

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-3-11-20>

УДК 543.2:543.427.4 (045)

МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ РЕПЕРНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЧВ ДЛЯ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО РФА-АНАЛИЗА

В.В. Колбин

Филиал «Институт радиационной безопасности и экологии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

E-mail для контактов: kolbin@nnc.kz

Проведены экспериментальные исследования по выбору оптимальных условий гомогенизации, пробоподготовки и параметров прессования образцов. Осуществлён подбор реперных образцов с аттестованными значениями содержания элементов и оксидов. В целях расширения определяемых диапазонов концентраций дополнительно произведён подбор 8 фоновых образцов, имеющих наиболее типичный химический состав для территории Семипалатинского испытательного полигона (СИП). Определено содержание элементов в образцах методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии (ИСП-МС и ИСП-АЭС). Приготовлены прессованные таблетки, проведён полуколичественный рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) 8 образцов с известным содержанием в режиме «best detection» для выявления систематических расхождений в определении состава образцов с использованием разрушающего и неразрушающего методов анализа и пробоподготовки.

Ключевые слова: стандартный образец, РФА, неразрушающий анализ, прессование, гомогенизация.

ВВЕДЕНИЕ

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) – один из современных спектроскопических методов исследования вещества с целью определения его элементного состава. Позволяет проводить количественный анализ элементов от бериллия (Be) до урана (U), с использованием стандартных образцов (СО), а также полуколичественное измерение нестандартным способом. Метод РФА основан на сборе и последующем анализе спектра, возникающего при облучении исследуемого материала рентгеновским излучением [1]. Принцип метода основан на измерении фотонов со строго определёнными энергиями, испускаемыми атомами разных элементов. Регистрируемая интенсивность излучения с определённой энергией позволяет определять количественное содержание элемента.

РФА-анализ является одним из наиболее практических методов анализа, не требующим сложной пробоподготовки, токсичных реагентов, а также минерализации матрицы, в отличие от ИСП-МС, ИСП-АЭС и атомно-абсорбционных методов, широко использовавшихся для анализа следовых элементов до конца XX века [2]. Дополнительное преимущество в том, что РФА-анализ не нуждается в высококвалифицированном персонале для проведения пробоподготовки и измерений.

Благодаря простоте, возможности экспресс-анализа, точности и отсутствию сложной пробоподготовки сфера применения методики количественного неразрушающего анализа силикатных образцов имеет большую значимость в реализации научно-исследовательских и договорных работ по массовому анализу образцов почв, грунтов и донных отложений. РФА-анализ является более быстрым и дешёвым в сравнении с высокоточными методами анализа ИСП-МС и ИСП-АЭС.

Практическая значимость количественного РФА-анализа определяется сферой его применения в научно-исследовательской практике, в стационарных лабораториях, в промышленности и различных областях науки и техники вкупе с экономической эффективностью пробоподготовки и измерений. Аналитические возможности рентгенофлуоресцентного оборудования позволяют расширить определяемые диапазоны концентраций с миллиграмм и микрограмм до десятков грамм на килограмм, вплоть до 100% массы, что при наличии ИСП-МС и ИСП-АЭС покрывает всю возможную линейку определяемых концентраций. Определение перечня оксидов, а также элементов, которые технически невозможно измерить с помощью методов ИСП-МС и ИСП-АЭС имеет большую значимость и востребованность в научном и коммерческом плане.

Неразрушающий метод анализа даёт возможность получения данных о составе сложного материала без его разрушения, с сохранением полного комплекса его физико-химических свойств. Анализ с использованием калибровочных образцов известного состава является перспективным способом массового определения большинства элементов в пробе при силикатном анализе горных пород и минералов [3].

Главным же недостатком РФА-анализа являются пределы обнаружения, не превышающие нескольких миллиграмм на килограмм [4] для большинства следовых элементов. Спектральные интерференции характеристического излучения и матричные эффекты также создают трудности для полностью автоматического количественного определения следовых элементов в различных матрицах, однако математические алгоритмы программного обеспечения спектрометра позволяют корректировать получаемые результаты и применять РФА-анализ для различных матриц и в широком диапазоне концентраций [2].

При всех преимуществах неразрушающего РФА-анализа дополнительной проблемой количественного определения элементов и оксидов в твёрдых образцах является необходимость в большом количестве реперных образцов с известным составом для построения опорных точек шкалы измерений, заложенных в метод. Необходимо не менее 5–7 опорных (реперных) точек по каждому искомому элементу [4, 5], наиболее предпочтительным вариантом является использование многоэлементных стандартных образцов с аттестованными содержаниями.

