87	9.55	7.40	11.89
MnO	0.14	0.16	0.154	13.33	9.52	30.43
MgO	2.08	2.56	2.04	20.69	1.94	17.95
CaO	4.83	5.20	4.88	7.38	1.03	18.78
Na ₂ O	4.64	4.43	3.92	4.63	16.82	22.11
K ₂ O	1.89	2.0	1.91	5.66	1.05	27.7
P ₂ O ₅	0.53	0.56	0.495	5.50	6.83	16.64

Для количественного определения содержания микроэлементов в горных породах на спектрометре S4 PIONEER в начале 2007 г. институтом была приобретена программа GEO-QUANT, разработанная фирмой «Bruker AXS». Она построена на основе большого количества стандартных образцов и позволяет определять концентрации элементов в широком диапазоне, начиная со следовых количеств (табл. 5). В качестве

Таблица 5. Диапазон определения концентраций микроэлементов методом РФА из прессованного материала

Analyt	Typical Detection Limit, pm	Highest Concentration, ppm
Sc	1.5	100
V	1.6	500
Cr	2.8	3000
Ni	1.6	2500
Cu	2.1	1000
Zn	1.6	3000
As	2.3	350
Rb	0.8	3500
Sr	0.8	1500
Y	0.9	150
Zr	1.4	1000
Nb	0.9	1000
Mo	3.0	150
Ba	5.0	2500
La	4.5	350
Ce	1.6	2500
Pb	1.4	2500
Th	1.2	1000
U	2.0	600

излучателя используется прессованная таблетка. Согласно фирменным рекомендациям рецептура пробоподготовки для такого анализа несколько отличается от рецептуры, отработанной нами для анализа макросостава. На основании исследования серии из более 40 стандартных образцов методика была откорректирована таким образом, чтобы стало возможным использование одного излучателя для анализа макро- и микросостава образца породы. В результате отработки данной методики были уточнены диапазоны концентраций определяемых микроэлементов.

Кроме этого отработанные методики были расширены в связи с задачами, поставленными научными подразделениями института. При определении микрокомпонентов в породах дополнительно измеряются концентрации S, F, Co, Ga (табл. 6).

Таблица 6. Пределы обнаружения дополнительных элементов

Элемент	Предел обнаружения, ppm
S	50
F	100
Co	5
Ga	5

В результате проведенных исследований мы имеем методики для анализа образцов горных пород на петрогенные и микро-элементы, показатели точности которых подтверждаются сличительными межлабораторными испытаниями. Для микроэлементов проведено сопоставление результатов РФА в АЦ ИВиС и в научном центре IfM-GEOMAR (г. Киль, ФРГ) методами РФА и ICP-MS (табл. 7). Данные предоставлены Д.П. Савельевым (лаборатория подводного вулканизма).

Таблица 7. Сопоставление результатов РФА разных лабораторий

Элемент, ppm	АЦ ИВиС ДВО РАН	НЦ IfM-GEOMAR (г. Киль, ФРГ)	Относительное расхождение результатов, %	Допустимое отн. расхождение, %
Cr	601	564	6.35	27.7
Ni	261	199	8.19	55.4
V	286	274	4.29	58.1
Zn	66	60	9.52	74.8
Nb	13	8	47.62	83.0
Pb	14	10	33.3	69.3
Rb	11	12	8.70	83.0
Ba	157	120	26.7	83.0
Sr	285	240	17.1	80.4
Y	23	26	12.2	83.0
Zr	92	98	6.32	66.5
Ga	16	15	6.50	58.1
Co	44	37	17.3	83.0

Превышений норматива межлабораторной воспроизводимости нет. Было проведено также сопоставление результатов РФА и ICP-MS (табл. 8). Результаты предоставлены А.В. Колосковым (лаборатория петрологии и геохимии).

При концентрациях в образце на пределе обнаружения отмечены несовпадения по Ni и Pb, но они носят единичный характер. На данном этапе было обнаружено существенное завышение результатов по Cr (табл. 8, 9). Для выяснения причин этой погрешности была проведена серия исследований ГСО горных пород различного состава (табл. 10). Систематической составляющей погрешности не выявлено.

Данные, предоставленные С.А. Хубуная, позволяют рассматривать в качестве возможной причины возникновения этой ошибки заражение пробы материалом помольного оборудования.

