

Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих элементов из образцов массой 50 и 110 мг

**А.А. Амосова^{1*}, С.В. Пантеева², В.В. Татарин³, В.М. Чубаров¹,
А.Л. Финкельштейн¹**

¹Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, Фаворского, 1А

²Институт земной коры СО РАН, Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128

³Иркутский национальный исследовательский государственный технический университет, Российская Федерация, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

*Адрес для переписки: Амосова Алена Андреевна, E-mail: alena_amosova@mail.ru

Поступила в редакцию 13 апреля 2015 г., после исправлений – 19 мая 2015 г.

Разработана методика рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов в горных породах из навесок 110 и 50 мг. Рассмотрены способы подготовки образцов горных пород сплавлением с метаборатом, тетраборатом лития и их смесью с добавлением раствора LiBr, обеспечивающие формирование стеклянных дисков размером 10-12 мм, пригодных для измерения на рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger с маской - коллиматором потока флуоресцентного излучения пробы 8 мм. Метрологические характеристики пробоподготовки образцов с различными флюсами и степенями разбавления сопоставимы с характеристиками способа пробоподготовки, оперирующего навеской 500 мг. Оценка воспроизводимости подготовки проб для стандартных образцов горных пород ультраосновного, основного, среднего и кислого состава показала, что предлагаемые способы обеспечивают необходимую точность определения основных породообразующих элементов. Правильность методики подтверждена сравнением результатов рентгенофлуоресцентного определения 10 основных породообразующих элементов в стандартных образцах MGL-GAS, СГД-2, СКД-1 и СГ-4 с аттестованными значениями. Средние квадратические отклонения результатов определений элементов в горных породах для рассмотренных способов подготовки проб не превышают допустимые. Показано, что разработанная методика позволяет использовать полученные излучатели для дальнейшего определения микроэлементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, горные породы, основные породообразующие элементы.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 2, pp. 130-138

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.2.009

X-ray fluorescence determination of major rock forming elements in small samples 50 and 110 mg

**A.A. Amosova^{1*}, S.V. Panteeva², V.V. Tatarinov³, V.M. Chubarov¹,
A.L. Finkelshtein¹**

¹Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, ul. Favorskogo, 1A, Irkutsk, 664033, Russian Federation

²Institute of the Earth's crust SB RAS, ul. Lermontova, 128, Irkutsk, 664033, Russian Federation

³Irkutsk National Research Technical University, ul. Lermontova, 83, Irkutsk, 664074, Russian Federation

*Corresponding author: Alena A. Amosova, E-mail: alena_amosova@mail.ru

Submitted 13 April 2015, received in revised form 19 May 2015

X-ray fluorescence (XRF) techniques have been developed for the determination of major rock forming elements in small mass 50 and 110 mg of rock samples. In order to remove the influence of particle size and mineralogical composition on the results of the analysis, the samples fusion with lithium tetraborate and lithium

metaborate was used. The metrological parameters of the different procedures of the sample preparation with different fluxes and dilution rates were comparable with the parameters of the routine procedure of sample preparation using 500 mg sample mass. The repeatability of the XRF analysis for the certified reference samples of ultramafic, mafic, intermediate and felsic rocks doesn't exceed the allowable standard deviation for the wide range of contents for all preparation procedures. Certified reference materials of rocks (SDU-1, ST-2, SGD-1, SA-1, GBPg-1, SNS-2, SSn-1, SSV-1, SG-1, SG-2, SG-3, MGL-OShBO and SI-2) were used to obtain the calibration curves. Relative standard deviation for the obtained calibration curves doesn't exceed the allowed values. The accuracy of the technique was estimated by the comparison of XRF determination results of 10 major rock forming elements with the certified values in CRM MGL-GAS, SGD-2, SKD-1 and SG-4. The relative standard deviation of XRF analysis was 0.4-8.9 % on average, depending on the element, the level of content and the procedure of the sample preparation. It was shown that the developed technique allows us to use the obtained glass beads for further determination of rare earth elements by inductively coupled plasma mass spectrometry analysis.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, rocks, major rock forming elements.

Введение

С конца 60-х годов прошлого столетия рентгенофлуоресцентный метод (РФА) определения основных породообразующих элементов получил широкое распространение при анализе горных пород [1-4]. Для устранения влияния минерального и гранулометрического состава горных пород на результаты РФА применяли гомогенизацию проб сплавлением с боратными флюсами. Для получения гомогенного стеклянного излучателя, пригодного для измерений на рентгенофлуоресцентном спектрометре, использовали навески пробы массой 0.3–1.0 г и соотношение проба : флюс от 1 : 2 до 1 : 10 [1-4]. Использование высокой степени разбавления флюсом (1 : 10 и более) ограничивает возможность определения малых содержаний элементов. Разбавление флюсом в соотношении 1 : 2 [5,6] позволяет определять, кроме основных породообразующих элементов, и некоторые микроэлементы на уровне 0.01-0.001 % мас. При изготовлении гомогенного излучателя возникают трудности, обусловленные широкими вариациями минерального и элементного состава горных пород [7]. Для сплавления изверженных силикатных горных пород в качестве флюса применяются тетраборат лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), метаборат лития (LiBO_2), их смеси, а также легирующие добавки и окислители [8, 9]. Использование навески пробы более 300 мг неприемлемо для задач, в которых имеет место дефицит материала пробы,

