

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРОМЕТРА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ S2 PICOFOX ДЛЯ АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД

С.В. Пантеева¹, Т.Ю. Черкашина¹, А.Г. Ревенко¹, А.Л. Финкельштейн²

¹ Учреждение Российской академии наук Институт земной коры
Сибирского отделения РАН
664033, г. Иркутск, Лермонтова, 128
panteeva@crust.irk.ru

² Учреждение Российской академии наук Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения РАН
664033, г. Иркутск, Фаворского, 1А

Поступила в редакцию 21 июля 2011 г.

Оценена возможность применения рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (TXRF) для определения содержаний элементов в суспензиях из порошковых геологических образцов. Проведены исследования по выбору материала подложки, на которую наносится проба в форме суспензии, а также оптимальных условий приготовления и измерения излучателей. В качестве подложки выбраны кварцевые отражатели. Для выбранных условий оценены пределы обнаружения следовых и основных элементов в суспензиях образцов горных пород. Выполнен эксперимент по схеме однофакторного дисперсионного анализа для оценки погрешности приготовления излучателей. Проведены теоретические и экспериментальные исследования зависимости интенсивности рассеянного первичного рентгеновского излучения от химического состава и поверхностной плотности пробы. Это даёт возможность моделирования эксперимента в случае TXRF.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением, TXRF, суспензии горных пород.

Пантеева Светлана Владимировна – младший научный сотрудник Аналитического центра Института земной коры СО РАН.

Область научных интересов – масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой анализ природных материалов, геохимия редкоземельных элементов.

Автор 24 научных публикаций.

Черкашина Татьяна Юрьевна – кандидат геолого-минералогических наук, младший научный сотрудник Аналитического центра Института земной коры СО РАН.

Область научных интересов – рентгенофлуоресцентный анализ природных материалов, геохимические исследования осадочных горных пород.

Автор 37 научных публикаций.

Ревенко Анатолий Григорьевич – доктор технических наук, заведующий Аналитическим центром Института земной коры СО РАН.

Область научных интересов – рентгенофизика; рентгенофлуоресцентный анализ природных материалов и объектов, имеющих археологическую, историческую или художественную ценность.

Автор более 290 научных публикаций.

Финкельштейн Александр Львович – доктор технических наук, заведующий лабораторией рентгеновских методов анализа Института геохимии СО РАН.

Область научных интересов – рентгеноспектральный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, анализ вещества в геохимии, анализ объектов окружающей среды.

Автор более 100 публикаций.

ВВЕДЕНИЕ

Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением (Total Reflection X-Ray Fluorescence - **TXRF**) получает всё более

широкое распространение как метод количественного определения содержаний следовых элементов в различных материалах. Метод TXRF применяется при исследованиях полу-

проводниковых материалов [1-2], атмосферных аэрозолей [3-4], биологических объектов [5-7], культурных ценностей [8, 9] и в других областях [10]. При TXRF анализируются как порошковые, так и жидкие пробы. Одним из условий TXRF-анализа является приготовление образца в виде тонкого слоя толщиной менее 100 мкм, что достигается нанесением пробы в жидком виде на подложку. В литературе [11-12] описан опыт применения TXRF при анализе микроколичеств минеральных объектов и почв. Авторы этих работ использовали предварительное разложение проб кислотами. В обзоре А.Г. Ревенко [10] обсуждались особенности применения варианта рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением для исследования геологических образцов: природных вод, почв, отложений, горных пород и минералов. Основное внимание в обзоре уделено возможностям исследования с помощью TXRF порошковых проб. Отмечено, что удобным вариантом TXRF-анализа порошковых проб является приготовление суспензии, с последующим нанесением аликвоты суспензии на подложку и высушиванием [10, 13-17]. Важно, что метод TXRF позволяет определять содержания следовых элементов в горных породах различного типа, при этом обеспечивается возможность анализа малых количеств вещества массой менее 50 мкг при сравнительно низких пределах обнаружения.

В работе [13] рассмотрена возможность применения суспензий почв и отложений для спектрометра PicoTAX. Воспроизводимые результаты получены для V, Co, Zn, Se, Hg и Pb. Отдельные выбросы отмечены для Cr, Ni и As. В работе [14] обсуждено применение спектрометра с полным внешним отражением EXTRA II для исследования порошковых проб разнообразного химического состава, в том числе представлены примеры исследования пигментов и образцов воздушной пыли. В более ранней работе этих же авторов [15] приведён пример определения Al, K, Ca, Ti, Mn, Cr, Cu, Zn, Rb, Sr и Pb в стандартном образце морского отложения SL 1. Существенные отклонения результатов определения содержаний K, Ca, Sr и Pb не объяснены. Ряд авторов использовали обработку суспензии ультразвуком в течение 30 минут для предотвращения образования сегрегаций [10, 16]. Аналогичным образом готовили суспензию из порошка керамического материала – оксида алюминия [17]. От 5 до 50 мг порошка Al_2O_3 помещали в пластиковые трубки и добавляли 5 мл раствора, содержащего 2.5 мкл Triton X-100 в 50 мл воды. Смесь гомогенизировалась ультразвуком в течение 20 с.

