

УДК 543.422.8

## РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Ba, La, Ce В ГОРНЫХ ПОРОДАХ НА ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОМ СПЕКТРОМЕТРЕ С ПОЛЯРИЗАТОРОМ

А.Г.Ревенко, В.А.Ревенко, Е.В.Худоногова, Б.Ж.Жалсараев\*

Институт земной коры СО РАН  
664033, Иркутск, Лермонтова, 128  
*xray@crust.irk.ru*

\*Геологический институт СО РАН  
Улан-Удэ, Сахьяновой, б/н  
*bato@geo.buryatia.ru*

Поступила в редакцию 5 сентября 2002 г.

Представлены результаты исследований по разработке методик рентгенофлуоресцентного определения содержаний ряда элементов в горных породах на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре с поляризатором.

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

**Область научных интересов: рентгенофизика; рентгенофлуоресцентный анализ природных материалов.**

**Автор 210 опубликованных работ.**

**Ревенко Вячеслав Анатольевич – инженер Аналитического центра Института земной коры СО РАН.**

**Область научных интересов: рентгенофлуоресцентный анализ горных пород.**

**Автор 3 опубликованных работ.**

**Худоногова Елена Владимировна – инженер Аналитического центра Института земной коры СО РАН.**

**Область научных интересов: рентгенофлуоресцентный анализ горных пород.**

**Автор 11 печатных работ.**

**Жалсараев Бато Жалсараевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник геологического института СО РАН.**

**Область научных интересов: спектрометрия и рентгенофлуоресцентный анализ.**

**Автор более 40 печатных работ.**

### Введение

Предел обнаружения при определении Ba на рентгенофлуоресцентном спектрометре VRA-30 обычно получается на уровне 20–25 ppm при измерениях по L-серии. В этом случае оказывается наложение линий TiK<sub>α</sub> (определение по BaL<sub>α</sub>) или CeL<sub>α</sub> (определение по BaL<sub>β</sub>). При измерениях по K-серии существенно влияние К-края I, входящего в состав кристалла NaI сцинтилляционного детектора. Для спектрометра с полупроводниковым детектором такой проблемы нет. Тем не менее для определения малых содержаний Ba не-

обходимо повышение контрастности спектра в районе BaK<sub>α</sub>-линии.

Отношение сигнала флуоресценции к фону рентгеновского излучения, рассеянного от образца, значительно уменьшается путём поляризации используемого для возбуждения рентгеновского потока и установки детектора в соответствующей геометрии (рис. 1) [1–3]. Рассеяние первичного рентгеновского излучения рассеивателями с низким Z (например, Be, B, C, пластмасса, Al) под углом 90° к направлению неполяризованного пучка использовалось рядом исследователей

как механизм для получения поляризованного возбуждающего рентгеновского потока.

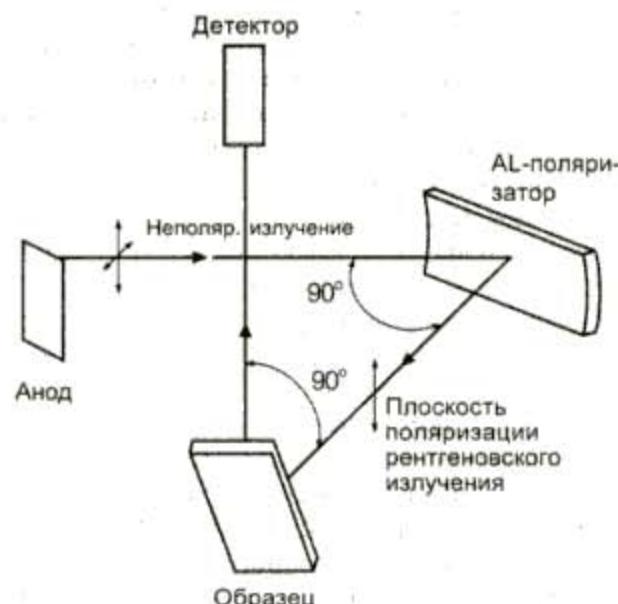


Рис.1. Принципиальная схема рентгеновского поляризатора

Эффективность этого метода для получения потока сильно поляризованного рентгеновского излучения сравнительно низка [1-3]. Тем не менее использование поляризации излучения даже в таком варианте может значительно уменьшить некоторые составляющие фона. Основной целью

настоящей работы было улучшение предела обнаружения элементов с высоким Z (в первую очередь Ba) и разработка методик определения содержаний Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Ba, La, Ce в горных породах на энергодисперсионном спектрометре с поляризатором.

### Экспериментальная часть

Используемая в настоящей работе рентгеновская установка состоит из четырех основных частей: источника высокого напряжения с рентгеновской трубкой, поляризатора, детектора и регистрирующей аппаратуры. Блок-схема энергодисперсионного рентгеновского спектрометра приведена на рис. 2.