таких как археометрия [10, 11], анализ распределения элементов в ядрах осадков донных отложений [12, 13]. В литературе описан опыт использования навесок 100 мг [14] и менее [13, 15] при рентгенофлуоресцентном определении основных породообразующих элементов. Методы классической «мокрой химии» оперируют навесками менее 100 мг, но более трудоемки по сравнению с методом РФА. Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП), который также использует навески менее 100 мг, получил широкое распространение для определения микро- и следовых компонентов при анализе вещества в геологии [16-19]. Метод МС ИСП также позволяет определять основные породообразующие элементы [18], однако погрешность определения главного компонента SiO_2 больше, чем при РФА, и достигает 4 % мас. при уровне содержания 70 % мас. Использование малых навесок при РФА предполагает наличие аппаратуры и дополнительных приспособлений, позволяющих анализировать образцы небольшого размера (10-20 мм) и обеспечивать достаточный уровень интенсивности аналитического сигнала для измерения содержаний элементов на уровне 0.01 % мас.

Задачей настоящей работы являлась разработка методики рентгенофлуоресцентного определения породообразующих элементов из навесок 110 и 50 мг для последующего анализа ядер осадков донных отложений при палеоклиматических исследованиях, а также для определения основных по-

Таблица 1

Условия измерения аналитических линий на спектрометре S8 Tiger

Аналитическая линия	Напряжение, кВ / ток, мА	Кристалл / коллиматор	Детектор	Экспозиция, с
Na K α	30 / 80	OVO-55 / 0.46	FC	50
Mg K α	30 / 80	OVO-55 / 0.23	FC	50
Al K α	30 / 80	PET / 0.23	FC	30
Si K α	30 / 80	PET / 0.23	FC	30
P K α	30 / 80	PET / 0.46	FC	30
K K α	50 / 50	LiF(200) / 0.46	FC	10
Ca K α	50 / 10	LiF(200) / 0.23	FC	20
Ti K α	50 / 50	LiF(200) / 0.23	FC	20
Mn K α	50 / 50	LiF(200) / 0.23	SD	20
Fe K α	50 / 10	LiF(200) / 0.23	SD	10

Примечание: FC – пропорциональный детектор; SD – сцинтилляционный детектор.

родообразующих элементов методом РФА и редкоземельных и рассеянных элементов методом МС ИСП из одной пробы, гомогенизированной сплавлением с боратым флюсом. Использование единой пробоподготовки для анализа методами РФА и МС ИСП позволяет существенно снизить затраты на подготовку проб.

Аппаратура

Измерения выполнены на волноводдисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger (Bruker AXS, Германия), с рентгенооптической схемой по Соллеру. Для возбуждения флуоресцентного излучения используется рентгеновская трубка с родиевым анодом. Для исследования образцов разных размеров прибор оснащен масками (коллиматорами потока флуоресцентного излучения пробы) 8, 28 и 34 мм. В табл. 1 приведены условия измерения аналитических линий для каждого определяемого элемента: напряжение на рентгеновской трубке, сила тока трубки, кристалл-монокроматор, коллиматор Соллера и счетчик, регистрирующий излучение (**SD** – сцинтилляционный детектор, **FC** – проточно-пропорциональный детектор). Время экспозиций измерения выбраны таким образом, чтобы обеспечить погрешность измерения скорости счета излучения аналитических линий для образца горной породы среднего состава (СГД-2) навеской 50 мг (способ I) на уровне менее 0.3 % для Al, Si, Fe и менее 1 % для остальных элементов. Суммарное время экспозиции измерения одной пробы составляло около 8 минут.

Подготовка проб

Для оценки погрешности определения основных родообразующих элементов были сопоставлены способы подготовки проб из навески 50 и 110 мг со способом подготовки, использующим навеску 500 мг, который используется в лаборатории ИГХ СО РАН в качестве рутинной процедуры при определении состава горных пород. Образцы, предварительно прокаленные в течение 4 часов в муфельной печи при температуре 950 °С, сплавляли с флюсом (с добавлением 7 капель 4 % раство-

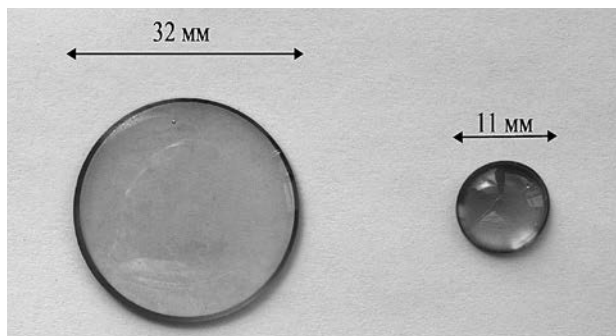


Рис. Образцы горных пород, приготовленные в виде стеклянных дисков. Диск диаметром 32 мм приготовлен из навески 500 мг, диск диаметром 11 мм приготовлен из навески 110 мг

Таблица 2

Способы пробоподготовки для РФА

Способ	Навеска, мг	Флюс	Соотношение проба: флюс
I	50	0.35 г LiBO ₂ + 0.80 г Li ₂ B ₄ O ₇	1 : 23
II	110	1.1 г LiBO ₂	1 : 10
III	110	1.1 г Li ₂ B ₄ O ₇	1 : 10
IV	500	2.15 г LiBO ₂ + 5.35 г Li ₂ B ₄ O ₇	1 : 15

ра LiBr) в платиновых тиглях в электропечи TheOX (Claisse, Канада) при температуре 1050 °С. Характеристики флюса и степени разбавления для четырех используемых способов приготовления проб приведены в табл. 2. В процессе сплавления расплав выливали из платинового тигля в изложницу диаметром 32 мм. Масса образца и флюса подобрана таким образом (табл. 2), чтобы в центре изложницы формировался диск (капля) диаметром 10-12 мм (способы I, II, III), подходящий для измерения с использованием маски 8 мм на спектрометре S8 Tiger. Образцы, приготовленные по способу IV, формировались на изложнице и покрывали ее полностью. Изображения приготовленных излучателей из навесок 110 и 500 мг приведены на рис. 1.