Таблица 8. Сопоставление результатов РФА и ICP-MS

Элемент, ppm	АЦ ИВиС ДВО РАН, РФА	НЦ IfM-GEOMAR (г. Киль, ФРГ), ICP-MS	Относительное расхождение результатов, %	Допустимое отн. расхождение, %
Sc	15	14	6.90	83.0
V	148	141	4.84	69.3
Cr	123	9	173	83.0
Ni	12	4	100	83.0
Cu	127	133	4.62	83.0
Zn	92	65	34.4	74.8
Rb	59	51	14.6	83.0
Sr	461	403	13.4	80.4
Y	36	27	28.6	83.0
Zr	181	173	4.52	58.1
Nb	4	4	0.00	83.0

Таблица 9. Результаты РФ определения хрома при различных способах измельчения образцов

Шифр образца	Результат РФА при подготовке проб на истирателе, ppm	Результат РФА при подготовке проб в агатовой ступке, ppm
01	20	14
02	112	14
03	124	16

Таблица 10. Результаты контрольных исследований ГСО

Наименование ГСО	Аттестован. значение конц. Cr, ppm	Найденное значение конц. Cr, ppm	Расхождение, ppm	Норматив контроля точности, ppm
ГСО 2118-81 ИГЕМ РАН	21	18	3	7.3
STM-1 U.S. GEOLOGICAL SURVEY	4.3	5	0.7	1.5
ГСО 3132-85 Инст. Геохими СО РАН	140	171	31	32
ГСО 520-84 Инст. Геохими СО РАН	31	36	5	10.7

«Заражение» проб носит случайный характер, не связанный с анализом на спектрометре. Подобная ситуация возникла при анализе проб лаборатории геологии геотермальных полей, когда по оценкам специалистов найденные высокие содержания хрома не подтверждались геохимической природой образцов пород.

Выводы

Регулярный межлабораторный (внешний) контроль и оперативная обратная связь между научными подразделениями института (заказчиками) и специалистами аналитического центра поможет своевременно выявлять ошибки анализа или проблемные места и эффективно осуществлять контроль качества РФА и аналитических работ в целом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф.* Рентгенофлуоресцентный анализ силикатов. Новосибирск: Наука, 1984. 225с.
2. *Морковкина В.Ф.* Химические анализы изверженных горных пород. Каталог. М: Наука, 1964, 250 с.
3. *Наумов В.Б., Коваленко В.И., Дорофеева В.А.* Средние содержания петрогенных, летучих и редких элементов в магматических расплавах различных геодинамических обстановок // *Геохимия*. 2004. № 10. С. 1113-1124.
4. *Онищенко А.М.* Новый подход к повышению точности рентгенофлуоресцентного анализа // *Журнал аналитической химии*. 1997. Том 52. № 10. С. 1030-1035.
5. *Рощина И.А., Шевалеевский И.Д., Коровина Н.А.* Рентгенофлуоресцентный анализ образцов горных пород переменного состава // *Журнал аналитической химии*. 1982. Том 37. № 9. С. 1611-11618.
6. МИ 2336-2002. Показатели точности, правильности и прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. ФГУП УНИИМ. Екатеринбург, 2004. 45 с.
7. МУ № 80 Управление качеством аналитических работ. Внутренний лабораторный контроль воспроизводимости результатов количественного химического анализа. М: ВИМС, 1999. 58 с.

CHEMICAL COMPOSITION OF IGNEOUS ROCKS AND ORES SAMPLES ON DATA OF S4 PIONEER X-RAY SPECTROMETER ANALYSES

Ye.V. Kartasheva

*Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006
e-mail: shuvalov@kscnet.ru*

Aims of this research are: selection of the optimum method of sample preparing for X-ray fluorescence analysis of volcanogenic rocks, creation of quantitative methods of the analysis of their chemical composition, defining of the limits of finding of each element and determination of the metrological features of the method. The collation of the metrological features of the method of X-ray fluorescence analysis with other physico-chemical methods of the analysis of rocks was organized. Possibility of the discovering of systematic inaccuracies of the determination of chemical elements is considered on the base of results of the comparative estimation of the interlaboratory reproducing of results of the analysis.