**Составные компоненты спектрометра:** рентгеновский полупроводниковый Si(Li)-детектор модели SL 80180, усилитель Model 2020 и источник питания для детектора Model 3106D фирмы Canberra (США), анализатор спектра Model PCA II 8000 фирмы Tennelec/Nucleus inc. (США) изготовления 1997 г., персональный компьютер Pentium 100, поляризатор для первичного рентгеновского излучения из алюминия, разработанный и изготовленный Жалсараевым Б.Ж. [4], высоковольтный источник питания ВИП 75-70М от рентгеновского спектрометра АРАФ-1, рентгеновские трубы типа FSCr76 (до 2.5 кВт), FSMo76 (до 3.0 кВт) и FSW76 (до 3.0 кВт).

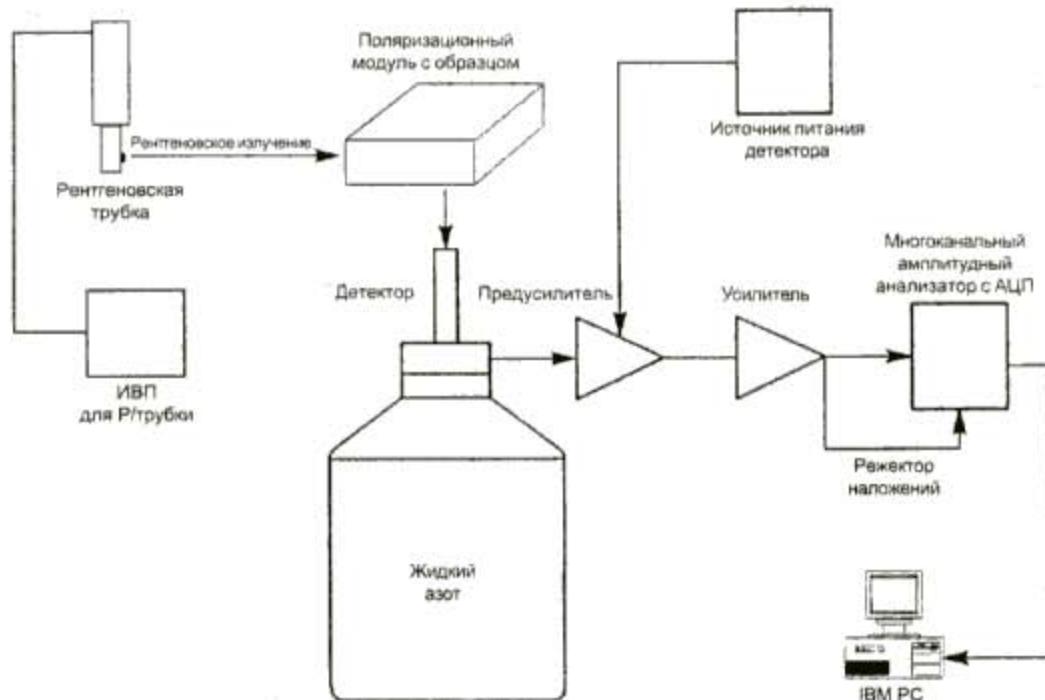


Рис.2. Блок-схема энергодисперсионного спектрометра

Поляризационный модуль представлен на рис.3. Его отличительная особенность - поляризация пучка с широкой апертурой, за счет чего

светосила увеличена примерно на порядок. Апертура для поляризуемого первичного пучка в горизонтальной плоскости составила 60°, в верти-

кальной - 25-30°. Корпус модуля изготовлен из стали толщиной 7 мм.

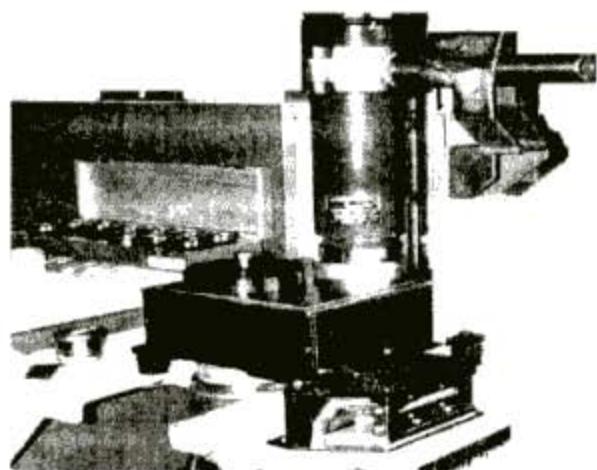


Рис.3. Внешний вид поляризатора с рентгеновской трубкой

Стенки корпуса изнутри обложены пластинками из Pb для защиты от нежелательного рассеянного излучения. Стенки блока поляризатора служат дополнительной защитой. В правом нижнем углу рис. 3 показан блок поляризатора, вынутый из корпуса модуля. В его стенке-перегородке, размещаемой между рассеивателем и держателем образца, выполнена щель для пропуска излучения