Оценка воспроизводимости пробоподготовки и измерения

Оценки воспроизводимости проводили с использованием стандартных образцов (**СО**) горных пород ИГХ СО РАН, Геологических служб США и Японии, Монгольской геологической лаборатории, а также образцов, состав которых был определен в рамках программы GeoPT [<http://www.geoanalyst.org>]. Химический состав СО взят из базы данных GeoReM [<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de>].

Для оценки воспроизводимости РФА использовали СО горных пород ультраосновного (СДУ-1, MGL-GAS), основного (СГД-2, СТ-2), среднего (ССН-1, СКД-1, СА-1, ГБПг-1) и кислого (СГ-3, СГ-4, MGL-OShBO) состава. Приготовили по 2 излучателя каждого СО по способам I-IV, каждый из которых был измерен 5 раз. Суммарная дисперсия воспроизводимости (σ_{Σ}) может быть представлена в виде суммы составляющих: дисперсии пробоподготовки ($\sigma_{\text{пр}}$) и дисперсии измерения интенсивности аналитических линий ($\sigma_{\text{в}}$).

В табл. 3 приведены суммарные дисперсии воспроизводимости РФА (σ_{Σ}), а также допустимые средние квадратические отклонения результатов анализа $\sigma_{\text{д.р.}}(\Delta)$ для средних значений каждого диапазона содержаний в СО, регламентируемые отраслевым стандартом [20]. Величины воспроизводимости измерения ($\sigma_{\text{в}}$) в большинстве случаев имели значения на 1-2 порядка меньше чем $\sigma_{\text{пр}}$, поэтому в таблице приведены только суммарные

Таблица 3

Воспроизводимость РФА для СО горных пород

СО	Компонент	Диапазон содержания, % мас.	$\sigma_{д,р}(\Delta)$, % отн. (для диапазона, % мас.)	σ_{Σ} , % отн.			
				I	II	III	IV
СО пород ультраосновного состава (MGL-GAS, СДУ-1)	SiO ₂	38.54-39.92	1.3 (30.0-39.9)	1.2	0.6	0.6	0.7
	MgO	38.22-41.86	1.0 (40.0-49.9)	0.9	0.6	0.7	0.6
	Al ₂ O ₃	0.48-0.97	15 (0.50-0.99)	5.3	5.7	1.4	0.9
	CaO	0.68-1.52	9.0 (1.0-1.9)	1.9	0.7	0.8	0.5
	Fe ₂ O ₃	8.00-8.91	4.3 (5.0-9.9)	0.7	1.3	0.6	0.7
СО пород основного и среднего состава (СГД-2, СТ-2, ССн-1, СКД-1, СА-1, ГБПг-1)	SiO ₂	46.63-64.92	0.8 (50.0-59.9)	0.8	0.7	0.8	0.3
	MgO	0.18-7.51	6.5 (2.0-4.9)	5.0	2.9	5.1	5.8
	Al ₂ O ₃	14.63-22.5	3.5 (10.0-19.9)	1.0	0.4	0.8	0.2
	CaO	0.48-10.68	5.0 (5.0-9.9)	1.5	3.1	2.4	0.1
	Fe ₂ O ₃	1.35-14.62	4.3 (5.0-9.9)	0.8	0.8	2.2	0.2
СО пород кислого состава (СГ-3, СГ-4, MGL-OShBO)	SiO ₂	71.72-74.76	0.7 (60.0-69.9)	0.3	0.6	1.7	0.5
	Al ₂ O ₃	10.64-16.12	3.5 (10.0-19.9)	0.7	0.1	1.5	0.3
	CaO	0.32-0.44	16 (0.20-0.49)	5.2	0.3	0.8	1.1
	Fe ₂ O ₃	0.5-4.5	7.0 (2.0-4.9)	1.9	1.2	2.2	0.9
	Na ₂ O	4.13-5.34	8.0 (2.0-4.9)	3.8	0.9	1.5	1.3
	K ₂ O	3.58-5.08	8.0 (2.0-4.9)	0.6	0.6	1.2	0.4

дисперсии воспроизводимости σ_{Σ} , основной вклад в которые вносит погрешность пробоподготовки. В нескольких случаях значения $\sigma_{\text{ин}}$ оказались незначимы на фоне воспроизводимости измерения: для пород основного и среднего состава (MgO и CaO при способе II и CaO при способе IV) и пород кислого состава (Fe₂O₃ и K₂O при способе II). Суммарная дисперсия σ_{Σ} для всех исследуемых типов пород при способах I, II и IV для всех определяемых элементов не превышает $\sigma_{д,р}(\Delta)$. При способе III значения σ_{Σ} выше, чем для других способов, и превышает допустимое $\sigma_{д,р}(\Delta)$ при определении SiO₂ в породах кислого состава.

