

## ОЦЕНКА КАЧЕСТВА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРЕДПРИЯТИЙ, ТРАДИЦИОННО ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОМ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОМ МИКРОАНАЛИЗЕ

*Л.А.Павлова, Л.Ф.Суворова, О.Ю.Белозерова, С.М.Павлов*  
Институт геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН  
664033, Иркутск, Фаворского, 1А  
*pavpla@igc.irk.ru*

Поступила в редакцию 27 сентября 2001 г.

Проведена оценка стандартных образцов предприятий в виде простых минералов и оксидов, используемых в качестве образцов сравнения при электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализе силикатных минералов. На большом экспериментальном материале показано, что использование этих стандартов вполне правомерно. По качеству полученных результатов, соответствующих 2-й категории анализов, они не уступают аттестованным стандартам стекол.

QUALITY EVALUATION OF ENTERPRISE REFERENCE SAMPLES IN X-RAY ELECTRON PROBE MICROANALYSIS

L.A.Pavlova, L.F.Suvorova, O.Yu.Belozerova, S.M.Pavlov

The enterprise standard samples, simple minerals and oxides, traditionally used as reference samples in the x-ray electron probe microanalysis of silicate minerals, have been evaluated. Abundant experimental materials prove application of these standards to be quite valid. The quality of available results corresponds to 2<sup>nd</sup> category of analyses and indicates that these standards do not yield the certified standards of glasses.

**Павлова Людмила Анатольевна** - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: рентгено-спектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов, взаимодействие электронов и рентгеновского излучения с веществом.

Автор более 80 публикаций, в том числе 2 монографий.

**Суворова Людмила Филипповна** - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: рентгено-спектральный микроанализ геологических объектов, исследование редких и новых минералов.

**Автор 53 научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах, 2 монографий.**

**Белозерова Ольга Юрьевна** - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: рентгено-спектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов.

Автор 44 публикаций, в том числе 1 монографии.

**Павлов Сергей Михайлович** – лаборант-исследователь Института геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН.

Область интересов: вычислительная техника, программирование.

Качество результатов, получаемых при относительном анализе, зависит от используемых образцов сравнения (ОС). При электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализе (РСМА)

специфика измерений, связанная с локальностью, усугубляет эту зависимость, ужесточая требования к ОС [1, 2]. Для электронно-зондового микроанализа стандартными образцами (СО)

можно считать те, которые проанализированы независимыми методами, стабильны во времени, устойчивы к воздействию окружающей среды, однородны на макро- и микроуровне пространственного разрешения и хорошо полируются. Условию однородности на макро- и микроуровнях практически соответствуют лишь чистые элементы и химические соединения. По этой причине широко используемые для других методов анализа мелкодисперсные порошковые стандарты неприменимы в случае РСМА. Из искусственно приготовленных веществ только для стекол удается добиться требуемой однородности, что и определяет пристальное внимание к ним, как к многокомпонентным стандартным образцам для РСМА [3-5]. Однако стекла часто неустойчивы под действием электронного пучка, и это существенно ограничивает применение их в качестве ОС при микроанализе. Из-за дефицита государственных стандартных образцов (ГСО) при РСМА обычно используют стандартные образцы предприятий (СОП). Интенсивность рентгеновского излучения, как правило, отражает свойства атомов, а не их соединений; в этой связи решение проблемы стандартных образцов при соответствующем учете матричных эффектов может заключаться в использовании ОС из чистых металлов, оксидов и простых минералов.

Целью проведенных в настоящей работе исследований является оценка качества результатов РСМА силикатных минералов при использовании ОС в виде простых минералов и оксидов и возможности использования этих СОП наряду со стандартными стеклами.

**Измерения выполнены** на микроанализаторе Superprobe-733 зондом диаметром 1 и 10 мкм при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе зонда 20 нА.