В Аналитическом центре ИЗК СО РАН в июле 2009 г. установлен новый TXRF спектрометр S2 PICOFOX. Анализ литературных данных показал отсутствие исследований по разработке методик определения содержаний

следовых элементов в горных породах на этом спектрометре. Нашей целью являлась оценка возможности анализа суспензий геологических образцов с помощью TXRF и выработка рекомендаций по выполнению отдельных операций приготовления образцов к анализу.

Аппаратура

Измерения выполнены на TXRF-спектрометре настольного типа S2 PICOFOX фирмы Bruker. Основные характеристики спектрометра следующие: потребляемая мощность до 150 Вт, металло-керамическая рентгеновская трубка с Mo-анодом и воздушным охлаждением; номинальный режим работы рентгеновской трубки: напряжение до 50 кВ, сила тока до 750 мкА, мощность до 37 Вт. Спектрометр оснащён плоским многослойным монохроматором (Ni/C) для выделения MoK_{α} -излучения и кремний-дрейфовым детектором (SDD) площадью 10 мм² с энергетическим разрешением 135 эВ на MnK_{α} -линии. Спектрометр снабжён кассетой для автоматической подачи на 25 образцов. Исследуемые образцы наносятся на подложки-отражатели диаметром 30 мм.

Выбор материала отражателя для TXRF-анализа

При TXRF-анализе в качестве материала отражателя используют кварц, акрил, германий, сапфир, стеклоуглерод и др. [10, 18, 19]. К спектрометру S2 PICOFOX прилагаются отражатели из синтетического кварца и акрила, отличающиеся своими фоновыми характеристиками и значением угла падения ϕ первичного излучения на отражатель. Кварцевые отражатели имеют длительный срок службы, однако в TXRF-спектре будет присутствовать излучение SiK_{α} -линии. Акриловые отражатели состоят из кислорода, водорода и углерода, которые не определяются с помощью нашего TXRF-спектрометра. Однако их рекомендуется использовать для анализа только один раз [19].

Оценили зависимость интенсивности фона от материала отражателя с использованием формул, приведённых в работах R. Klockenkamper [18] и J. Knoth и др. [20]. На рис. 1 представлена схема возбуждения рентгеновской флуоресценции в геометрии полного внешнего отражения, когда образец нанесён на отражатель. Интенсивности рассеянного атомами отражателя рентгеновского излучения в направлении детектора I_s рассчитывали по формуле [20]:

$$I_s = I_0(1 - R) \cdot \phi \cdot (\sigma / \mu), \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность монохроматического первичного рентгеновского излучения, R – коэффициент отражения подложки-отражателя,

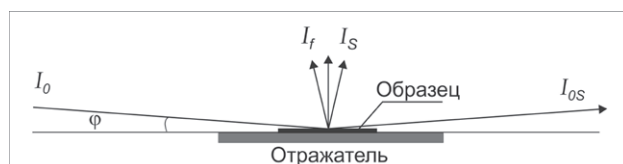


Рис. 1. Схема возбуждения рентгеновской флуоресценции в геометрии полного внешнего отражения. Обозначения: I_0 – интенсивность первичного рентгеновского излучения, φ – угол падения первичного излучения на отражатель, I_s – интенсивность первичного рентгеновского излучения, рассеянного в направлении детектора, I_{0s} – интенсивность отражённого первичного рентгеновского излучения, I_f – интенсивность флуоресцентного излучения, возбуждённого первичным излучением I_0 в образце на отражателе

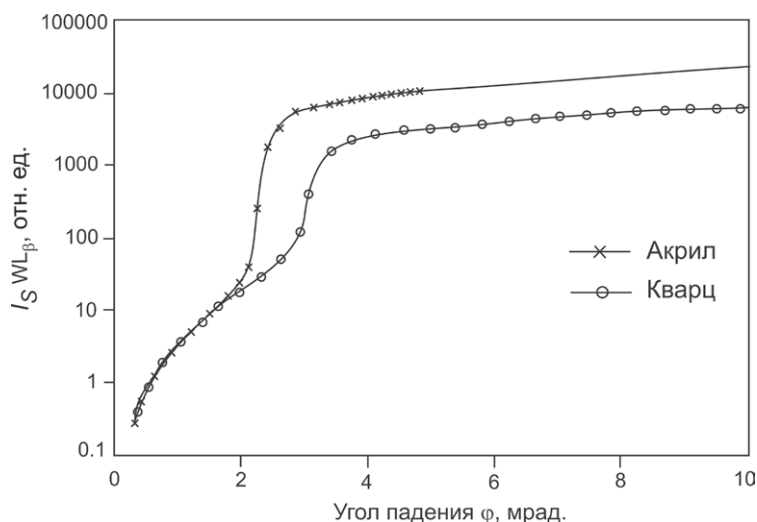


Рис. 2. Зависимость интенсивности рассеянного первичного излучения WL_β -линии от угла падения φ для различных материалов отражателей [20]. Обозначения: I_s – интенсивность первичного излучения, рассеянного в направлении детектора; – расчётные данные; о, х – экспериментальные данные