Построение градуировочных характеристик

Для построения градуировочных характеристик был выбран набор СО, охватывающий диапазон содержания основных компонентов в изверженных горных породах от ультраосновного до кислого состава [21]: СДУ-1 (дунит), СТ-2 (трапп), СГД-1 (эссекситовое габбро), СА-1 (алевролит), ГБПг-1 (гранат-биотитовый плагиогнейс), СНС-2 (нефелиновый сиенит), ССн-1 (сыннырит), ССВ-1 (святоносит), СГ-1 (альбитизированный гранит), СГ-2 (алюскитовый гранит), СГ-3 (щелочной агапитовый гранит), MGL-OShBO (щелочной гранит) и СИ-2 (доломитизированный известняк). Для коррекции матричных

Таблица 4

Относительные стандартные отклонения градуировочных уравнений, полученных различными способами

Компонент	Диапазон определяемых содержания, % мас.	$\sigma_{д,р}(\Delta)$, % отн. (для диапазона, % мас.)	S_r , % отн.			
			I	II	III	IV
Na ₂ O	0.03-9.94	8.0 (2.0-4.9)	5.2	2.6	3.8	6.4
MgO	0.05-41.86	4.6 (5.0-9.9)	1.3	2.1	1.6	1.2
Al ₂ O ₃	0.97-28.50	3.5 (10.0-19.9)	2.4	0.5	3.2	0.9
SiO ₂	12.35-74.76	0.8 (50.0-59.9)	0.8	0.8	2.5	0.7
P ₂ O ₅	0.01-1.01	9.3(0.10-0.19)	7.7	4.1	6.5	2.2
K ₂ O	0.01-18.00	8.0 (2.0-4.9)	1.8	0.9	1.5	1.4
CaO	0.14-38.48	5.0 (5.0-9.9)	1.5	0.8	3.1	1.7
TiO ₂	0.018-1.71	9.0 (0.50-0.99)	5.8	1.7	4.0	3.9
MnO	0.009-0.28	11.0 (0.10-0.19)	6.6	2.7	5.9	5.0
Fe ₂ O ₃	0.5-14.62	4.3 (5.0-9.9)	2.7	1.1	2.5	3.2

Таблица 5
 Результаты рентгенофлуоресцентного определения содержания компонентов, их аттестованные значения и погрешности определений в СОМGL-GAS, СГД-2, СКД-1 и СГ-4 (% мас.)

Параметр	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
MGL-GAS, атт.	0.04 ± 0.01	38.20 ± 0.34	0.53 ± 0.06	38.50 ± 0.26	0.04 ± 0.008	0.018 ± 0.009	0.68 ± 0.06	0.022 ± 0.007	0.082 ± 0.009	8.00 ± 0.22
I	<п/о	38.46	0.53	38.57	<п/о	<п/о	0.73	0.022	0.084	8.09
II	<п/о	37.56	0.56	38.18	<п/о	<п/о	0.69	0.020	0.083	7.97
III	<п/о	38.04	0.57	38.82	<п/о	<п/о	0.76	0.018	0.084	8.04
IV	<п/о	38.32	0.57	37.94	<п/о	<п/о	0.74	0.021	0.083	8.47
СГД-2, атт.	2.72 ± 0.07	6.81 ± 0.09	14.93 ± 0.16	46.63±0.18	1.03 ± 0.02	3.09 ± 0.11	10.68 ± 0.14	1.72 ± 0.05	0.167 ± 0.008	11.33 ± 0.12
I	2.69	6.90	14.69	46.31	0.99	3.16	10.72	1.69	0.169	11.37
II	2.88	6.87	15.08	46.58	1.00	3.09	10.73	1.70	0.167	11.32
III	2.75	6.76	14.95	46.76	1.04	3.17	10.57	1.68	0.163	11.38
IV	2.72	6.75	15.27	46.57	1.01	3.15	10.61	1.76	0.175	11.35
СКД-1, атт.	3.57 ± 0.15	3.05 ± 0.12	16.56 ± 0.31	60.45±0.25	0.17 ± 0.01	2.98 ± 0.11	4.84 ± 0.20	0.86 ± 0.05	0.086 ± 0.005	5.55 ± 0.12
I	3.64	3.15	16.46	60.62	0.17	3.00	4.89	0.84	0.086	5.59
II	3.74	3.17	16.73	59.95	0.18	3.04	4.82	0.85	0.089	5.52
III	3.86	3.04	16.34	60.91	0.16	3.00	4.79	0.88	0.091	5.51
IV	3.69	3.12	16.70	60.60	0.17	3.05	4.86	0.89	0.089	5.64
СГ-4, атт.	4.13 ± 0.14	0.081 ± 0.014	12.55 ± 0.30	73.77±0.60	0.035 ± 0.005	5.08 ± 0.07	0.44 ± 0.02	0.249 ± 0.010	0.052 ± 0.003	3.06 ± 0.03
I	3.77	<п/о	12.82	73.97	0.034	5.20	0.44	0.257	0.053	3.17
II	4.49	<п/о	12.50	74.48	0.032	5.16	0.42	0.252	0.053	3.13
III	4.20	<п/о	12.53	74.47	0.036	5.13	0.48	0.266	0.055	3.07
IV	3.92	<п/о	12.69	73.77	0.036	5.25	0.44	0.265	0.056	3.09
S ₀ , % мас.	0.21	0.16	0.19	0.21	0.02	0.08	0.04	0.02	0.001	0.08
S _p , % отн.	5.1	2.1	1.4	0.4	4.3	1.9	3.6	2.4	1.3	1.9
S ₀ , % мас.	0.25	0.39	0.12	0.47	0.02	0.06	0.03	0.01	0.002	0.04
S _p , % отн.	6.7	2.5	2.9	0.7	8.5	1.5	2.4	4.7	2.1	0.5
S ₀ , % мас.	0.17	0.11	0.11	0.45	0.01	0.06	0.07	0.02	0.004	0.08
S _p , % отн.	4.8	0.5	3.4	0.6	9.3	1.7	6.8	9.0	4.4	1.1
S ₀ , % мас.	0.14	0.08	0.22	0.31	0.01	0.11	0.05	0.03	0.005	0.24
S _p , % отн.	3.5	1.4	3.1	0.8	8.9	2.6	4.5	4.5	4.9	3.1
σ _{дл} (Δ), % отн.	8.0	3.4	3.5	0.8	9.3	8.0	6.8	9.0	17.0	4.3