от рассеивателя на образец. В щели устанавливается фильтр. Исследуемый образец вставляется в стандартную кювету спектрометра VRA-30. Углы падения на образец возбуждающего первичного и отбора флуоресцентного рентгеновского излучения составляют 45°. При смене образца (подъеме крышки модуля) срабатывает механизм перекрывания излучения от рентгеновской трубки. Через отверстие в основании корпуса модуля флуоресцентное излучение попадает на Si(Li)-детектор. Перед детектором установлен небольшой коллиматор.

Основное внимание при разработке методик определения Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Ba, La, Ce в горных породах удалено проблеме выбора оптимальных условий измерения: материал анода, потенциал на рентгеновской трубке, время измерения. Для обработки спектров использовано программное обеспечение AXIL. В табл. 1 представлены результаты оценки зависимости интенсивностей FeK<sub>α</sub>-, SrK<sub>α</sub>-, ZrK<sub>α</sub>-, BaK<sub>α</sub>-линий от потенциала на рентгеновской трубке (анод из W, экспозиция 500 с). В этой же таблице представлены аналогичные данные для интенсивности фона (диапазон энергий от 13 до 14 кэВ для I<sub>φ1</sub>, от 21,2 до 22,3 кэВ для I<sub>φ2</sub> и от 30 до 31 кэВ для I<sub>φ3</sub>) для образцов ЗУА-1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица 1  
Зависимость от потенциала на рентгеновской трубке с W-анодом интенсивности флуоресценции K<sub>α</sub>-линий Fe, Sr, Zr, Ba и интенсивности фона

Элемент	ПОТЕНЦИАЛ, кВ									
	20	25	30	35	40	45	50	55	60	
Fe	0,006	0,02	0,054	0,144	0,335	0,618	1,0	1,52	2,09	
I <sub>φ1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>					0,12	0,35	1,0	2,90	5,30	
I <sub>φ1Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>					0,16	0,37	1,0	2,63	4,80	
Sr			0,03	0,126	0,337	0,619	1,0	1,52	2,05	
Zr			0,02	0,137	0,298	0,583	1,0	1,58	2,04	
Ba					0,01	0,236	1,0	2,37	3,80	
I <sub>φ2ZrAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>		0,02	0,11	0,22	0,39	0,59	1,0	2,09	4,52	
I <sub>φ2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>					0,34	0,58	1,0	2,52	5,01	
I <sub>φ2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>					0,24	0,50	1,0	2,52	5,15	
I <sub>φ3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>					0,27	0,63	1,0	1,23	1,46	
I <sub>φ3Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>					0,26	0,60	1,0	1,43	1,95	

Представленные данные показывают, что для элементов со средними Z (от Fe до Mo) повышение напряжения на рентгеновской трубке выше 50 кВ нецелесообразно, так как интенсивность фона возрастает быстрее интенсивности флуоресценции для этих элементов. Для BaK<sub>α</sub>-линий интенсивность флуоресценции возрастает с ростом

потенциала более существенно, чем интенсивность фона. Оценка пределов обнаружения показала, что при времени измерения 500 с он составил 10 ppm для Sr, 6 ppm для Zr, 13 ppm для Ba (W-анод, 50 кВ), 9 ppm для Sr, 5 ppm для Zr и 6 ppm для Ba (W-анод, 60 кВ). Это является приемлемым для решения многих геологических задач.

Отметим, что предел обнаружения для Ва существенно ниже аналогичных величин, полученных для рентгеновских флуоресцентных спектрометров VRA-20 (35 ppm при определении Ва по К-серии [5]), VRA-30 (20-25 ppm при определении Ва по L-серии [3]) и ARL-72000 (23 ppm при определении по L-серии) [6]). Режим измерения в случае большего напряжения (до 60 кВ) использовался нами только в при необходимости определения малых содержаний Ва, а также при определении La и Ce (пределы обнаружения составили 11 ppm для La и 8 ppm для Ce при потенциале 60 кВ).

Оценка оптимального материала анода для рентгеновских трубок показала следующее. В принципе близкие результаты для исследуемой группы элементов можно получить как с W-анодом, так и с молибденовым и даже с анодом из Сг. Необходимо только, если есть такая возможность, повышать используемую мощность для анодов из более лёгких материалов либо увеличивать экспозицию. Контрастность спектра характеризовалась аналогичными величинами. Мы остановили свой выбор на рентгеновской трубке FSW76. Однако, несмотря на то, что номинальная мощность этой трубы позволяла работать с нагрузкой до 3.0 кВт, используемая нами максимальная мощность составляла 1.2 кВт.