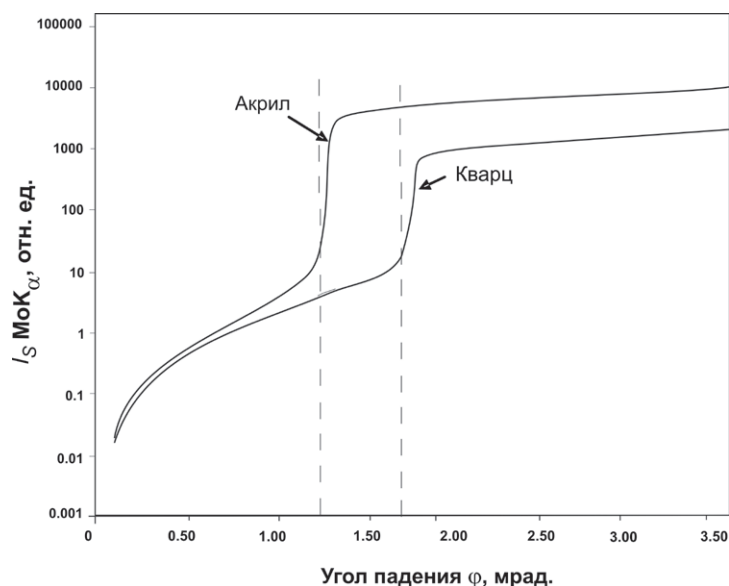


Рис. 3. Зависимость интенсивности рассеянного первичного излучения MoK_α -линии от угла падения $(\varphi_0)_{\max}$. Левая пунктирная линия соответствует $(\varphi_0)_{\max} = 1,326$ мрад ($\sim 0,076^\circ$); правая пунктирная линия – углу падения $(\varphi_0)_{\max} = 1,75$ мрад ($\sim 0,1^\circ$), I_s – интенсивность первичного излучения, рассеянного в направлении детектора

φ – угол падения первичного излучения на отражатель, $\sigma = \sigma_{coh} + \sigma_{inc}$ – коэффициент рассеяния первичного излучения материалом отражателя, μ – коэффициент ослабления первичного рассеянного излучения материалом отражателя.

В качестве примера на рис. 2 приведены зависимости интенсивности рассеянного излучения WL_β -линии от угла падения φ , рассчитанные из выражения (1) для отражателей из акрила и кварца [20] в сравнении с экспериментальными

данными. Наши оценки зависимости интенсивности рассеянного MoK_α -излучения, рассчитанные по формуле (1), для отражателей из акрила и кварца представлены на рис. 3. Из рис. 2 и 3 видно, что при использовании рентгеновской трубки с W-анодом эффект полного внешнего отражения достигается при большем угле падения первичного излучения WL_β -линии, равном 2.739 и 3.66 мрад соответственно для акрила и кварца. Спектрометр S2 PICOFOX оснащён рентгеновской трубкой с Mo-анодом и настраивается на значение угла падения $(\varphi_0)_{\max} \sim 0.1^\circ$ (1.745 мрад), при котором выполняется условие полного внешнего отражения при падении первичного излучения MoK_α -линии на отражатель с образцом. Как видно из рис. 3, для отражателей из акрила при таком значении угла падения это условие нарушается; угол падения $(\varphi_0)_{\max}$ для акриловых отражателей равен 1.326 мрад.

Для оценки влияния материала отражателя на аналитический сигнал приготовили растворы KCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 10 ppm K, Ca и Zn. Раствор KCl готовили путём растворения KCl в воде, растворы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ – растворением CaO и ZnO в 10 % HNO_3 . Нанесённые на подложки образцы высушивали при 80°C на плитке со стеклокерамическим покрытием. Излучатели готовили, изменяя поверхностную плотность наносимого на отражатель материала. При этом аликвоту раствора 10 мкл многократно наносили на отражатель; конечный объём V составил 50 мкл.

На рис. 4 представлены зависимости экспериментальных интенсивностей рассеянного первичного излучения MoK_α -линии от объёма

растворов KCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, нанесённых на отражатели из кварца и акрила. Значения интенсивности MoK_α -линии, измеренной от каждого излучателя с аликвотой от 10 до 50 мкл нормировали на значение интенсивности, измеренной от отражателя без пробы. Интенсивность рассеянного первичного излучения MoK_α -линии, измеренная от кварцевого отражателя, увеличивается в 3-4 раза при достижении аликвоты нанесённого раствора 50 мкл. В случае использования акрилового отражателя интенсивность рассеянного первичного излучения MoK_α -линии практически не зависит от величины V для всех исследованных растворов. Различное поведение зависимости интенсивности рассеянного первичного излучения MoK_α -линии от количества нанесённого на отражатель раствора объясняется тем, что для акрилового отражателя эффект полного внешнего отражения не наблюдается, то есть, коэффициент R стремится к нулю и из формулы (1) следует, что $I_s \sim \varphi \times (\sigma/\mu) \equiv \text{const}$. В случае кварцевых отражателей возрастание нанесённой на отражатель аликвоты приводит к нарушению условий полного внешнего отражения.