эффектов использован алгоритм способа фундаментальных параметров программного обеспечения SpectraPlus спектрометра S8 Tiger.

В табл. 4 приведены диапазоны содержаний определяемых компонентов в градуировочных образцах, допустимые средние квадратические отклонения результатов анализа $\sigma_{д.р.}(\Delta)$ для средних значений каждого диапазона измерений и относительные стандартные отклонения (S_r) градуировочных уравнений. Как видно из табл. 4, значения S_r для всех определяемых элементов и способов пробоподготовки не превышают $\sigma_{д.р.}(\Delta)$ для средних значений диапазонов измерений, за исключением определения содержания SiO_2 при способе пробоподготовки III. Более высокие погрешности при определении содержания SiO_2 в породах кислого состава при использовании в качестве флюса тетрабората лития по сравнению с использованием метабората лития отмечались в литературе [7].

Нижнюю границу количественного определения оценили для элементов с низкими содержаниями по результатам измерения набора СО градуировочной выборки, приготовленных способом I. Нижняя граница предела определения ($S_r < 30\%$) составила, % мас.: для Na_2O - 0.5, K_2O - 0.05, MgO - 0.2, P_2O_5 - 0.03, TiO_2 - 0.01, MnO - 0.01.

Оценка правильности определения элементов

Для оценки правильности результатов определения элементов использовали СО горных пород: СКД-1 (кварцевый диорит), MGL-GAS (серпентинит), СГД-2 (габбро эссекситовое) и СГ-4 (субщелочной гранит). В табл. 5 приведены результаты РФА и аттестованные содержания компонентов в СО, стандартное отклонение (S_0) и относительное стандартное отклонение (S_r) для каждого компонента, рассчитанные по результатам анализа четырех приведенных образцов, а также допустимые средние квадратические отклонения ($\sigma_{д.р.}(\Delta)$) для средних значений содержаний определяемых элементов в исследуемых СО. При определении содержания K_2O и Na_2O в СО MGL-GAS, а также содержание MgO в СО СГ-4 результаты анализа были ниже предела определения (<п/о). Относительное стандартное отклонение рентгенофлуоресцентного анализа составило в среднем 0.4-8.9 % отн. в зависимости от элемента, уровня содержания и способа пробоподготовки и не превышало допустимое $\sigma_{д.р.}(\Delta)$, приведенное в таблице для среднего значения содержания компонента для четырех исследуемых СО.

Определение микроэлементов методом МС ИСП из образца, приготовленного для РФА

Для оценки возможности определения содержания основных породообразующих элементов методом РФА и редкоземельных (La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu,

Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) и рассеянных (Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Hf, Ta, Th, U) элементов методом МС ИСП из одной навески были приготовлены способом III 6 СО: W-2 (базальт), AGV-2 (андезит), QLO-1 (кварцевый латит), JG-2 (гранит), RGM-1 (риолит) и OU-8 (песчаник). Полученные стекла были проанализированы методом РФА. Пробоподготовка для выполнения анализа методом МС ИСП заключалась в обработке сплавленных образцов смесью кислот HF и HNO_3 с последующим растворением в 2 % HNO_3 [16]. Конечный фактор разбавления составил 20000 раз. Измерения были выполнены на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 се (Agilent Technologies Inc., США). Приведены результаты определения содержаний основных породообразующих элементов методом РФА $C^{РФА}$ (табл. 6) и микроэлементов методом МС ИСП $C^{ИСП}$ (табл. 7) в СО, а также аттестованные значения содер-

Таблица 6

Результаты определения содержания основных породообразующих компонентов (% мас.) методом РФА и их аттестованные значения в СО AGV-2, OU-8, W-2, JG-2, QLO-1 и RGM-1