Специфика РФА-анализа заключается в создании разных методов для разных матриц. Прикладная универсальность создаваемой методики обеспечивается расширенным перечнем определяемых компонентов, широким диапазоном их содержания, подходящим для большинства образцов, поступающих на анализ. Приобретение же сертифицированных СО (эталонов) является затратной задачей в связи с необходимостью закупа сразу нескольких образцов. В случае создания моноэлементной методики, «заточенной» под конкретные нужды, таких затрат не требуется.

Градуировочные (реперные) образцы являются обязательным элементом методического обеспечения РФА-анализа. Они позволяют обрабатывать результаты анализа с использованием регрессионных уравнений связи с учётом поправочных коэффициентов и получать достоверные данные о количественном составе искомых элементов и оксидов в исследуемых образцах. Соответственно градуировочные образцы должны быть близки по составу к анализируемым материалам (иметь схожую матрицу). Данные образцы должны быть аттестованы с помощью других, независимых методов и/или иметь сертификат заранее известного состава. Число таких градуировочных образцов должно быть достаточно большим (20–30 проб), чтобы уменьшить влияние на поправочные коэффициенты случайных погрешностей химического анализа и погрешностей, допускаемых при измерении интенсивностей аналитических линий (аппаратурная погрешность) [5].

Целью исследований являлось применение различных методов анализа (ИСП-МС, ИСП-АЭС и бесстандартный РФА) для подготовки и измерения образцов с неизвестным содержанием, которые затем можно использовать в качестве реперных при создании методики количественного РФА-анализа.

1 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

С целью разработки подхода к массовому определению элементов и оксидов в образцах грунта методом РФА проведены работы по выбору, подготовке и аттестации калибровочных образцов с использованием альтернативных методов анализа, таких как ИСП-МС и ИСП-АЭС. Анализ содержания элементов проводили с помощью таких современных приборов как квадрупольный масс-спектрометр Agilent 7700x (Agilent Technologies), а также атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP

6300 Duo фирмы Thermo Scientific. Экспериментальные исследования проводились с применением неразрушающего метода РФА-анализа на волнодисперсионном спектрометре S8 TIGER 4K (режим измерения «best detection»).

Воздействие на аналитический сигнал органической компоненты матрицы в рентгенофлуоресцентном анализе (РФА) ведет к ослаблению всех регистрируемых линий в разной степени и увеличению рассеяния первичного излучения, что приводит к повышению фона. [6]. В процессе количественного анализа проб грунта производили предварительное измерение всех реперных образцов, обработка спектров по каждому определяемому элементу и отсечение фона, включающего в себя в том числе вклад от влияния органических компонентов матрицы. Значения оптимальных параметров, полученных в ходе экспериментов, должны закладываться в программное обеспечение непосредственно при создании методики измерений.

Проведённые эксперименты состояли из нескольких последовательных шагов: обеспечение единообразия пробоподготовки, подбор параметров измельчения и прессования, выбор реперных образцов, включая образцы с неизвестным содержанием, сравнительный анализ валового состава образцов, измеренных разными методами.

Образцы фоновых проб с неизвестным составом весом не менее 1 кг сушили в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 3–6 часов. Воздушно - сухие пробы просеивались через сито (полиамидное) с диаметром отверстий 1 мм. Аттестованные стандартные образцы не нуждались в просушивании и просеивании, так как материал аттестованных СО не требует дополнительной подготовки, кроме предусмотренных методикой измерений.

С целью подбора наиболее оптимальной гомогенизации измеряемых образцов была проведена серия экспериментов по измельчению предварительно просеянного материала пробы грунта (изначальные фракции – тонкий, крупный, средний песок [7] с размерами частиц от 0,05 до 1 мм). Устанавливаемые параметры – масса пробы, длительность измельчения, частота оборотов в минуту.

В ходе экспериментов по подбору гомогенизации методом квартования отбиралась навеска массой 50–150 г и истиралась на дисковой мельнице «Pulverisette 9» («Fritsch GmbH», Германия; гарнитура – закаленная сталь) в течение 1–5 минут со скоростью вращения 850–1000 об/мин.

Полное разложение и пересчёт на оксиды фоновых образцов и аттестованных СО для анализа методами ИСП-МС и ИСП-АЭС проводилось согласно методическим указаниям МВИ № 499-АЭС/МС МКХА «Определение элементного состава горных пород, почв, грунтов и донных отложений атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой и масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой

методами». Методом ИСП-АЭС проводилось измерение преимущественно макрокомпонентов (Na, Mg, K, Ca) с концентрациями более 0,01 масс.%. Определение содержания микрокомпонентов проводилось методом ИСП-МС путём разбавления анализируемых растворов с последующим пересчётом на сухую массу и на оксиды согласно используемой методике № 499-АЭС/МС МКХА.