На рис. 5 приведены зависимости измеренных и расчётных интенсивностей флуоресцентного рентгеновского излучения I_f от объёма раствора, нанесённого на кварцевые и акриловые отражатели. Расчётная интенсивность I_f оценивалась из выражения для ненасыщенного слоя излучателя [21]

$$I_f = k \cdot I_0 \cdot \frac{C_i}{(\mu_0/\varphi + \mu_f)} (1 - \exp(-(\mu_0/\varphi + \mu_f)\rho d)) \quad (2)$$

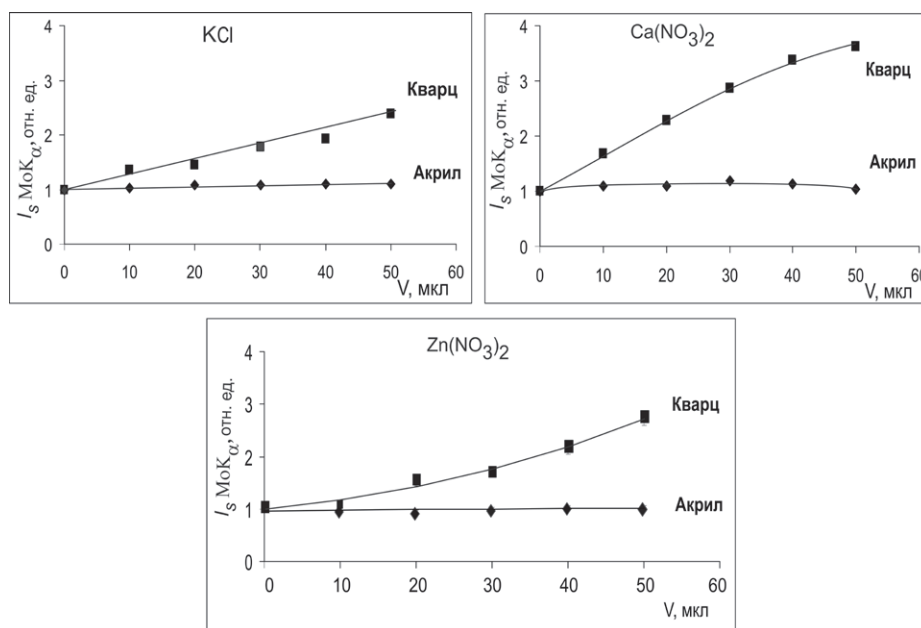


Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеянного первичного излучения MoK_α -линии от объёма растворов KCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, нанесённых на отражатель (I_s – интенсивность первичного излучения, рассеянного в направлении детектора)

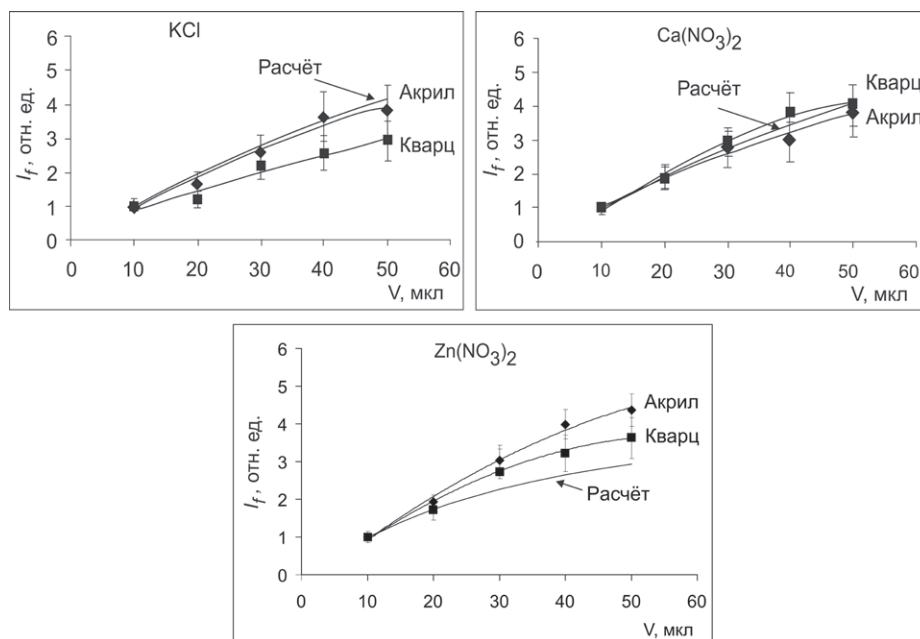


Рис. 5. Зависимость интенсивности флуоресценции KK_α -, CaK_α - и ZnK_α -линий от объёма раствора V , нанесённого на отражатель

где $k = \text{const}$ – величина, независящая от химического состава излучателя; C_i – содержание аналита; μ_0 и μ_f – коэффициенты ослабления первичного и флуоресцентного рентгеновского излучения атомами образца, соответственно; ρd – поверхностная плотность образца. Из формулы видно, что расчётные интенсивности не зависят от материала подложки. Оценки поверхностной плотности образца ρd изменялись для растворов KCl от 0.97×10^{-6} до 4.84×10^{-6} г/см², для $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – от 2.1×10^{-6} до 10.4×10^{-6} г/см², для $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ – от 1.5×10^{-6} до 7.4×10^{-6} г/см² соответственно объёму наносимой аликвоты при диаметре пятна на излучателе ~3–5 мм.

Из рис. 5 видно, что интенсивность рентгеновской флуоресценции K, Ca и Zn для излучателей, приготовленных из растворов KCl, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, растёт с увеличением объёма наносимой аликвоты. Экспериментальные

данные для растворов KCl и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, нанесённых на кварцевые отражатели, удовлетворительно согласуются с расчётными. Для ZnK_α -линии измеренная интенсивность от кварцевых отражателей несколько выше расчётных значений. Это, вероятно, обусловлено тем, что дополнительный вклад в интенсивность флуоресценции ZnK_α -линии вносит возбуждение флуоресценции ZnK_α -линии излучением рассеянным атомами кварцевого отражателя.