#### Применение теории для оценки взаимных влияний элементов

Для оценки взаимных влияний элементов использованы теоретические интенсивности аналитических линий и рассеянного излучения [3]. Цель настоящей работы - оценить возможность применения способа стандарта фона для учёта взаимных влияний элементов при определении неосновных и следовых элементов в горных породах разнообразного типа. Теоретические интенсивности аналитических линий вычислены с использованием персонального компьютера Pentium 100 и программы, разработанной Финкельштейном и Афониным [7]. Алгоритм, используемый в этой программе, предусматривал возможность учёта вклада эффектов избирательного возбуждения 2-го и 3-го порядка и дополнительной доли, связанной с вкладом рассеяния излучения на атомах анализируемого образца.

Для вычисления относительных удельных интенсивностей ( $I_{\text{отн.} j}$ ) выбраны K<sub>p</sub>-линии элементов от Rb до Ce:

$$I_{\text{отн.} j} = \left( \frac{I_{\text{обр.} j}}{I_{\text{ст.} j}} \right) \cdot \left( \frac{C_{\text{ст.} j}}{C_{\text{обр.} j}} \right), \quad (1)$$

где  $C_{\text{обр.} j}$  – концентрация элемента  $j$  в образце;  $C_{\text{ст.} j}$  – концентрация элемента  $j$  в стандарте сравне-

ния. При таком подходе изменение величины ( $I_{\text{отн.} j}$ ) отражает влияние на интенсивность аналитической линии определяемого элемента химического состава проб. Стандартный образец (СО) эсеккитового габбро СГД-1А использовался при вычислении относительных интенсивностей всех аналитических линий. Его химический состав представлен в работе [8].

Предварительное теоретическое исследование возможных погрешностей для отдельных способов учёта взаимных влияний элементов выполнено для горных пород разнообразного типа: изверженных (ультраосновные, основные, средние, кислые), метаморфических и карбонатных горных пород, почв и донных отложений, а также образцов золы угля. Концентрации основных породообразующих элементов используемых СО взяты из [8, 9]. Часть из полученных расчётных данных (W-анод, 50 кВ, Ве-окно толщиной 1000 мкм) представлены в табл. 2. Приведённые данные показывают существенную зависимость рассматриваемых интенсивностей от химического состава горных пород (изменение интенсивности Вак<sub>n</sub>-линии в 1.87 раза).

**Таблица 2**  
Теоретические и экспериментальные интенсивности для Вак<sub>n</sub>-линий, когерентно и некогерентно рассеянного излучения и фона

Образец	$I_{\text{теор.} \text{Ba}}$	$I_{\text{эксп.} \text{Ba}}$	$I_{\text{ног}}$	$I_{\text{неког}}$	$I_{\Phi}$
СГД-1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
ВЕ-Н	0,934	0,568	0,947	0,969	0,676
ДВБ	1,211	1,160	1,220	1,126	0,950
ДВА	1,251	1,312	1,259	1,149	0,980
АГВ-1	1,303	1,129	1,328	1,187	1,111
ДВД	1,342	0,606	1,354	1,200	0,742
СКД-1	1,396	1,421	1,406	1,234	1,289
STM-1	1,502	1,245	1,519	1,289	1,171
ДВР	1,590	1,219	1,611	1,352	1,351
ДВГ	1,745	0,727	1,851	1,478	1,229

#### Разработка методики рентгенофлуоресцентного определения содержаний ряда элементов на спектрометре с поляризатором

Измерения спектров выполнены для следующих условий: потенциал на рентгеновской трубке с W-анодом 50 кВ, сила тока 25 мА, экспозиция 500 с. В случае необходимости определения более низких содержаний Ва напряжение повышали до 60 кВ, силу тока до 40 мА, а экспозицию до 1000 с. Это позволяло снизить предел обнаружения примерно в 5 раз (до 2-3 ppm). Излучатели

готовились стандартным образом: использована насыпка порошка пробы в стандартную кювету спектрометра VRA-30. С этой целью 4-6 г порошка помещали в кювету с дном из кальки. Этого количества достаточно для измерения интенсивностей аналитических линий с длинами волн больше, чем длина волны BaK<sub>α</sub>-линии в случае горных пород (внутренний диаметр кювет 28 мм). Как правило, спектр для стандарта-репера измерялся через 5 проб. Для первичной обработки полученных спектров (сглаживание спектра и определение "чистых" интенсивностей отдельных линий) применяли программное обеспечение PCAIII и AXIL. Вид спектра после измерения с использованием программы PCA III представлен на рис. 4а. На рис. 4б представлен вид спектра после энергетической калибровки (AXIL). По горизонтальной оси - номер канала, по вертикальной - число импульсов в логарифмическом масштабе.