Три набора ОС использовали для определения концентраций. Первый набор состоял из простых минералов: диоксида (Si и Ca), ильменита GF-55 (Ti), оливина (Mg), шпинели  $MnFe_2O_4$  (Fe) и гранатов C-153 (Al), UD-92 (Cr) и IGEM (Mn). Во втором наборе для определения основных компонентов (Si, Al, Fe, Mg и Ca) в качестве ОС использовали стекло K-412 производства Национального бюро стандартов США, аттестованное в 1986 году комиссией IUPAC (программа CSG-7) [6], а для Ti, Mn и Cr – стекла, содержащие эти элементы. Третий набор представлен простыми оксидами: MgO, MnO,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  и диоксидом (Ca). При определении содержания натрия во всех трех случаях в качестве ОС использован альбит, а для калия – ортоклаз.

Выборку из 28 анализируемых образцов составили 8 стекол, в которых содержание анализируемых элементов изменяется в пределах, мас. %:  $SiO_2$ : 45.35+54.11; O: 3.48+19.33; Mg: 1.4+16.68;  $Al_2O_3$ : 8.46+12.04; FeO: 6.87+23.38; CaO: 0.81+9.11;  $TiO_2$ : 0.17+8.48; MnO, а  $Cr_2O_3$  составляет 10.2 мас. %; 7 оксидов: MgO,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ , MnO и 13 минералов с вариацией концентраций в пределах, мас. %: 1.02+49.20; MgO: 0.50+26.10;  $Al_2O_3$ : 0.30+55.50;  $SiO_2$ : 2.24+53.80; CaO: 0.33+50.00;  $TiO_2$ : 0.08+44.80;  $Cr_2O_3$ : 0.17+30.76; MnO и 0.05+62.40; FeO. Три базальтовых стекла BНVО-2G, BCR-2G и BIR-1G, изготовленных геологической службой США в Денверском федеральном центре и любезно предоставленных нам доктором С.А. Вилсоном [4], в настоящее время находятся в стадии окончательной обработки результатов их аттестации. Все имеющиеся к настоящему моменту данные по составу этих стекол подтверждают их однородность на микроуровне и соответствие состава исходному материалу.

**Расчет концентраций** выполнен с учетом матричных эффектов PAP методом, рассмотренным в [7], по программе MARCHELL [8], адаптированной в математическое обеспечение микроанализатора Superprobe-733.

Измерения, расчеты концентраций и метрологических характеристик проведены для всех анализируемых образцов. Число измерений для каждой концентрации составило от 5 до 37. Получены три серии концентраций в соответствии с тремя наборами используемых ОС. Пример расчета состава стекла BCR-2g приведен в табл. 1.

Для каждого элемента во всех перечисленных образцах рассчитаны среднее значение ( $C_{cp}$ ), стандартное отклонение (s), относительное стандартное отклонение (s<sub>р</sub>), доверительный интервал ( $\Delta C$ ) и критерий качества (z). Доверительный интервал для среднего генеральной совокупности при 95-процентном уровне надежности вычисляется для случая n измерений:

$$\Delta C = 1,96 \cdot s / \sqrt{n} \quad (1)$$

Критерий качества, введенный для оценки достоверности результатов анализа [9], в нашем случае определен через аттестованное значение концентрации ( $C_{ат}$ ):

$$z = (C_{cp} - C_{ат}) / s \quad (2)$$

Относительное стандартное отклонение определено для 2-й категории анализа согласно формуле из работы [9]:

$$\sigma_r = 100 \cdot 0,02 \cdot C^{0,8495} / C \quad (3)$$

Таблица 1

Состав и метрологические характеристики стекла BCR-2G

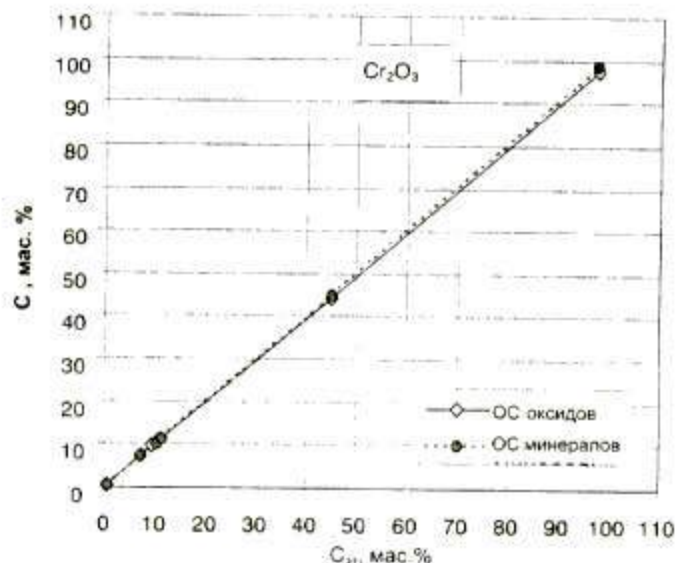
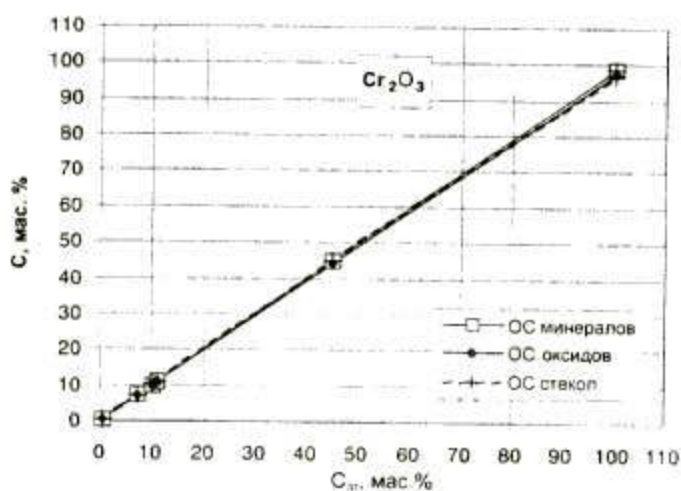
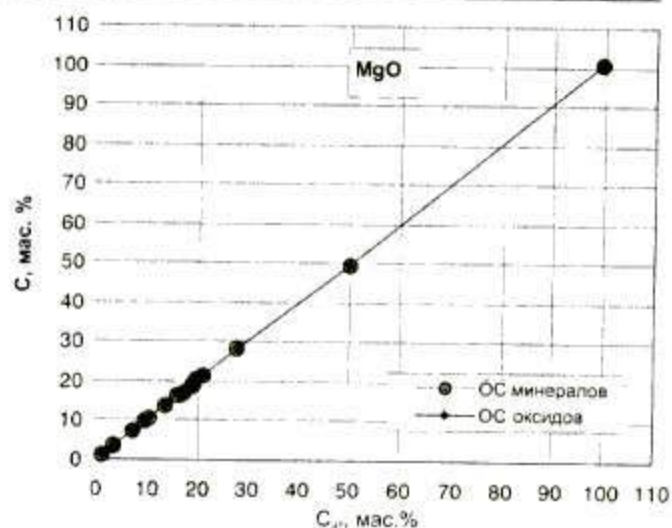
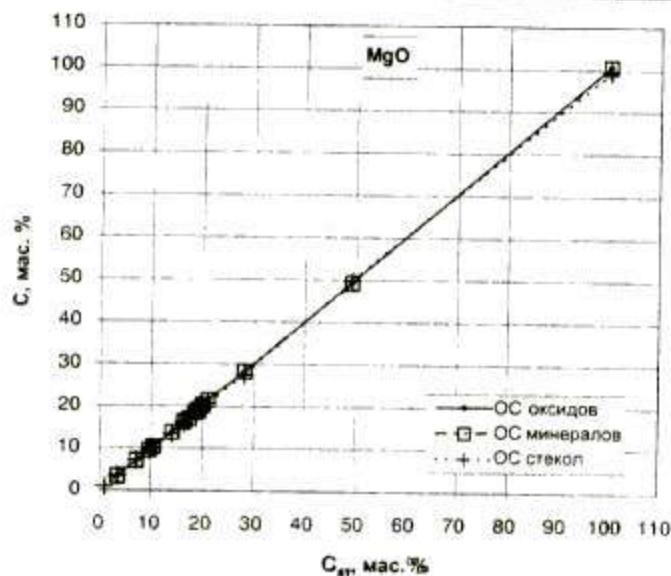
Эталон	n	Метрологические характеристики	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Минералы	17	C <sub>ан.</sub> %	54,11	2,24	13,80	-	12,04	0,180	3,48	6,95	3,27	1,69	0,36
		C <sub>сп.</sub> %	54,10	2,22	13,65	н.о.	12,05	0,182	3,46	6,91	3,29	1,71	0,36
		s <sub>н.</sub> %	0,578	0,039	0,173	-	0,158	0,005	0,049	0,102	0,047	0,031	0,008
		s <sub>н.</sub> %	1,07	1,75	1,26	-	1,31	2,575	1,43	1,48	1,44	1,83	2,33
		α <sub>r</sub>	1,10	1,77	1,35	-	1,38	2,589	1,66	1,49	1,67	1,85	2,33
		ΔC, %	0,283	0,019	0,167	-	0,075	0,002	0,030	0,049	0,023	0,023	0,004
		z	-0,02	-0,39	-0,87	-	0,05	0,48	-0,34	-0,42	0,41	0,61	0,20