Из перемолотого гомогенного образца отбиралась навеска для анализа массой 0,1 г. Для отбора навески использовались весы аналитические RAD WAG AS220-R2, погрешность измерений – 0,0001 г. Измерение аттестованного СО ООКО-151 проводилось в 10 повторностях ($n=10$).

Для выбора оптимального режима пробоподготовки для РФА было проведён экспериментальный подбор пропорций спрессованных образцов (таблеток). Одним из значимых параметров получения точного количественного содержания исследуемого образца при РФА-анализе прессованных таблеток является соблюдение приемлемого уровня гомогенизации образца, в пределах 40 микрон, измельчённого до состояния пудры [4] (проверяется тактильно), а также обеспечения единообразия пробоподготовки всех реперных и измеряемых образцов. Основными факторами оценки служила допустимая толщина анализируемого слоя образца (1,5–3,5 мм) [12], эффективность связующего агента относительно массы образца, общая толщина, прочность и целостность получаемой таблетки.

Малая толщина слоя, в зависимости от порядкового номера анализируемого элемента, может приводить к ошибкам в измерении. Прессованные таблетки, изготовленные без связующих добавок, склонны к отслаиванию и шелушению. Под действием рентгеновского излучения и вакуума из них выделяются пузырьки воздуха. Данное явление способно заметно изменить поверхностную структуру образца. Образцы, приготовленные методом прессования с соблюдением параметров единообразия, отличаются высокой прочностью и качеством анализируемой поверхности, однородностью и устойчивостью к длительному воздействию рентгеновского излучения. Данный способ приготовления образцов характеризуется простотой, экспрессностью и экологической чистотой пробоподготовки [5].

2 ПОДБОР СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ И ОБРАЗЦОВ С ИЗВЕСТНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ

В процессе разработки процедуры пробоподготовки и измерений для определения химических элементов в почве методом РФА были выбраны:

- стандартный образец с известным содержанием ООКО-151;
- 8 фоновых образцов с типичным химическим составом почв СИП.

Все выбранные образцы имеют общую силикатную матрицу и сходный состав с различными диапазонами содержания элементов и оксидов. В данной

статье в дальнейшем приведены результаты экспериментов со стандартным образцом ООКО-151 (почва светло-каштановая прикаспийская) как наиболее подходящим материалом по общему перечню элементов и оксидов и набору имеющихся статистических данных измерений методами ИСП-МС, ИСП-АЭС и РФА. Подбор фоновых образцов производился с учётом географических и геоморфологических критериев для выбора проб с наиболее характерным химическим составом и подходящими диапазонами содержания элементов и оксидов для данной местности. Выбор образцов с территории СИП обусловлен необходимостью наилучшего соответствия нуждам разрабатываемой методики измерений, так как интенсивности аналитических линий реперных образцов должны быть близки к интенсивностям соответствующих линий измеряемых образцов с неизвестным составом [5].

Использование сертифицированных стандартных образцов даёт возможность внести в создаваемую методику точные калибровочные параметры. Также можно применять их в качестве реперных для контроля повторяемости, проводить косвенную оценку точности анализа фоновых образцов с неизвестным составом, что позволит расширить анализируемые диапазоны определяемых компонентов.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Подбор гомогенизации

Основанием для подбора схемы определения единообразия гомогенизации и параметров пробоподготовки являлись рекомендации по разработке методики РФА-анализа [8]. Один и тот же образец грунта измельчался при разных условиях опыта. В качестве опытного образца использовалась проба грунта с территории СИП, предварительно проанализированная методами ИСП-МС и ИСП-АЭС для подтверждения сходного химического состава с другими реперными образцами и пробами, поступающими в лабораторию на анализ, в связи с тем, что интенсивности аналитических линий реперных и определяемых образцов с неизвестным составом должны быть близки к интенсивностям соответствующих линий измеряемых образцов [5]. Результат оценивался тактильно и визуально в соответствии с рекомендациями по состоянию гомогенизированной пробы, что ослабляет влияние матричных эффектов [9] (таблица 1).