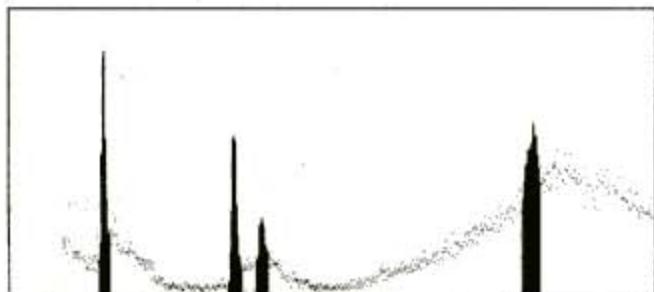


Рис.4а. Вид спектра, полученного на спектрометре с поляризатором

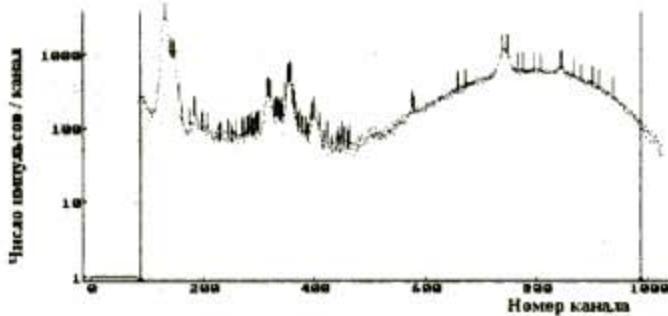


Рис.4б. Вид спектра после энергетической калибровки

Вертикальные черточки показывают положение линий характеристического излучения элементов в диапазоне энергий от 4 до 40 кэВ. Форма зависимости интенсивности фона от энергии может быть в виде линейного или экспоненциального полинома. Первый вариант обеспечивает хорошие результаты, если спектр оценивается для сравнительно узкой области (в пределах нескольких кэВ). Экспоненциальная форма более приемлема для аппроксимации фона во всём диапазоне реального спектра. На рис.5а показан вариант аппроксимации фона для этого случая. Отметим, что программное обеспечение AXIL раз-

рабатывалось для стандартного спектрометра с полупроводниковым детектором. В нашем случае первичное излучение, падающее на образец, предварительно рассеивается поляризатором. Форма спектра, естественно, изменяется (см. об этом, например, [10]).

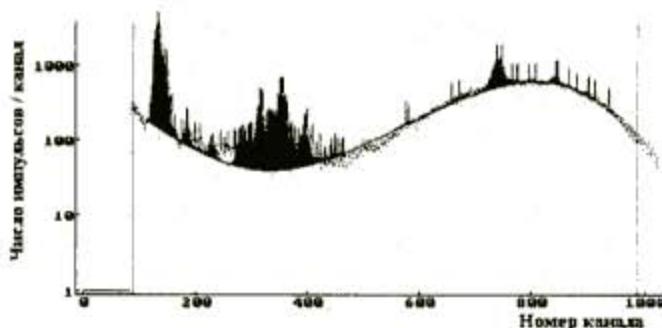


Рис.5а. Вариант аппроксимации зависимости интенсивности фона от энергии в виде экспоненциального полинома

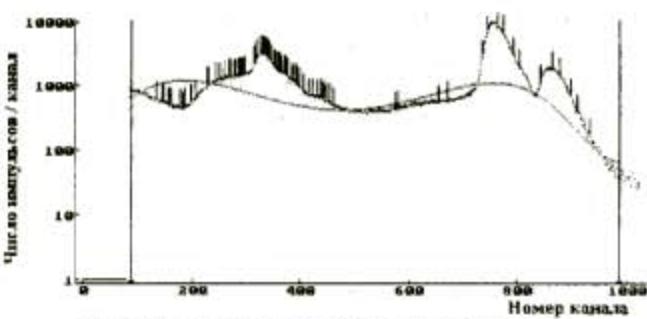


Рис.5б. Вариант аппроксимации зависимости интенсивности фона от энергии в виде экспоненциального полинома (некорректная аппроксимация)

На рис.6 показано изменение эффективности рассеяния рентгеновского излучения различными материалами, используемыми при изготовлении поляризаторов (данные из работы [10]). Наиболее близкие величины эффективности рассеяния к используемому в настоящей работе Al-поляризатору будут иметь место для поляризатора из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Видно практическое удаление длинноволновых составляющих первичного спектра. Из-за подобного изменения распределения спектра при его обработке возникают проблемы с аппроксимацией фона (рис.5б).