Оксиды	8	C <sub>сп.</sub> %	54,08	2,22	13,60	н.о.	12,33	0,183	3,55	6,92	3,22	1,73	0,36
		s <sub>н.</sub> %	0,536	0,037	0,112	-	0,160	0,005	0,041	0,095	0,048	0,031	0,008
		s <sub>н.</sub> %	0,99	1,66	0,82	-	1,30	2,587	1,16	1,37	1,48	1,81	2,32
		α <sub>r</sub>	1,10	1,77	1,35	-	1,38	2,589	1,66	1,49	1,67	1,85	2,33
		ΔC, %	0,397	0,027	0,083	-	0,119	0,003	0,030	0,070	0,035	0,023	0,006
		z	-0,05	-0,48	-0,32	-	1,79	0,63	1,58	-0,30	-1,08	1,24	-0,12
Стекло	7	C <sub>сп.</sub> %	53,89	2,29	13,58	н.о.	12,31	0,178	3,51	7,09	3,22	1,69	0,36
		s <sub>н.</sub> %	0,310	0,039	0,073	-	0,144	0,005	0,030	0,080	0,053	0,029	0,008
		s <sub>н.</sub> %	0,57	1,75	0,53	-	1,20	2,588	0,87	1,16	1,63	1,74	2,27
		α <sub>r</sub>	1,10	1,77	1,35	-	1,38	2,589	1,66	1,49	1,67	1,85	2,33
		ΔC, %	0,248	0,032	0,058	-	0,081	0,003	0,024	0,064	0,043	0,024	0,007
		z	-0,70	1,35	-0,85	-	1,86	-0,40	0,81	1,72	-0,86	0,05	-0,35