Полная методика оценки гомогенности образца с полуколичественными градациями не проводилась в связи с тем, что соблюдение единообразия пробоподготовки само по себе является необходимой предпосылкой хорошей воспроизводимости спектра частиц [10]. Оптимальным результатом являлся такой подбор параметров, при котором не происходило перегрева или спекания пробы, при этом тактильная проверка не должна обнаруживать отдельных крупниц.

Таблица 1. Поиск оптимальных условий гомогенизации почвенных образцов

Опыт	Масса пробы, г	Время измельчения, мин	Частота, оборотов в минуту	Результат
№ 1	100	5	1000	Гарнитура нагревается. Спекание пробы.
№ 2	150	3	850	Гарнитура не нагревается. Ощущаются отдельные крупы.
№ 3	50	1	850	Гарнитура не нагревается. Ощущаются отдельные крупы.
№ 4	50	1,5 + 1,5	1000	Гарнитура не нагревается. Приемлемый размер частиц.

Крупность частиц [11] оказывает влияние на интенсивность аналитических линий определяемых элементов. При использовании перемолотых образцов, не соответствующих рекомендациям по состоянию гомогенизированной пробы, повышается разброс значений интенсивностей по отдельным линиям, в результате чего воспроизводимость результатов измерения выходит за рамки допустимой погрешности и расширенной неопределённости в 20%.

Путём последовательных опытов было подобрано соотношение массы навески, времени измельчения и частоты оборотов для достижения приемлемых показателей. Экспериментальным путём были определены следующие наиболее оптимальные параметры измельчения:

- масса пробы – 50 грамм;
- время измельчения – 1,5 + 1,5 минуты;
- частота – 1000 оборотов в минуту.

Данные параметры применялись в последующем для подготовки калибровочных образцов для создания методики измерений.

3.2 Единообразие параметров прессования

Для прессования таблеток использовался лабораторный полуавтоматический гидравлический пресс «LPME-40T». Осуществлён подбор оптимальной массы материала пробы (1, 3, 5, 10 г). Проведено определение отношения связующего агента – амидного воска, к массе навески образца (1:1, 3:1, 5:1, 10:1), также проведён подбор толщины подложки из борной кислоты марки хч (1, 3, 5, 10 г) и параметры усилия прессования (10/20/30/40 т) (таблица 2).

Таблица 2. Параметры прессования таблеток

Оптимальная навеска образца	Навеска связующего воска, соотношение	Формирование подложки (борная кислота)	Усилие прессования
1, 3, 5, 10 г	1:1, 3:1, 5:1, 10:1	1, 3, 5, 10 г	10/20/30/40 т
толщина анализируемого слоя – 1,5–3,5 мм	перемешивание до однородной смеси	соотношение «проба:подложка» ~ 1:1	прочность готового образца

Установлено, что масса материала пробы для приготовления таблетки диаметром 40 мм необходимой и достаточной толщины, в рамках анализа являющейся условно «бесконечной» [1, 12] для выхода характеристического излучения, составила 5 г. Проба считается бесконечно толстой для компонента излучения, если толщина пробы достаточна для того, чтобы практически полностью поглотить излучение обратной стороны пробы [13]. Соотношение навески образца и связующего воска 5:1 (согласно литературным данным [14] для минимизации разбавления пробы и увеличения интенсивности аналитического сигнала предпочтительный объём связующих добавок по отношению к массе образца – 15%, при этом соотношение 1:10 оказывает менее качественный связующий эффект, осыпаются края таблетки). Необходимая толщина подложки для обеспечения удобства работы с образцами и длительности их хранения соответствует 5 г добавки борной кислоты. Для придания прочности и целостности таблетки наилучший результат наблюдается при максимальном усилии прессования в 40 т. При уменьшении количества связующего воска или снижении усилия прессования при извлечении таблеток возможно появление трещин, расслоений и прочих дефектов. От качества формования таблетки зависит пригодность образцов для РФА анализа (толщина, прочность и целостность, необходимая для долговременного хранения, повторного применения, стабильности получаемых результатов анализа). При 10 масс.% объёма связующих добавок по отношению к массе образца таблетки прессуются плохо, при извлечении возникают трещины и расслоения. Согласно [14] для минимизации разбавления пробы и увеличения интенсивности аналитического сигнала предпочтительно вводить добавку в количестве 15 масс.% При 20 масс.% таблетки запрессовываются без дефектов, а соотношение 1:5 упрощает процедуру пробоподготовки.

Таким образом были определены следующие универсальные параметры прессования образцов:

- оптимальная масса образца – 5 г;
- навеска связующего воска – 1 г;
- масса подложки – 5 г;
- прессование с усилием 40 т.