Для учёта влияния общего химического состава проб использовали способ стандарта фона. Интенсивность фона измеряли для участка спектра с интервалом энергий 20.5-21.5 кэВ. Были измерены спектры большого числа отечественных и зарубежных стандартных образцов (~60 СО). К настоящему времени более полно обработаны результаты измерений для следующих элементов: Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn и Ba. Для La и Ce выполне-

ны измерения по оценке пределов обнаружения для разных потенциалов на рентгеновской трубке (11 ppm для La и 8 ppm для Ce при потенциале 60 кВ).

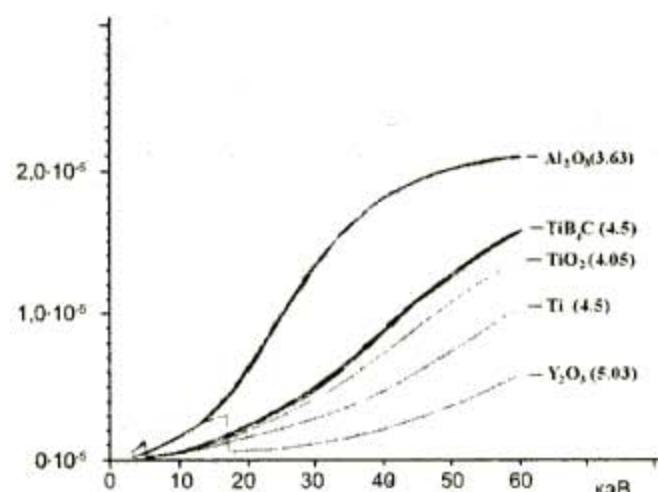


Рис. 6. Зависимость от энергии эффективности рассеяния рентгеновского излучения для различных материалов (в скобках приведена плотность материала)

При градуировании методик определения для Rb, Sr, Y, Zr, Nb использовали СО: DTS-1, DNC, ScO-1, BX-N, BE-N, BHVO-1, CGX-1, CGX-3, CGX-5, CGXM-1, СКД-1, СТ-2, СГД-1. При градуировании методик определения для Sn и Ba применяли СО DTS-1, DNC, STM, AGV, GA, GH, RGM, ScO-1, СГ-2, ДВД, ДВГ, ДВР, СА-1, ССЛ-1 (диапазон изменения содержаний Sn составил 0.55-90 ppm и для Ba 1.7-1900 ppm). На рис. 7а представлен график зависимости интенсивность-концентрация для Ba (вариант графика без внесения поправок на влияние химического состава проб).

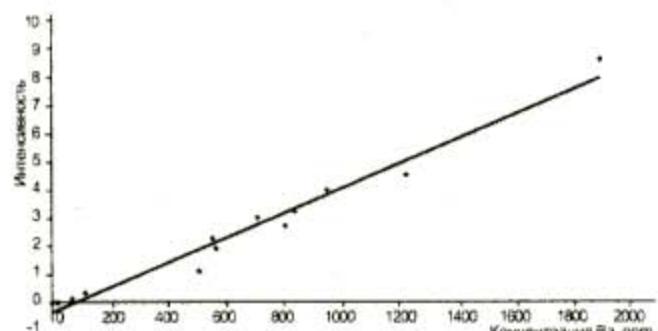


Рис. 7а. График зависимости интенсивность-концентрация для Ba (без внесения поправок на влияние химического состава проб)

На рис. 7б сопоставлены полученные нами данные РФА и аттестованные величины концентраций Ba для той же группы СО после нормирования интенсивностей аналитических линий на интенсивность фонового излучения. Заметно существенное уменьшение разброса точек. Оценка воспроиз-

водимости определения концентраций выполнена нами для трёх проб: СГД-1, STM-1 и ЗУА-1.

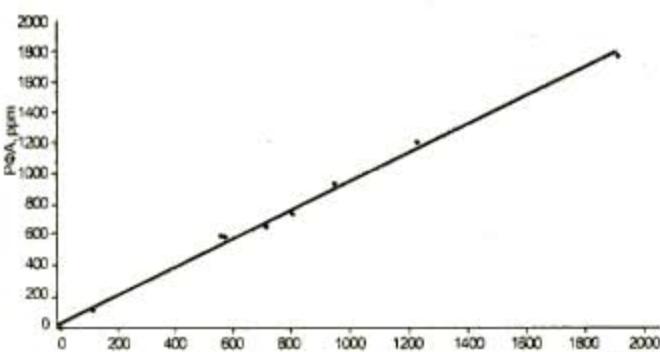


Рис. 7б. Сопоставление рассчитанных данных РФА и аттестованных концентраций Ba (внесены поправки на влияние химического состава проб)

Интенсивности аналитических линий изменились по 15 раз. Спектры обрабатывались, и определялись концентрации Rb, Sr, Y, Zr, Nb и Ba. Величина S<sub>r</sub> существенно зависела от уровня определяемой концентрации и незначительно от определяемого элемента (от 3 до 10%). В табл. 3 в качестве примера представлены результаты оценки воспроизводимости определения концентраций (в ppm) для СО базальта BHVO-1. На этом примере видно, что в случае определения содержания Rb (предел обнаружения 8 ppm) величина S<sub>r</sub> существенно выше аналогичных величин для остальных элементов.