Компонент	AGV-2		OU-8		W-2	
	$C^{атт}$, % мас.	$C^{РФА}$, % мас.	$C^{атт}$, % мас.	$C^{РФА}$, % мас.	$C^{атт}$, % мас.	$C^{РФА}$, % мас.
Na_2O	4.19	4.24	0.70	0.71	2.14	2.16
MgO	1.79	1.76	1.94	1.80	6.37	6.38
Al_2O_3	16.91	17.15	6.63	6.5	15.35	15.98
SiO_2	59.30	59.93	53.80	55.10	52.44	52.36
P_2O_5	0.48	0.44	0.028	0.038	0.13	0.11
K_2O	2.88	2.92	2.83	2.89	0.627	0.649
CaO	5.20	5.27	16.95	15.83	10.87	10.99
TiO_2	1.05	1.12	0.245	0.244	1.06	1.15
MnO	нет данных	0.10	0.14	0.14	0.16	0.17
Fe_2O_3	6.69	6.84	1.43	1.31	10.74	11.09
Компонент	JG-2		QLO-1		RGM-1	
	$C^{атт}$, % мас.	$C^{РФА}$, % мас.	$C^{атт}$, % мас.	$C^{РФА}$, % мас.	$C^{атт}$, % мас.	$C^{РФА}$, % мас.
Na_2O	3.55	3.63	4.20	4.23	4.07	4.12
MgO	0.04	< п/о	1.00	1.05	0.275	0.310
Al_2O_3	12.41	12.70	16.18	16.75	13.72	14.44
SiO_2	76.95	74.17	65.55	66.50	73.45	73.59
P_2O_5	0.002	< п/о	0.254	0.259	0.048	0.049
K_2O	4.72	4.75	3.60	3.72	4.30	4.46
CaO	0.80	0.77	3.17	3.27	1.15	1.26
TiO_2	0.04	0.04	0.624	0.649	0.267	0.290
MnO	0.02	0.02	0.09	0.09	0.04	0.04
Fe_2O_3	0.92	0.95	4.35	4.42	1.86	1.89

Примечание: < п/о – меньше нижнего предела количественного определения

Таблица 7

Результаты определения содержания микроэлементов методом МС ИСП и аттестованные значения в СО AGV-2, OU-8, W-2, JG-2, QLO-1 и RGM-1

Элемент	AGV-2		OU-8		W-2		JG-2		QLO-1		RGM-1	
	$C_{\text{атт}}$, мг/кг	$C_{\text{исп}}$, мг/кг	$C_{\text{атт}}$, мг/кг	$C_{\text{исп}}$, мг/кг	$C_{\text{атт}}$, мг/кг	$C_{\text{исп}}$, мг/кг	$C_{\text{атт}}$, мг/кг	$C_{\text{исп}}$, мг/кг	$C_{\text{атт}}$, мг/кг	$C_{\text{исп}}$, мг/кг	$C_{\text{атт}}$, мг/кг	$C_{\text{исп}}$, мг/кг
La	37.9	36.9	13.8	12.6	10.8	9.3	19.9	17.9	27	26	24	20
Ce	68.6	67.7	41.8	40.3	23.4	23	48.3	44.6	54.6	50.7	47	41
Pr	7.84	7.92	3.12	3.06	3	3.24	6.2	6.1	6	6.3	5.3	4.7
Nd	30.5	30.4	12.4	11.8	13	13	26.4	27.2	26	25	19	18
Sm	5.49	5.42	2.42	2.41	3.3	3.3	8.91	7.1	4.88	4.59	4.3	3.7
Eu	1.53	1.51	0.67	0.62	1.08	1.04	0.1	0.1	1.43	1.39	0.66	0.65
Gd	4.52	4.59	2.32	2.26	3.66	3.55	8.01	7.6	4.7	4.2	3.7	3.9
Tb	0.64	0.63	0.36	0.37	0.62	0.61	2.04	1.48	0.71	0.62	0.66	0.54
Dy	3.47	3.47	2.25	2.23	3.79	3.81	13	11	3.8	3.8	4.08	3.84
Ho	0.65	0.63	0.51	0.49	0.79	0.74	3.22	2.24	0.86	0.75	0.95	0.87
Er	1.81	1.78	1.59	1.59	2.22	2.23	6.04	6.86	2.3	2.8	2.6	2.2
Tm	0.26	0.26	0.24	0.26	0.33	0.31	1.47	1.21	0.37	0.4	0.37	0.36
Yb	1.62	1.61	1.66	1.71	2.05	2.04	8.1	8.1	2.32	2.3	2.6	2.4
Lu	0.247	0.242	0.26	0.26	0.31	0.29	1.321	1.12	0.37	0.36	0.41	0.37
Rb	66.3	72.8	64.6	49.1	21	18.3	301	319	74	69	149	132
Sr	661	647	264.4	254	196	200	17.9	17.3	336	335	108	119
Y	19	19	16	16	22	20.6	86.5	73.6	24	23	25	21
Zr	230	220	182.7	182.7	92	88	97.6	92.5	185	168	219	201
Nb	14.5	13.1	4.46	3.7	7.5	7.2	14.7	12.2	10.3	9.4	8.9	7.6
Ba	1130	1089	528	483	172	166	81	64	1370	1349	807	756
Hf	5	4.9	4.72	4.77	2.45	2.41	4.73	4.76	4.6	4.4	6.2	5.5
Ta	0.87	0.86	0.41	0.32	0.47	0.63	2.76	2.19	0.82	0.82	0.95	1.12
Th	6.1	5.8	9.5	9.1	2.17	2.08	31.6	32.1	4.5	4.5	15.1	13.8
U	1.86	1.89	0.74	0.68	0.51	0.41	11.3	11	1.94	1.98	5.8	5.7

жаний элементов $C_{\text{атт}}$. Относительное стандартное отклонение, характеризующее правильность анализа не превышало 8 % отн. при определении породообразующих элементов методом РФА и не превышало 17 % отн. при определении микроэлементов методом МС ИСП.

