

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ Cr, Mg, Fe и Al В ХРОМШПИНЕЛИДАХ ПРИ ПОМОЩИ СКАНИРУЮЩЕГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА С ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫМ СПЕКТРОМЕТРОМ

Кудякова В.С.¹, Главатских С.П.², Данилов Д.А.¹

¹ – Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

² – Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, isotop-igg@mail.ru

Хромшпинелиды с общей формулой $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ являются минералами группы шпинелидов подкласса сложных окислов. Химический состав данных минералов коррелирует с составом горных пород, в которых они были образованы. Соответственно, при установлении состава хромшпинелидов можно сделать вывод об условиях его образования. Кроме того, локальный анализ позволяет выявить структуру распадов и микровключения, которые позволяют восстановить условия, при которых происходил распад.

В связи с вышесказанным важно знать химический состав хромшпинелидов. Широкому применению электронной микроскопии с регистрацией спектра по энергии препятствует низкое разрешение, низкая чувствительность, высокие пределы обнаружения относительно электронно-зондового микроанализа с регистрацией спектра по длинам волн рентгеновского излучения (ЭЗМА). Однако несомненными преимуществами данного метода является экспрессность и меньшая стоимость анализа.

Цель настоящей работы – разработать методику количественного анализа хромшпинелидов с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV (JEOL), оборудованного энергодисперсионной (СЭМ/ЭДС) приставкой INCAEnergy 450 X-Max 80. Метрологические характеристики должны удовлетворять требованиям ОСТ 41-08-212-04.

Подготовка образцов к анализу. Требуемая точность результатов микроанализа может быть достигнута только при условии, что исследуемый образец имеет плоскую, тщательно отполированную поверхность. Минералы заливали в эпоксидную смолу, затем образец шлифовали и тщательно полировали алмазными пастами до получения зеркально-полированной поверхности. Поскольку полученные таким способом образцы являются диэлектриками, то для обеспечения стока электронов, падающих на образец, на поверхность напыляли в вакууме пленку из углерода, толщина которой 20-25 нм определялась способом, основанным на наблюдении цветов интерференции полированной латунной поверхности.

Выбор оптимальных условий анализа. В ранее проведенных исследованиях [Sanchez-Ramos, 2008; Goto, 1995] метод электронной микроскопии с регистрацией рентгеновского спектра по энергии применялся для качественного и полуколичественного анализа. Основная трудность разработки методики заключалась в снижении систематической и случайной погрешностей, для обеспечения требуемых метрологических характеристик. Метрологические характеристики рассчитывались на основе 20 последовательно зарегистрированных спектров. Систематическая погрешность δ вычислялась как относительное среднеквадратичное отклонение ((среднеквадратичное отклонение * 100%)/средняя концентрация), случайная погрешность Δ как относительная ошибка определения ((средняя концентрация – аттестованная концентрация)*100/аттестованная концентрация), точность σ как геометрическая сумма систематической и случайной погрешностей. Общая точность ($\sigma_{\text{общая}} = \sqrt{\sigma_{\text{Cr}}^2 + \sigma_{\text{Fe}}^2 + \sigma_{\text{Mg}}^2 + \sigma_{\text{Al}}^2}$) определялась как геометрическая сумма точностей определения каждого элемента. Для выбора оптимальных условий возбуждения и регистрации спектра изучены однофакторные зависимости общей

точности определения всех элементов от напряжения, времени регистрации и размера пучка электронов. Полученные зависимости представлены на рисунке 1.

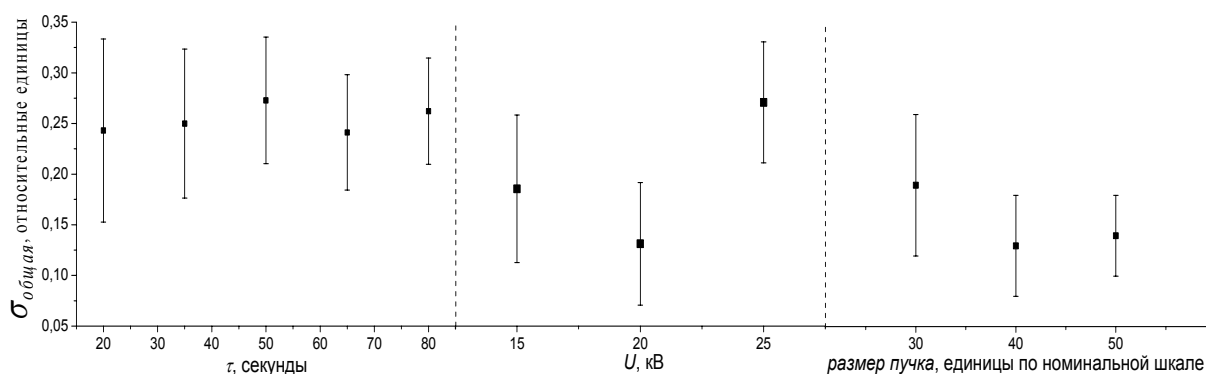


Рисунок 1 – Зависимость общей точности определения всех элементов от условий возбуждения и регистрации спектра

За оптимальные условия выбраны время регистрации 20 секунд, ускоряющее напряжение 18 кВ и размер пучка 40 единиц по номинальной шкале.

Для учета матричных эффектов применялась ХРР коррекция. Коррекция фона проводилась за счет фильтрации по механизму “top-hat”.

Для градуировки использовались природные и искусственные минералы (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , $MgAlO_4$, SiO_2) и металл (Mn), аттестованные как стандартные образцы в Объединенном институте геологии, геофизики и минералогии СО РАН, г. Новосибирск.

Результаты анализа стандартного образца хромшпинелида представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты анализа хромшпинелида с указанными метрологическими характеристиками

	Аттестованное значение концентрации, вес. %	Полученное значение концентрации, вес. %	СКО, %	ОСКО, %	Относительная ошибка, %
Mg	6,75	6,77	0,12	1,81	0,32
Al	4,36	4,30	0,11	2,44	1,30
Cr	42,20	43,11	0,25	0,58	2,15
Fe	14,22	14,30	0,20	1,42	0,56
O	31,90	32,28	0,19	0,60	1,18
Сумма	99,43	101,27			

Выводы. Разработана методика определения содержания Cr, Mg, Fe и Al в хромшпинелидах при помощи электронного микроскопа с энергодисперсионной приставкой. Оптимальные условия возбуждения и регистрации рентгеновского излучения в образцах выбраны с учетом полученных закономерностей изменения метрологических характеристик от напряжения, времени регистрации спектра и размера пучка электронов. Установлено, что количественное определение состава хромшпинелидов данным методом оптимально при напряжении 18 кВ, времени регистрации 20 сек и размере пучка электронов 40 единиц по номинальной шкале (1-100). По разработанной методике определено содержание основных и примесных компонентов в природных и стандартных образцах. Полученные результаты соответствуют III категории анализа.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования УрО РАН «Геоаналитик».

Литература

1. *Goto K., Lee W.E.* The 'Direct Bond' in Magnesia Chromite and Magnesia Spinel Refractories // Journal of the American Ceramic Society. 1995. V. 78. I. 7. P. 1753-1760.
2. *Sanchez-Ramos S., Domenico-Carbo A., Gimeno-Adelantado J.V., Peris-Vicente J.* Analytical and mineralogical studies of ore and impurities from a chromite mineral using X-ray analysis, electrochemical and microscopy techniques // Elsevier. 2008. V. 4. I. 5. P. 1592-1597.
3. ОСТ 41-08-212-04 Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. 2004.