Примечания: н.о. – не обнаружено; - обозначает отсутствие значений.

**Полученные результаты** показывают, что отклонения от аттестованных значений различны по величине и знаку, однако не зависят от выбранных ОС. Наибольшие отклонения наблюдаются для элементов, концентрации которых близки к пределу обнаружения. Относительные стандартные отклонения во всех рассматриваемых случаях не превышают допустимые (s<sub>н.</sub>). Значения z-критерия для определяемых элементов в диапазоне концентраций от 0,1 до 100 мас. % находятся в допустимых пределах (-2 < z < 2).

Графическое сопоставление концентраций, полученных с использованием разных наборов ОС, с их аттестованными значениями проведено на рис. 1. Данные приведены для элементов с максимальными различиями в результатах. Видно, что существенные систематические расхождения отсутствуют. Относительное стандартное отклонение для всех проанализированных образцов изменяется в пределах: %: 0,30+2,89 Na<sub>2</sub>O; 0,42+1,76 MgO; 0,29+2,40 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,11+2,32 SiO<sub>2</sub>; 0,66+3,22 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 0,43+2,00 K<sub>2</sub>O; 0,37+1,91 CaO; 0,84+2,16 (5,36) TiO<sub>2</sub>; 0,71+2,25 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,72+2,59

(8,32) MnO и 0,45+2,80 FeO. Значения, указанные в скобках для TiO<sub>2</sub> и MnO, получены соответственно для концентраций 0,17 и 0,18 мас. % при экспозиции 10 с. Увеличение времени измерения интенсивности в 2 раза позволило для этих концентраций уменьшить относительные стандартные отклонения до величин, не превышающих допустимые. Это лишний раз подчеркивает важность выбора оптимальных условий регистрации аналитического сигнала в каждом конкретном случае. На рис. 2 графически представлены соотношения между концентрациями, определенными с использованием СОП и аттестованного стекла. Все зависимости хорошо описываются прямыми линиями (табл. 2 и 3). Коэффициенты корреляции (R<sup>2</sup>), характеризующие достоверность аппроксимации данных линейной зависимостью, во всех случаях сопоставимы и близки к 1. Это свидетельствует как об отсутствии систематических расхождений и надежности метрологических характеристик используемых ОС, так и о возможной хорошей взаимной согласованности образцов сравнения на все элементы [10].



**Рис.1.** Сопоставление концентраций, полученных с использованием разных ОС, с аттестованными значениями ( $C_{ст}$ )

**Рис.2.** Сопоставление концентраций, полученных с помощью СОП и определенных с использованием в качестве ОС аттестованного стекла ( $C_{ст}$ )

Линейные функции и величины  $R^2$  для зависимостей полученных концентраций от аттестованных значений

**Таблица 2**

Оксиды	Образцы сравнения					
	Оксиды		Минералы		Стекла	
$Al_2O_3$	$C_{ок} = 1,0030C_{ст} - 0,0985$	$R^2=0,9999$	$C_{м} = 1,0020C_{ст} - 0,0782$	$R^2=0,9999$	$C_{ст} = 1,0001C_{ст} + 0,0674$	$R^2=0,9999$
MgO	$C_{ок} = 1,0080C_{ст} - 0,1342$	$R^2=0,9999$	$C_{м} = 1,0068C_{ст} - 0,0978$	$R^2=0,9999$	$C_{ст} = 0,9977C_{ст} - 0,1246$	$R^2=0,9998$
$SiO_2$	$C_{ок} = 0,9943C_{ст} + 0,2340$	$R^2=0,9997$	$C_{м} = 0,9966C_{ст} + 0,1482$	$R^2=0,9997$	$C_{ст} = 0,9964C_{ст} + 0,0369$	$R^2=0,9991$
$Na_2O$	$C_{ок} = 1,0050C_{ст} - 0,0361$	$R^2=0,9987$	$C_{м} = 1,0001C_{ст} + 0,0193$	$R^2=0,9997$	$C_{ст} = 1,0042C_{ст} - 0,0415$	$R^2=0,9996$
$K_2O$	$C_{ок} = 0,9974C_{ст} + 0,0532$	$R^2=0,9998$	$C_{м} = 0,9992C_{ст} + 0,0359$	$R^2=0,9990$	$C_{ст} = 0,9821C_{ст} + 0,0581$	$R^2=0,9999$
CaO	$C_{ок} = 0,9925C_{ст} + 0,0026$	$R^2=0,9999$	$C_{м} = 0,9946C_{ст} + 0,0351$	$R^2=0,9999$	$C_{ст} = 1,0057C_{ст} - 0,0203$	$R^2=0,9999$
$TiO_2$	$C_{ок} = 1,0140C_{ст} - 0,0105$	$R^2=1,0000$	$C_{м} = 1,0058C_{ст} + 0,0202$	$R^2=0,9999$	$C_{ст} = 1,0051C_{ст} + 0,0339$	$R^2=1,0000$
$Cr_2O_3$	$C_{ок} = 0,9747C_{ст} + 0,0672$	$R^2=0,9999$	$C_{м} = 0,9872C_{ст} + 0,1281$	$R^2=0,9999$	$C_{ст} = 0,9780C_{ст} + 0,2218$	$R^2=0,9998$
MnO	$C_{ок} = 1,0130C_{ст} - 0,0512$	$R^2=0,9999$	$C_{м} = 1,0075C_{ст} + 0,0027$	$R^2=1,0000$	$C_{ст} = 1,0140C_{ст} - 0,0066$	$R^2=1,0000$
FeO	$C_{ок} = 1,0031C_{ст} - 0,0332$	$R^2=0,9999$	$C_{м} = 1,0013C_{ст} - 0,0112$	$R^2=0,9999$	$C_{ст} = 0,9880C_{ст} + 0,1251$	$R^2=0,9999$