Выводы

Разработанная методика рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов в горных породах из навесок 50 и 110 мг обеспечивает погрешность определения, сопоставимую с методикой анализа, оперирующей навеской 500 мг. Относительное стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость РФА, не превышало допустимые значения в исследуемом диапазоне содержания определяемых элементов в породах ультраосновного, основного, среднего и кислого состава. Наименьшую погрешность определения элементов из навесок 50 и 110 мг обеспечивает способ сплавления с метаборатом лития. Относительное стандартное отклонение, характеризующее точность рентгенофлуоресцентного анализа, составляет 0.4-8.9 % отн. в зависимости от элемента и уровня содержания и не превышает допустимого значения, регламентируемого стан-

дартом отрасли при определении основных породообразующих элементов в горных породах. Одна навеска пробы 110 мг, гомогенизированная сплавлением с боратным флюсом, может быть использована при определении основных породообразующих элементов методом РФА и редкоземельных элементов методом МС ИСП, что позволяет существенно снизить затраты на подготовку проб.

Благодарности

Исследования проводили с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН. Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 15-05-01644 и № 14-05-00573).

Acknowledgements

The research was performed using the equipment of Baikal analytical joint use center of SB RAS and supported by the Russian Foundation for Fundamental Research (projects № 15-05-01644 and № 14-05-00573).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kodama H., Brydon J., Stone B. X-ray spectrochemical analysis of silicates using synthetic standards with a correction

- for interelemental effects by a computer method // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1967. V. 3, № 4. P. 649-659.
2. Norrish K., Hutton J.T. An accurate X-Ray spectrographic method for the analysis of wide range of geological samples // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1969. V. 33, № 4. P. 431-453.
 3. An accurate fusion method for the analysis of rocks and chemically related materials by X-ray fluorescence spectrometry / P. Harvey [et al.] // *X-Ray Spectrometry*. 1973. V. 2, № 1. P. 33-44.
 4. Haukka M.T., Thomas I.L. Total X-ray fluorescence analysis of geological samples using a low-dilution lithium metaborate fusion method matrix correction major elements // *X-Ray Spectrometry*. 1977. V. 6, № 4. P. 204-211.
 5. Lee R.F., McConchine D.M. Comprehensive major and trace element analysis of geological materials by X-ray fluorescence using low dilution fusions // *X-Ray Spectrometry*. 1982. V. 11, № 2. P. 55-63.
 6. Eastell J., Willis J.P. A low dilution fusion technique for analysis of geological samples. 1 - method and trace element analysis // *X-Ray Spectrometry*. 1990. V. 19, № 1. P. 3-14.
 7. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск: Наука, 1984. 228 с.
 8. Nakayama K., Nakamura T. Calibrating standards using chemical reagents for glass bead x-ray fluorescence analyses of geochemical samples // *X-Ray Spectrometry*. 2008. V. 37, № 3. P. 204-209.
 9. Борходоев В.Я., Пенъевский С.Д., Соцкая О.Т. Подготовка легированных стеклянных литий-боратных дисков для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород на плавильной установке VULCAN 4 // *Аналитика и контроль*. 2013. Т. 17, № 2. С. 141-147.
 10. Chemical analysis of very small-sized samples by wavelength-dispersive X-ray fluorescence / M.F. Gazulla [et al.] // *X-Ray Spectrometry*. 2012. V. 41, № 3. P. 176-185
 11. Quantitative WD-XRF calibration for small ceramic samples and their source material / F. De Vleeschouwer [et al.] // *Geoarchaeology*. 2011. V. 26, № 3. P. 440-450.
 12. Rydberg J. Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy as a fast, non-destructive and cost-effective analytical method for determining the geochemical composition of small loose-powder sediment samples // *Journal of Paleolimnology*. 2014. V. 52, № 3. P. 265-276.
 13. Ichikawa S., Nakamura T. X-ray fluorescence analysis with micro glass beads using milligram-scale siliceous samples for archeology and geochemistry // *Spectrochimica Acta*. Part B. 2014. V. 96. P. 40-50.
 14. Рентгенофлуоресцентный анализ образцов горных пород переменного состава / Н.А. Рощина [и др.] // *Журнал аналитической химии*. 1982. Т.38, № 9. С. 1611-1618.
 15. Nakayama K., Ichikawa S., Nakamura T. Glass bead with minimized amount (11 mg) of sample for X-ray fluorescence determination of archaeological ceramics // *X-Ray Spectrometry*. 2012. V. 41, № 1. P. 16-21.
 16. Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion / S.V. Panteeva [et al.] // *Spectrochimica Acta Part B*. 2003. V. 58, № 2. P. 341-350.
 17. О выборе аналитических изотопов редкоземельных элементов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / Е.В. Смирнова [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2004. Т. 8, № 4. С. 329-338
 18. Определение основных и примесных элементов в силикатных породах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой после сплавления с LiBO₂ / И.В. Николаева [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16, № 2. С. 134-142.
 19. Пантеева С.В. Особенности определения содержания ряда элементов в горных породах различного состава методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и рентгенофлуоресцентного анализа // *Аналитика и контроль*. 2009. Т. 12, № 7. С. 184-192.
 20. ОСТ 41-08-212-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М.: ВИМС, 2005. 24 с.
 21. Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии: учебное пособие. Иркутск: Издательство Иркутского государственного университета, 2008. 339 с.