3.3 Анализ образцов и аттестация методами ИСП-МС и ИСП-АЭС. Полуколичественный анализ на РФА. Сличение результатов, выявление систематических расхождений

С целью возможности использования дополнительных образцов с известным составом, расширения калибровочных линий и аналитических диапазонов были проведены исследования по сравнительному перекрёстному анализу выбранных образцов неизвестного состава различными методами. Сравнение со стандартными образцами и оценка возникающих отклонений от паспортных содержаний – аналитической погрешности.

По результатам аттестации образцов методами ИСП-МС и ИСП-АЭС проведён полуколичественный анализ 8 образцов с известным содержанием на РФА методом «best detection» для выявления систематических расхождений в определении состава образцов с использованием разрушающего и неразрушающего методов анализа и пробоподготовки. Также проведён полуколичественный анализ стандартных образцов состава. На рисунке 1 представлены результаты анализа стандартного образца ООКО-151 методами РФА и ИСП-МС в сравнении с аттестованными содержаниями.

Как видно из рисунка, точность измерений большинства исследуемых элементов методами ИСП-МС и РФА отлично согласуется с их аттестованными содержаниями, даже с учётом полуколичественного метода анализа на РФА и различных подходов к про-

цедуре пробоподготовки (химическое разложение и разрушающий анализ ИСП-МС и неразрушающий метод РФА). Наиболее точные определяемые значения при полуколичественном анализе на РФА наблюдаются при определении оксидов с высокими концентрациями, от 0,09 до 60 масс.%. Процент отклонения от аттестованного содержания для полного разложения методом ИСП-МС составил в среднем $-16,12\%$, для полуколичественного РФА-анализа $+11,12\%$. На рисунке 2 представлено отклонение результатов измерений стандартного образца ООКО-151 от его аттестованных содержаний методами ИСП-МС, ИСП-АЭС и РФА анализа на примере модели Z-индекса [15]. Пунктирной линией ограничен доверительный интервал, равный значению расширенной неопределённости 20% , в котором результаты анализов признаны удовлетворительными.

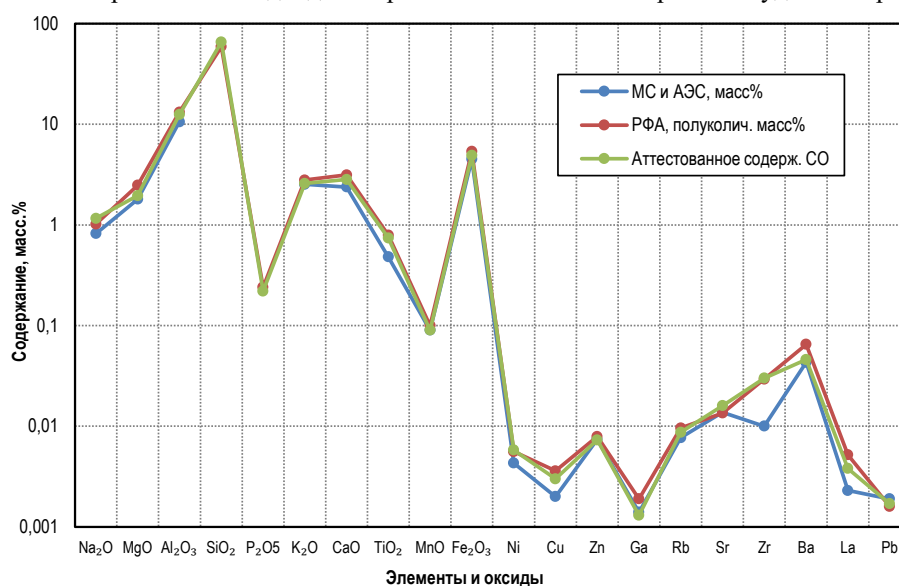
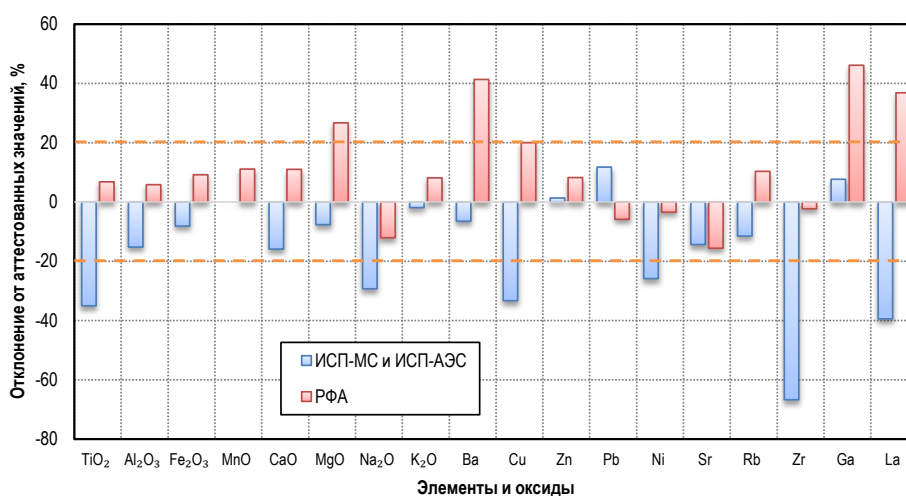