На рис. 6 представлены зависимости контрастности аналитических линий (I_λ/I_ϕ) цинка, кальция и калия от объёма раствора, нанесённого на кварцевый отражатель. Видно, что в длинноволновой области спектра контрастность для аналитических линий K и Ca в 3–7 раз ниже значения I_λ/I_ϕ для ZnK_α -линии.

Таким образом, поскольку проведённые исследования по выбору материала отражате-

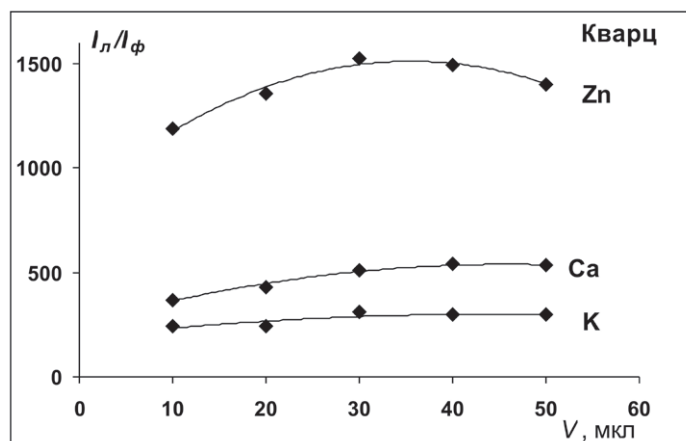


Рис. 6. Зависимость контрастности аналитических линий I_λ/I_ϕ K, Ca и Zn от объёма раствора, нанесённого на кварцевый отражатель

для TXRF показали, что использование кварцевых отражателей предпочтительнее, дальнейшие эксперименты выполнялись только с кварцевыми отражателями.

Выбор условий измерения

Для оценки зависимости контрастности линии (I_n/I_{ϕ}) и интенсивности флуоресценции от напряжения на рентгеновской трубке использовали стандартный многоэлементный раствор Merck XVI с концентрацией 100 ppm каждого из следующих элементов: Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Sb, Tl и Pb. На рис. 7 представлена зависимость контрастности линии (рис. 7, а) и интенсивности флуоресценции от потенциала на рентгеновской трубке (рис. 7, б). Как видно из рис. 7, а, в коротковолновой области рентгеновского спектра контрастность линии растёт с увеличением потенциала на рентгеновской трубке, далее, начиная с 35 кВ, меняется незначительно. Для аналитических линий в длинноволновой области рентгеновского спектра (например, CaK_{α} -линия) контрастность линии, как это уже отмечалось, ниже, чем для аналитических линий в коротковолновой области, и слабо зависит от потенциала, подаваемого на рентгеновскую трубку (рис. 7, а). Ход зависимости для интенсивностей рассеянного излучения MoK_{α} -линии и флуоресценции аналитических линий исследуемых элементов одинаков (рис. 7, б). При увеличении потенциала на рентгеновской трубке от 35 кВ до 50 кВ интенсивности флуоресценции и рассеянного излучения возрастают в 3-5 раз. Потенциал 35-40 кВ является достаточным для возбуждения флуоресценции К-серии элементов с атомным номером Z до 38. Однако для определения элементного состава суспензий горных пород выбран потенциал, равный 50 кВ, так как в этом случае можно уменьшить экспозицию примерно в два раза без потери контрастности линий. При проведении измерений сила тока устанавливается в программном обеспечении SPECTRA автоматически в соответствии с выбранным потенциалом на рентгеновской трубке.

Оценку возможности применения TXRF-спектрометра для анализа суспензий порошко-

вых проб горных пород проводили с помощью стандартных образцов (СО) различного состава: полевого шпата JF-1 Японской геологической службы GSJ; гранита G-2, риолита RGM-1 Американской геологической службы USGS; аляскитового гранита СГ-2 Института геохимии СО РАН; оливинового меймечита ДВМ, биотитового трахириолита ДВТ, риодацита ДВР, базальтового андезита ДВБ, грейзенизированного гранита ДВГ Института ДВИМС и НИИПФ ИГУ [22-24]. Диапазоны аттестованных содержаний определяемых элементов в этих стандартных образцах составляют, ppm: для К – (872-83590), Ti – (30-6650), V – (3-180), Cr – (3.7-2000), Mn – (7.8-1300), Fe – (560-87770), Ni – (4.4-1300), Cu – (0.2-90), Zn – (3.2-2000), Ga – (6-40), Rb – (12-1500), Sr – (5-478), Y – (3-130), Ba – (40-1900), La – (2.9-89), Ce – (4-160), Nd – (1.44-55), Pb – (2-90), Th – (1-47), U – (0.3-17).

Для приготовления суспензий навеску СО массой 50 мг смешивали с 2.5 мл 1 % водного раствора Triton X-100 [19]. Triton X-100 представляет собой поверхностно-активное органическое соединение, способствующее приготовлению более гомогенной взвеси. Полученные суспензии тщательно перемешивали при помощи автоматического устройства в течение 10 мин. Далее 10 мкл суспензий наносили микропипеткой на кварцевые отражатели и высушивали. Количество сухого вещества, нанесённого на отражатель, составило в этом случае 200 мкг.