Таблица 3

Линейные функции и величины  $R^2$  для концентраций, полученных с использованием СОП, в зависимости от определенных с помощью аттестованных стекол

Оксиды	Образцы сравнения			
	Оксиды		Минералы	
Na <sub>2</sub> O	$C_{ок} = 1,0396C_{ст} - 0,0105$	$R^2 = 0,9998$	$C_{м} = 1,0414C_{ст} - 0,0104$	$R^2 = 0,9997$
MgO	$C_{ок} = 1,0101C_{ст} - 0,0048$	$R^2 = 0,9998$	$C_{м} = 1,0089C_{ст} + 0,0280$	$R^2 = 0,9998$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$C_{ок} = 1,0044C_{ст} - 0,4210$	$R^2 = 0,9991$	$C_{м} = 1,0034C_{ст} - 0,3896$	$R^2 = 0,9991$
SiO <sub>2</sub>	$C_{ок} = 1,0016C_{ст} + 0,0838$	$R^2 = 0,9990$	$C_{м} = 0,9991C_{ст} + 0,2071$	$R^2 = 0,9989$
K <sub>2</sub> O	$C_{ок} = 1,0148C_{ст} - 0,0107$	$R^2 = 0,9998$	$C_{м} = 1,0157C_{ст} - 0,0126$	$R^2 = 0,9990$
CaO	$C_{ок} = 0,9855C_{ст} + 0,0584$	$R^2 = 0,9998$	$C_{м} = 0,9889C_{ст} + 0,0720$	$R^2 = 0,9999$
TiO <sub>2</sub>	$C_{ок} = 1,0093C_{ст} - 0,0389$	$R^2 = 1,0000$	$C_{м} = 1,0005C_{ст} + 0,0036$	$R^2 = 1,0000$
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$C_{ок} = 0,9950C_{ст} + 0,1126$	$R^2 = 0,9999$	$C_{м} = 1,0144C_{ст} - 0,1526$	$R^2 = 0,9999$
MnO	$C_{ок} = 1,0013C_{ст} - 0,0551$	$R^2 = 0,9990$	$C_{м} = 0,9935C_{ст} + 0,0099$	$R^2 = 0,9999$
FeO	$C_{ок} = 1,0107C_{ст} - 0,1443$	$R^2 = 0,9999$	$C_{м} = 1,0090C_{ст} - 0,1295$	$R^2 = 0,9999$

Результаты проверки гипотезы о различии среднего двух полученных выборок, выполненной с помощью парного двухвыборочного t-теста Стьюдента, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты двух выборочного t-теста Стьюдента