Таблица 3

Оценка воспроизводимости определения концентраций (в ppm) для СО BHVO-1

Номер измерения	Rb	Sr	Y	Zr	Nb
1	9	413	21	169	15
2	12,5	416	23	171	19
3	2	382	26	167	12
4	19,5	418	29	179	19
5	16,1	425	28,8	186	20
Среднее	11,8	411	25,6	174	17
Аттестованное	11	403	27,6	179	19

Определение концентраций указанных элементов в исследованных СО горных пород показало удовлетворительное совпадение результатов РФА с аттестованными величинами (в пределах 10% отн.). В табл. 4 представлены некоторые из полученных результатов (по несколько СО для образцов разных типов горных пород). Причины выявленных расхождений для отдельных СО выясняются.

Таблица 4

Сопоставление результатов ЭДРФА и аттестованных (аттест.) величин концентраций для СО горных пород

СО	Данные	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Va
СГ-1	Аттест.	1100	20	62	690	380	19
	РФА	995	19	81	658	320	-
ДВБ	Аттест.	37	420	34	200	7	600
	РФА	40	424	34	217	9	649
СКД-1	Аттест.	83	410	21	173	12	720
	РФА	85	382	23	163	13	775
СГХМ-2	Аттест.	95	170	23	180	10	500
	РФА	89	172	30	211	12	566
ДВМ	Аттест.	12	35	5	50	10	40
	РФА	15	49	7	48	11	52
СТ-2	Аттест.	11	197	29	125	6	227
	РФА	12	206	23	107	6	243
ВЕ-Н	Аттест.	47	1370	30	260	105	1025
	РФА	52	1460	28	283	100	914
СИ-3	Аттест.	58	46	-	80	-	410
	РФА	57	62	26	80	34	410
СГ-3	Аттест.	140	8	60	470	17	90
	РФА	132	4	56	469	17	69
СНС-2	Аттест.	170	1900	49	600	230	1300
	РФА	145	1610	63	496	172	1276

#### Практическое применение энергодисперсионного спектрометра с поляризатором

1. В ходе проводимых исследований выполнялось экспрессное полуколичественное определение содержаний ряда элементов в неизвестных образцах. Так, в декабре 2001 г. проведено определение основных компонентов в 20 археологических образцах из металла (бронзовые изделия, заказ ИГУ). Точный количественный анализ в последующем выполнялся на рентгеновском электронном микрозонде [11]. В ряде случаев при выполнении химического анализа уникальных геологических образцов с большим содержанием редкоземельных элементов, а также Sr и Ba сумма концентраций получалась существенно меньше 100 %. Возможности энергодисперсионного РФА на спектрометре с поляризатором позволили, во-первых, уточнить результаты определения содержаний ряда элементов (Sr, La, Ce), во-вторых, дополнить характеристику исследуемых образцов информацией по содержанию Nb и Ba (большие содержания Nb и Ba не определялись другими методами).

2. С использованием разработанной методики проанализирована партия реальных проб горных пород (карбонатные и метаморфические породы,

113 образцов). Время измерения 500 с, а для проб с малым содержанием Ba - 1000 с. Получены следующие диапазоны определяемых элементов для этих проб: Rb 0-234 ppm, Sr 0-3100 ppm, Y 0-92 ppm, Zr 0-421 ppm, Nb 0-45 ppm и Ba 0-2900 ppm. Применение ЭДРФА в варианте с поляризатором позволило снизить пределы обнаружения для исследуемых элементов. С использованием полученных данных выявлены закономерности распределения указанных элементов в карбонатных и вмещающих породах.

3. В рамках программы GEOPT (An International Proficiency Test for Analytical Geochemistry Laboratories - Международное профессиональное тестирование аналитических геохимических лабораторий) [12] выполнено определение содержаний ряда элементов в образце долерита OU-1 (11-й раунд, апрель 2002 г.). Тестирование организовано Международной ассоциацией геоаналитиков. В 10-м раунде (2001 г.) принимали участие 82 лаборатории, в том числе 4 из России. Условия тестирования предполагают, что лаборатории-участники выдают после проведения анализа по одному результату определения концентрации для каждого элемента. По определявшимся на исследуемом в нашей работе рентгеновском энергодисперсионном спектрометре с поляризатором (Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Sn, Ba) элементам в Аналитическом центре ИЗК СО РАН другими методами были получены следующие данные (табл. 5).