Определения содержаний элементов в выбранных СО сделаны для диапазона длин волн от PK_{α} - до SrK_{α} -линий. На рис. 8 показан рентгеновский спектр от суспензии СО ДВТ в диапазонах энергий от 4 до 6 кэВ (рис. 8, а) и от 8 до 12 кэВ (рис. 8, б). Измерения интенсивностей аналитических линий проводили при напряжении 50 кВ, силе тока 700 мкА. Общее время экспозиции для всех элементов составило 1000 с. Обработка рентгеновских спектров и учёт наложения отдельных пиков флуоресценции выполнены с помощью опции программы *Super bayes (normal fit)*, включённой в программное обеспечение SPECTRA. Учёт фона аналитических линий элементов проводился при помощи опции *Background*. Видно, что на скане спектра наблю-

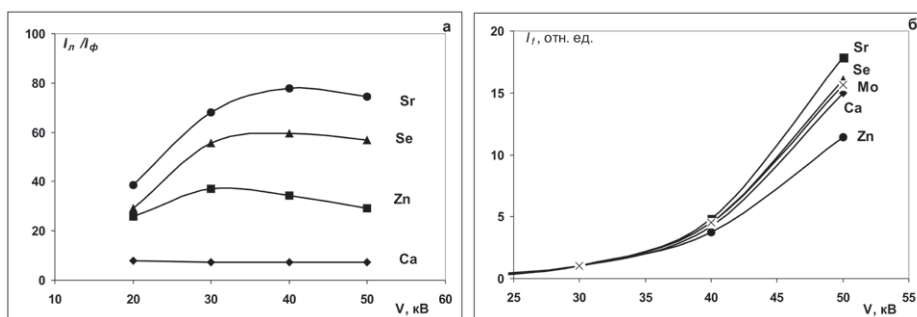


Рис. 7. Зависимости контрастности линии I_n/I_{ϕ} (а) и интенсивности флуоресценции (б) от потенциала на рентгеновской трубке

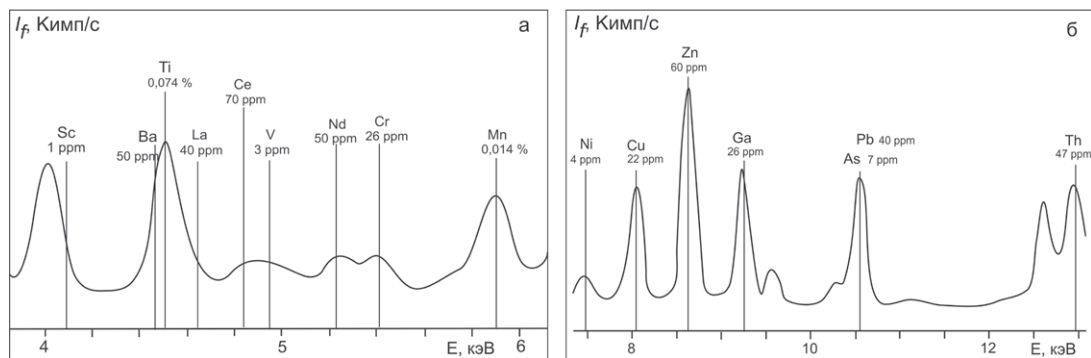


Рис. 8. Рентгеновский спектр от суспензии СО ДВТ в диапазонах: а) 4-6 кэВ, б) 8-12 кэВ (I_f – интенсивность рентгеновской флуоресценции элементов)

даются наложения TiK_{α} -линии на BaL_{α} -линию, AsK_{α} -линии на PbL_{α} -линию (рис. 8).

На рис. 9 показано сравнение рассчитанных значений концентраций определяемых элементов и аттестованных для суспензии СО ДВТ. Для оценки концентраций элементов использовали способ внутреннего стандарта – элемент сравнения Cu. Сопоставление показало удовлетворительное совпадение результатов TXRF-анализа с аттестованными значениями содержания элементов. Относительное отклонение результатов анализа ($\Delta C/C$) для Cr, Y, Ce, Pb составило менее 0.1, а для K, Ti, Mn, Fe, Ni, Zn, Ga, Rb, Sr, Ba, La, Nd, Th, U – менее 0.2-0.3.

Пределы обнаружения C_{min} элементов для суспензий СО горных пород оценены с помощью выражения [25]:

$$C_{min} = \frac{3 \cdot \sigma_{хол}}{I_i} \cdot C_i \quad (3)$$

где C_i – содержание аналита в СО; I_i – интенсивность флуоресценции аналита; $\sigma_{хол}$ – стандартное отклонение, характеризующее разброс результатов экспериментального определения интенсивности фона от холостой пробы, для

Таблица

Сопоставление средних значений пределов обнаружения аналитов в используемых СО горных пород

Элемент	C_{min} , ppm	
	S2 PICOFOX*	S4 PIONEER**
K	11	9
Ti	9	10
Mn	3.5	4
Fe	2.5	8
V	6	4
Cr	2	2
Ni	1.5	5
Zn	1.5	2
Ga	1.5	3
Rb	2	10
Sr	5	12
Y	16	30
Ba	12	12
La	3	18
Ce	5.5	20
Nd	2	14
Pb	1	4
Th	2	10
U	6	10

Примечание: * – значения C_{min} аналитов, полученные для суспензий СО; ** – значения C_{min} аналитов, полученные для спрессованных в таблетки СО.