Оксиды	Образцы сравнения				
	1	2	3	4	5
MgO	0,312	0,355	0,299	0,359	0,268
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,244	0,237	0,215	0,251	0,267
SiO <sub>2</sub>	0,310	0,363	0,328	0,265	0,368
CaO	0,455	0,444	-	0,292	-
MnO	-	0,503	0,490	-	-
FeO	0,359	0,390	0,346	0,374	0,328

Серии концентраций, полученных с использованием в качестве ОС стекол (столбец 1), минералов (столбец 2) и оксидов (столбец 3), сравнивали с аттестованными значениями. Значимые величины вероятностей для каждой пары серий показывают, что совокупности результатов всех трех серий и аттестованные величины взяты из генеральных совокупностей с одним средним. Близость значимых величин вероятностей свидетельствует об отсутствии систематических расхождений между аттестованными концентраци-

ями и данными каждой серии.

Величины вероятностей для серий концентраций, полученных при использовании в качестве образцов сравнения стекол и минералов (столбец 4), стекол и оксидов (столбец 5) значимы и близки. Таким образом, для этих рядов концентраций значения взяты из генеральных совокупностей с одним средним. Близость значимых величин вероятностей в столбцах 4-5 для всех элементов позволяет говорить об отсутствии систематических расхождений между результатами, полученными по разным наборам ОС.

**Учитывая выше изложенное** можно заключить, что использование СОП в виде простых минералов и оксидов вполне правомерно при РСМА силикатных минералов. Полученные в этом случае результаты по метрологическим характеристикам сопоставимы с данными, определенными с использованием аттестованных стандартных образцов стекол, соответствуют 2-й категории анализов [9] и могут использоваться при аттестации. Проведенные исследования дают возможность, в случае отсутствия государственных стандартов, с уверенностью применять СОП для решения минералогических задач.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 01-05-97233-Р2001 Байкал).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kane J.S., Potts P.J. ISO Guides for reference material certification and use: Application of geochemical reference materials // Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 1997. V.21. P.51-58.
2. Kane J.S., Potts P.J. An interpretation of ISO Guidelines for the certification of geological reference materials //

Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 1999. V.23. P.209-221.

3. Парадина Л.Ф., Павлова Л.А. Определение примеси ванадия, рубидия и стронция в золах углей Сибири // Журн. аналит. химии. 1999. Т.54, №1. С.78-82.
4. Wilson S.A., Taggart J.E. Development of USGS microbeam reference materials for geochemical analysis

// 4<sup>th</sup> International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials. 29<sup>th</sup> Aug.-1<sup>st</sup> Sep., Pont a Mousson, Lorraine, France, 2000. P. 24.

5. Kane J.S. An assessment of the suitability of NIST glass SRM literature data for the derivation of reference values // *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*. 1998. V.22. P.15-31.

6. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных и экологических объектов / Л.А.Павлова, О.Ю.Белозерова, Л.Ф.Парадина, Л.Ф.Суворова. Новосибирск: Наука, 2000. 223 с.

7. Pouchou J.L., Pichoir F. A new model for quantitative x-ray microanalysis. Part 1. Applications to the analysis of homogeneous samples // *Recherche Aerospatiale*. 1984. V.3. P.13-38.

8. Канакин С.В, Карманов Н.С. Программное обеспечение электронно-зондовых микроанализаторов MAP-3 и MAP-4 для IBM PC // III Всероссийская и VI Сибирская конференции по рентгеноспектральному анализу: Тез. докл. Иркутск, 1998. С. 67.

9. Thompson M., Potts P.J., Webb P.C. GeoPT1. International proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 1 (July 1996) // *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*. 1997. V.21. P.51-58.

10. Гуничева Т.Н., Чупарина Е.В., Белоголова Г.А. Оценка пригодности ГСО биологических материалов для градуирования при прямом рентгенофлуоресцентном анализе растительных материалов // *Аналитика и контроль*. 2001. Т.5, №1. С.59-64.

\* \* \* \* \*