Рисунок 1. Сравнительные результаты анализа стандартного образца ООКО-151 методами РФА и ИСП-МС



Примечание: определение оксидов кремния и фосфора методами ИСП-МС и ИСП-АЭС не проводилось ввиду технических возможностей имеющегося оборудования.

Рисунок 2. Отклонение результатов измерений методами ИСП-МС, ИСП-АЭС и РФА относительно аттестованных содержаний стандартного образца ООКО-151

Инструментальная погрешность измерений (процент среднеквадратичного отклонения) методами ИСП-МС и ИСП-АЭС составила в среднем 0,75% и являлась индивидуальной для каждого определяемого элемента. Для метода РФА этот показатель составляет 1,8%. Расширенная неопределенность измерений составила 20%. Она вычислена с коэффициентом охвата, равным двум, что дает уровень достоверности приблизительно 95% (доверительная вероятность $P=0,95$). Для большинства определяемых элементов наблюдается отклонение полученных результатов от аттестованного значения в сторону завышения методом РФА, в сторону занижения – методами ИСП-МС и ИСП-АЭС. Разрушающий метод анализа приводит к потерям материала образца в процессе пробоподготовки, соответственно полученные значения преимущественно ниже паспортных. Дополнительным критерием занижения полученных значений при пересчёте на оксиды может являться гигроскопичность почвы и неточность учёта содержания азота, водорода и углерода в составе исследуемых образцов с использованием коэффициентов пересчёта согласно методике № 499-АЭС/МС МКХА. Отклонение от аттестованного содержания составило от $-66,67\%$ по Zr и до $+11,76\%$ по Pb. Отклонение содержания Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO, CaO, MgO, K_2O , Ba, Zn, Pb, Sr, Rb, Ga не превышает 20%.

Для полуколичественного анализа, напротив, наблюдаются преимущественно завышенные значения, что объясняется неучтёнными матричными эффектами, систематическими погрешностями, избирательным поглощением и возможными наложениями аналитических сигналов от взаимного влияния элементов [3]. Отклонения от паспортного содержания составляют от -15% по Sr до $+46,15\%$ по Ga. Такие элементы и оксиды, как SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO, CaO, Na_2O , K_2O , P_2O_5 , Cu, Zn, Pb, Ni, Sr, Rb, Zr находятся в пределах 20% отклонения от паспортных значений, что соответствует доверительному интервалу расширенной неопределённости измерений. Завышенные значения содержания Mg, Ba, Ga, La могут объясняться тем, что матричные эффекты и спектральные наложения сильно влияют на данные и не могут в нужной мере корректироваться алгоритмами калибровки. Особенно это касается спектральных линий в области низких энергий, где существует очень много интерференций пиков элементов для K- и L-линий [16]. Также следует отметить, что возможность РФА-анализа таких следовых элементов, как Ga, Cs, Ba, La, Ce в горных породах и редкоземельных рудах является нетривиальной задачей и требует углубленной оценки точности анализа с коррекцией получаемых результатов способами стандарта-фона и множественной регрессии [16].

Если же отдельно рассматривать результаты полуколичественного РФА-анализа относительно ИСП-МС, без учёта элементов и оксидов, вышедших за пределы 20%, среднее отклонение составляет

$+19,61\%$. Используя данное соотношение, можно косвенно оценить точность измерения фоновых образцов, не имеющих изначально известных паспортных значений состава.