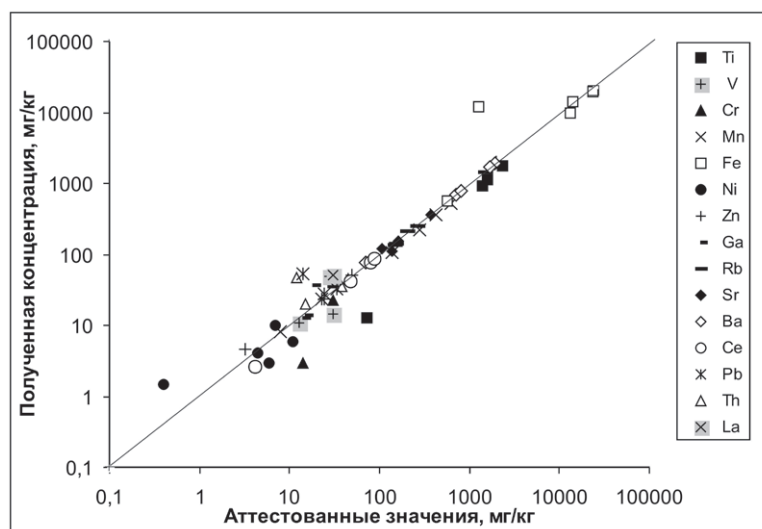


Рис. 9. Сопоставление результатов TXRF для суспензий использованных стандартных образцов с аттестованными значениями.

оценки которого использовали 20 излучателей, полученных путём нанесения суспензии диоксида кремния.

В таблице сопоставлены средние значения $C_{\min}$ аналитов, рассчитанные для суспензий СО с использованием TXRF-спектрометра и средние значения $C_{\min}$ аналитов для этих же СО, прессованных в таблетки, полученные для сканирующего кристалл-дифракционного спектрометра S4 PIONEER. Оценка пределов обнаружения элементов для кристалл-дифракционного спектрометра проводилась при следующих условиях: рентгеновская трубка с Rh-анодом, напряжение 50 кВ, сила тока 20 мА, общее время измерения аналитических линий всех элементов составило 1000 с. Для приготовления прессованных таблеток брали навеску порошковой пробы массой 1.4 г и добавляли связующее вещество (воск) массой 0.6 г. Далее материал прессовался в таблетки одинаковой плотности с помощью полуавтоматического пресса с нагрузкой 10 т.

Сравнение показало, что значения $C_{\min}$, рассчитанные для TXRF-спектрометра, сопоставимы или в 2-5 раз ниже значений $C_{\min}$, полученных для кристалл-дифракционного спектрометра. Относительно высокое значение $C_{\min}$ для Y, рассчитанное для TXRF-спектрометра, обусловлено наложением комптоновского (некогерентного) рассеянного первичного излучения MoK_{α} -линии на аналитическую YK_{α} -линию. Существенно также, что в случае кристалл-дифракционного спектрометра использована рентгеновская трубка с Rh-анодом, более эффективный для возбуждения излучения YK_{α} -линии.

Для оценки погрешности приготовления излучателей выполнили эксперимент по схеме однофакторного дисперсионного анализа. Из материала СО горных пород различного состава брали по 2 навески массой 50 мг и готовили суспензии; 10 мкл каждой суспензии наносили на 2 кварцевых излучателя, от которых по четыре раза регистрировали интенсивности аналитических линий определяемых элементов при независимой установке образца в спектрометр. Коэффициент вариации, характеризующий погрешность приготовления излучателей ($V_{\text{пп}}$), составляет 10-15 % для K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Sr, Y, Ce и 15-20 % для V, Cu, Ga, Pb, Th, U. Относительно высокие значения $V_{\text{пп}}$ обусловлены неравномерностью распределения материала по поверхности излучателя.

ВЫВОДЫ

Оценена возможность использования TXRF-спектрометра S2 PICOFOX для анализа суспензий порошков геологических материалов. Процедура приготовления излучателей в форме суспензии проста и не требует использования реактивов, которые могут вносить дополнитель-

ные погрешности в подготовку проб. Для TXRF-анализа рекомендуется использование кварцевых отражателей, так как в этом случае влияние фона менее значимо и контрастность аналитических линий в коротковолновой области спектра выше, чем для отражателей из акрила.

Проведены теоретические и экспериментальные исследования зависимости интенсивности рассеянного первичного рентгеновского излучения от химического состава и поверхностной плотности анализируемой пробы.

Для выбранных условий измерения и приготовления излучателей из порошковых проб горных пород оценены погрешности приготовления излучателей и пределы обнаружения некоторых основных и следовых элементов. Значения пределов обнаружения в суспензиях СО горных пород для спектрометра S2 PICOFOX составили 0.1-2 ppm, что сопоставимо или в 3-5 раз ниже $C_{\min}$, полученных для спектрометра с волновой дисперсией.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 10-07-00051.