Здесь использованы следующие обозначения: VRA-30 - РФА на спектрометре VRA-30 (аналитики Худоногова Е.В. и Черкашина Т.Ю.); ICP MS - масс-спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой (аналитики Пантелейева С.В. и Маркова В.В.); XA - химический анализ - атомно-абсорбционная спектрометрия пламени (аналитики Сизых Ю.И. и Смагурова М.М.) и АЭА - атомно-эмиссионный спектральный анализ, спектрограф ДФС-13 (аналитики Щербань В.В. и Володина Н.Н.). Содержание Sn определялось только на спектрометре с поляризатором.

Результаты международного тестирования получены в августе этого года (см. колонка "Результат GEOPT" в табл. 5). Видно хорошее совпадение полученных нами результатов для Rb, Sr, Y, Zr, Sn. Содержание Mo в этом образце не аттестовано, хотя данные по этому элементу присланы из 20 лабораторий (диапазон концентраций Mo от 0,4 до 5 ppm). Полученный нами результат определения Ba оказался завышенным (диапазон концентраций Ba по данным, полученным в 69 лабораториях, составил 210-473 ppm).

Таблица 5

Сопоставление результатов ЭДРФА и данных, полученных другими методами анализа

Элемент	Метод анализа					Результат АЦ	Результат GEOPT
	ЭД РФА	VRA-30	ICP MS	ХА	АЭА		
Rb	24,2	16	20,18	15,9	-	16	19,29
Sr	247	204	238	273	240	247	226,8
Y	44,4	34,3	44,7	-	-	44,4	51,8
Zr	201	185,5	147,2	-	-	201	219,9
Nb	16,1	10,6	4,2	-	-	4,2	9,58
Mo	1,26	н/о*	1,28	-	-	1,26	н/а*
Sn	1,98	-	-	-	< 1,0	1,98	2,0
Ba	428,1	-	291,6	-	260	428,1	309,2

\* н/о - не определено.

н/а - не аттестовано в рамках программы GEOPT.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Aigner H. Energy-dispersive fluorescence analysis using Bragg-reflected polarized x-rays / H.Aigner, P.Wobrauscheck, C. Brauner // Proc. of a Symp. "Measurement, detection and control of environmental pollutants", Vienna: IAEA, 1976. P.197-212.
2. Wobrauscheck P. X-ray fluorescence analysis with a linear polarized beam after Bragg reflection from a flat or a curved single crystal / P.Wobrauscheck, H.Aigner // X-Ray Spectrometry. 1983, V.12, № 2. P.72-78
3. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: ВО Наука. Сиб. издательская фирма, 1994. 264 с.
4. Жалсараев Б.Ж. Рентгеноспектральный анализ горных пород на спектрометре VRA-30 и на поляризационном спектрометре // Тез. докл. VI конф. "Аналитика Сибири и Дальнего Востока-2000". Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2000. С. 262.
5. Айсуева Т.С. Совместное рентгенофлуоресцентное определение бария и стронция в горных породах / Т.С.Айсуева, Т.Н.Гуничева, А.Л.Финкельштейн // Журн. аналит. химии. 1990. Т.45, № 1. С.160-168.
6. Борходоев В.Я. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1999. 279 с.
7. Финкельштейн А.Л. Расчет интенсивности рентгеновской флуоресценции / А.Л.Финкельштейн, В.П.Афонин // Методы рентгеноспектрального анализа. Новосибирск: Наука, 1986. С. 5-11.
8. Лонцих С.В. Стандартные образцы состава природных сред / С.В.Лонцих, Л.Л.Петров. Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1988. 227 с.
9. Govindaraju K. 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards. Geostandards Newsletter. 1994. 18 (Special Issue). 158 p.
10. Swoboda W. Use of as a Barkla Scatterer for the production of polarized excitation radiation in EDXRF / W.Swoboda, B.Beckhoff, B.Kannigleber, J.Scheer // X-Ray Spectrometry. 1993, V. 22. P.317-322.
11. Павлова Л.А. Рентгеноспектральный электронно-зондовый анализ металлических изделий эпохи бронзы / Л.А.Павлова, С.М.Павлов, О.И.Горюнова // Аналитика и контроль. 2002. №5. С.360-365.
12. Thomson M. GeoPT - A proficiency test for geoanalysis / M.Thomson, P.J.Potts, P.C.Webb, J.S.Kane // Analyst. 1997. V.122. P.1249-1254.

\* \* \* \*

X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Ba, La, Ce IN ROCKS USING AN ENERGY-DISPERSIVE SPECTROMETER WITH THE A POLARIZER  
 A.G.Revenko, V.A.Revenko, E.V.Hudonogova, B.ZH.Zhalsaraev,

Presented in this paper are the investigation results on the development of XRF techniques for the determination of some element contents in rocks using the energy-dispersive spectrometer with the polarizer.