Сравнительное содержание элементов и оксидов показывает относительно высокую сходимость результатов измерений, за исключением Zr и Ba. При косвенной оценке проб с неизвестным содержанием для сравнения результатов измерений, проведённых двумя данными методами, следует принимать в расчёт статистику отклонений параллельно измеряемых стандартных образцов. Согласно ранее проведённым исследованиям методами ИСП-МС и ИСП-АЭС такие элементы, как Ti, Na, Cu, Ni демонстрируют занижение полученных значений на 30–40% относительно их аттестованных содержаний в СО ООКО-151. Однако при полуколичественном анализе методом РФА отклонение не превышает 20%, соответственно для данных элементов за истинные значения следует брать именно результаты измерения на РФА. Результаты сравнительных измерений Cu, Ba, Zn, Ni, Cr и Sr 8 фоновых образцов с территории СИП представлены на рисунке 3.

Сопоставляя данные элементного анализа, как правило, отмечаются более высокие значения при использовании метода РФА. Данное завышение демонстрирует систематический характер для большинства исследуемых образцов и элементов. При этом разница на примере содержания Cr и Sr, в частности для первого и седьмого образцов, в 3 раза ниже (точка 7, Cr) и в 2 раза выше (точка 7, Sr) медианы результатов измерений методом РФА объясняется, скорее, случайными отклонениями. В остальном достаточно хорошо прослеживается точность определения разброса концентраций в разных образцах практически для каждого определяемого элемента.

Таким образом, по результатам сравнительного анализа неизвестных образцов, в качестве аттестованных значений следует принимать результаты ИСП-МС и ИСП-АЭС анализа с полным разложением для оксидов Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO, CaO, MgO, K_2O и элементов Ba, Zn, Pb, Sr, Rb, Ga. Для таких оксидов, как SiO_2 , TiO_2 , Na_2O , P_2O_5 и элементов Cr, Cu, Ni за истину следует принимать результаты измерений методом РФА.

Следует отметить, что в режиме полуколичественного анализа определение элементов в образцах методом РФА возможно при концентрациях не ниже 10 ppm (0,001 масс.%) [4]. При этом диапазоны определения и пределы обнаружения следовых элементов методом ИСП-МС на 3–4 порядка выше, с точностью до 0,0000001 масс.%, однако в случае валового определения высоких концентраций РФА-анализ даёт более точные результаты. Дополнительным преимуществом РФА-анализа перед ИСП-МС является возможность определения Si, P и прямого анализа оксидов, тогда как для методик ИСП-МС и ИСП-АЭС применим только расчётный метод.