ЛИТЕРАТУРА

1. Funabashi M., Utaka T., Arai T. Improvement of total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrochemical analysis for silicon wafers // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1997. V. 52. P. 887-899.
2. Wobrauschek P. Total-reflection X-ray fluorescence analysis - a review // *X-Ray Spectrom.* 2007. V. 36, № 5. P. 289-300.
3. Schmeling M. Total reflection X-ray fluorescence – a tool to obtain information about different air masses and air pollution // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2001. V. 56, № 8. P. 2127-2136.
4. Fittschen U.E.A., Meirer F., Strelci C. Characterization of atmospheric aerosols using Synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence and Fe K-edge total reflection X-ray fluorescence-X-ray absorption near-edge structure // *Ibid.* 2008. V. 63. P. 1489-1495.
5. Источники погрешностей при рентгенофлуоресцентном анализе на спектрометрах с полным внешним отражением и их учёт способом внутреннего стандарта / Г.В. Павлинский [и др.] // *Ж. аналит. химии*. 2002. Т. 57, № 3. С. 231-239.
6. Разработка методики рентгенофлуоресцентного анализа волос с помощью спектрометра с полным внешним отражением первичного излучения / О. Болормаа [и др.] // *Аналитика и контроль*. 1999. Т. 3, № 3. С. 27-31.
7. Пашкова Г.В., Смагунова А.Н. Изучение источников погрешностей при подготовке молочных продуктов к неdestructивному рентгенофлуоресцентному анализу // *Аналитика и контроль*. 2011. Т. 15, № 1. С. 47-55.
8. Cariati F., Fermo P., Gilardonia S. A new approach for archaeological ceramics analysis using

- total reflection X-ray fluorescence spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 2003. V. 58. P. 177–184.
9. Ревенко А.Г., Ревенко В.А. Применение рентгеноспектрального метода анализа для исследования материалов культурного наследия (Обзор) // Методы и объекты химического анализа. 2007. Т. 2, № 1. С. 4–29.
10. Ревенко А.Г. Особенности методик анализа геологических образцов с использованием рентгенофлуоресцентных спектрометров с полным внешним отражением (TXRF) // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 2. С. 42–64.
11. Total-reflection X-ray fluorescence analysis of geological microsamples / M. Ebert [et al.] // Spectrochim. Acta. Part B. 2000. V. 55. P. 205–212.
12. Von Bohlen A., Brink-Kloke H., Althoff C. Element determination in medieval soil samples by total reflection X-ray fluorescence analysis // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 480, № 2. P. 327–335.
13. Stosnach H. Environmental trace-element analysis using a benchtop total reflection x-ray fluorescence spectrometer // Analytical sciences. 2005. V. 21. P. 873–876.
14. Klockenkamper R., von Bohlen A. Survey of sampling techniques for solids suitable for microanalysis by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14. P. 571–576.
15. Von Bohlen A., Eller R., Klockenkamper R., Tolg G. Microanalysis of Solid Samples by Total-Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry // Anal. Chem. 1987. V. 59. P. 2551–2555.
16. Fernandez-Ruiz R. Three empirical cases of the deposition morphology influence in the analytical quality of direct solid suspension measurements by total-reflection X-Ray fluorescence // Spectrochim. Acta. Part B. 2009. V. 64, № 7. P. 672–678.
17. Direct analysis of Al_2O_3 powders by total reflection X-ray fluorescence spectrometry / Peschel B.U. [et al.] // Anal. Bioanal. Chem. 2005. V. 382. P. 1958–1964.
18. Klockenkamper R. Total-reflection X-Ray fluorescence analysis, Wiley Interscience, 1997. 245 p.
19. TRFA-спектрометр для элементного анализа. Руководство по эксплуатации. Изд-во: Bruker AXS Microanalysis GmbH, Berlin, 2007. 127 с.
20. Knoth J., Prange A., Reus U., Schwenke H. A formula for the background in TXRF as a function of the incidence angle and substrate material // Spectrochim. Acta. Part B. 1999. V. 54, № 10. P. 1513–1515.
21. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. Изд-во: Наука, 1969. 336 с.
22. Govindaraju K. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards // Geostand. Newslett. Spec. Iss. 1994. 18. P. 1–158.
23. Лончих С.В., Петров Л.Л. Стандартные образцы состава природных сред. Новосибирск: Наука. Сиб. отд. 1988. 277 с.
24. Арнаут Н.Н. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: Метод. Рекомендации. Новосибирск: ИГиГ СО РАН, 1987. 204 с.
25. Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии: учебное пособие. Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2008. 339 с.

EVALUATION OF THE APPLICABILITY OF S2 PICOFOX SPECTROMETER TOTAL REFLECTION TO AN ANALYSIS OF ROCKS

S.V. Panteeva¹, T.Yu. Cherkashina¹, A.G. Revenko¹, A.L. Finkelshtein²

¹*Institute of the Earth's Crust SB RAS
128 Lermontov Str., Irkutsk, 66403, Russia
panteeva@crust.irk.ru*

²*Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS
1A Favorsky Str., Irkutsk, 664033, Russia*

The applicability of total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF) to determine some elements in suspensions of powdered geological samples was evaluated. The studies on the choice of the material for a sample carrier, which the sample in a suspension form is pipetted on, and the optimum conditions for the preparation and measurements of the emitters were carried out. As the sample carrier the quartz sample carriers were chosen. For the chosen measuring conditions the detection limits for a number of trace and major elements in the suspensions of the Certified Reference Materials of rocks were estimated. The experiment was designed according to the one-factor dispersion analysis scheme for the estimation of errors in preparing emitters. Theoretical and experimental investigations the intensity of scattered primary radiation versus the chemical composition and the surface density of the sample were carried out. This allows to pattern the experiment in the case of TXRF.

Key words: total reflection X-ray fluorescence analysis, TXRF, suspension of rocks.