REFERENCES

1. Kodama H., Brydon J., Stone B. X-ray spectrochemical analysis of silicates using synthetic standards with a correction for interelemental effects by a computer method. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1967, vol. 3, no. 4, pp. 649-659. doi: 10.1016/0016-7037(67)90041-5.
2. Norrish K., Hutton J.T. An accurate X-Ray spectrographic method for the analysis of wide range of geological samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1969, vol. 33, no. 4, pp. 431-453. doi: 10.1016/0016-7037(69)90126-4.
3. Harvey P., Taylor D., Hendry R., Bancroft F. An accurate fusion method for the analysis of rocks and chemically related materials by X-ray fluorescence spectrometry. *X-Ray Spectrometry*, 1973, vol. 2, no. 1, pp. 33-44. doi: 10.1002/xrs.1300020109.
4. Haukka M.T., Thomas I.L. Total X-ray fluorescence analysis of geological samples using a low-dilution lithium metaborate fusion method matrix correction major elements. *X-Ray Spectrometry*, 1977, vol. 6, no. 4, pp. 204-211. doi: 10.1002/xrs.1300020109.
5. Lee R.F., McConchine D.M. Comprehensive major and trace element analysis of geological materials by X-ray fluorescence using low dilution fusions. *X-Ray Spectrometry*, 1982, vol. 11, no. 2, pp. 55-63. doi: 10.1002/xrs.1300110206.
6. Eastell J., Willis J.P. A low dilution fusion technique for analysis of geological samples. 1 - method and trace element analysis. *X-Ray Spectrometry*, 1990, vol. 19, no. 1, pp. 3-14. doi: 10.1002/xrs.1300190103.
7. Afonin V.P., Gunicheva T.N., Piskunova L.F. Rentgenofluorescentnyi silikatnyi analiz [X-ray fluorescence silicate analysis]. Novosibirsk, Nauka, 1984. 228 p. (in Russian).
8. Nakayama K., Nakamura T. Calibrating standards using chemical reagents for glass bead x-ray fluorescence analyses of geochemical samples. *X-Ray Spectrometry*, 2008, vol. 37, no. 3, pp. 204-209. doi: 10.1002/xrs.1042.
9. Borkhodoev V.Ia., Pen'evskii S.D., Sotskaia O.T. [Vulcan 4 fused lithium-borax glass beads in XRF of rocks]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2013, vol. 17, no. 2, pp. 141-147 (in Russian).
10. Gazulla M. F., Vicente S., Orduña M. and Ventura M. J. Chemical analysis of very small-sized samples by wavelength-dispersive X-ray fluorescence. *X-Ray Spectrometry*, 2012, pp. 176-185. doi: 10.1002/xrs.2381.
11. De Vleeschouwer F., Renson V., Claeys P., K. and Bindler R. Quantitative WD-XRF calibration for small ceramic samples and their source material. *Geoarchaeology*, 2011, vol. 26, no. 3, pp. 440-450. doi: 10.1002/gea.20353
12. Rydberg J. Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy as a fast, non-destructive and cost-effective analytical

method for determining the geochemical composition of small loose-powder sediment samples. *Journal of Paleolimnology*, 2014, vol. 52, no. 3, pp. 265-276. doi: 10.1007/s10933-014-9792-4

13. Ichikawa S., Nakamura T. X-ray fluorescence analysis with micro glass beads using milligram-scale siliceous samples for archeology and geochemistry. *Spectrochimica Acta Part B*, 2014, vol. 96, pp. 40-50. doi: 10.1016/j.sab.2014.04.002
14. Roshchina N.A., Shevaleevskii I.D., Korovkina N.A., Moiorov A.N. [X-ray fluorescence analysis of rocks samples with variable composition]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 1982, vol.38, no.9, pp. 1611-1618 (in Russian).
15. Nakayama K., Ichikawa S., Nakamura T. Glass bead with minimized amount (11 mg) of sample for X-ray fluorescence determination of archaeological ceramics. *X-Ray Spectrometry*, 2012, vol. 41, no. 1, pp. 16-21. doi: 10.1002/xrs.1371
16. Panteeva S.V., Gladkochoub D.P., Donskaya T.V., Markova V.V., Sandimirova G.P. Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, vol. 58, no. 2, pp. 341-350. doi:10.1016/S0584-8547(02)00151-9

17. Smirnova E.V., Balbekina N.G., Sandimirova G.P., Pakhomova N.N., Lozhkin V.I. [About selection of analytical isotopes in inductively coupled plasma mass spectrometry]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2004, vol. 8, no. 4, pp. 329-338 (in Russian).
18. Nikolaeva I.V., Paleskii S.V., Chirko O.S., Chernozhkin S.M. [Determination of major and trace elements by inductively coupled mass-spectrometry in silicate rocks after fusion with LiBO₂]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2012, vol. 16, no. 2, pp. 134-142 (in Russian).
19. Panteeva S.V. [Features of the determination of a number element contents in rock of different composition by inductively coupled plasma mass spectrometry and X-ray fluorescence analysis]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2009, vol. 12, no. 7, pp. 184-192 (in Russian).
20. OST (Industry Standard) 41_08_212_04: Reference Materials: Quality Management of Analytical Works. Errors in the Determination of Chemical Composition of Mineral Raw Materials and Classification of Laboratory Procedures by Accuracy, Moscow: VIMS, 2005.
21. Smagunova A.N., Karpukova O.M. *Metody matematicheskoi statistiki v analiticheskoi khimii* [Methods of mathematical statistics in analytical chemistry]. Irkutsk, Izdatel'stvo Irkutskogo gosudarstvennogo universiteta, 2008. 339 p. (in Russian).