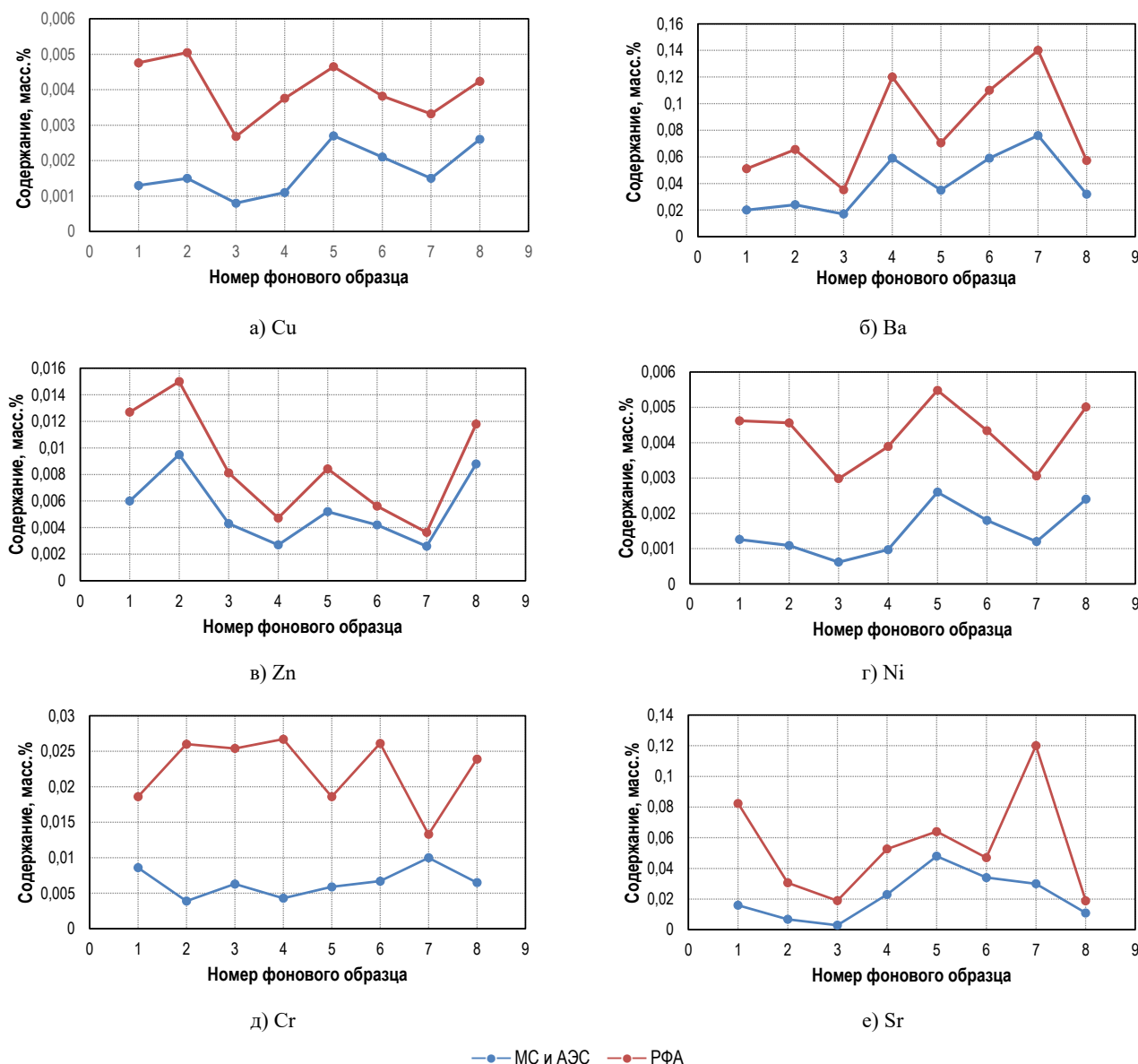


Рисунок 3. Результаты сравнительных измерений содержания Cu (а), Ba (б), Zn (в), Ni (г), Cr (д) и Sr (е) в фоновых образцах с территории СИП

Показатели предела обнаружения элементов для почвенных матриц по данным РФА составили 0,04 масс.% для оксидов (оксиды Si, Ti, Al, Fe, Mn, Na, K, P) и 0,0004 масс.% для следовых элементов, концентрация которых в исследуемом образце не превышает 0,01 масс.%.

Подбор определяемых компонентов ориентирован на максимальный охват элементов и оксидов, доступных для определения и сравнения перекрёстными методами анализа ИСП-МС, ИСП-АЭС и РФА, с достаточным количеством создаваемых калибровочных образцов. Допустимые диапазоны определяемых концентраций в целом составили:

- для оксидов – 0,03–65% массы образца;
- для элементов – 0,0001–0,7% массы образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе исследований по определению количественного содержания химического состава (содержания элементов и оксидов в масс.%) в силикатных образцах грунта, почв и донных отложений методом РФА проведён комплекс экспериментов по подбору наиболее оптимальных параметров пробоподготовки и гомогенизации, подбор стандартных образцов и определение состава фоновых образцов с территории СИП с наиболее типичным соотношением исследуемых элементов. Определены особенности сравнительного анализа образцов перекрёстными методами ИСП-МС и ИСП-АЭС (разрушающий количественный анализ) и РФА (неразрушающий полуколичественный анализ), выявлена специфика отклонений результатов измерений от паспортных значе-

ний стандартного образца и реализован практический подход косвенной оценки точности измерения образцов с неизвестным составом по каждому искомому элементу/оксиду.

Экспериментальным путём подобраны оптимальные параметры измельчения и гомогенизации, при которых не происходит перегрева или спекания пробы, отсутствуют отдельные крупинки. Масса пробы при этом должна составлять 50 грамм; время измельчения – 1,5 + 1,5 минуты; частота – 1000 оборотов в минуту. Были определены следующие универсальные параметры прессования образцов: оптимальная масса образца – 5 г, навеска связующего воска – 1 г, масса подложки – 5 г, прессование с усилием 40 т. В процессе разработки процедуры пробоподготовки и измерений для определения химических элементов в почве методом РФА было выбрано 9 реперных образцов (1 СО, 8 фоновых образцов).

Результаты проведённых исследований показали применимость межметодного сравнения данных для определения состава реперных образцов с целью создания методики количественного РФА-анализа. На примере анализа СО ООКО-151 методами ИСП-МС, ИСП-АЭС и нестандартным РФА выявлена хорошая сходимости массового содержания элементов и оксидов с их аттестованными значениями. Процент отклонения от аттестованного содержания для полного разложения методом ИСП-МС составил в среднем –16,12%, для полуколичественного РФА-анализа 11,12%. В качестве причин занижения полученных значений разрушающими методами анализа можно назвать потери материала образца в процессе пробоподготовки, гигроскопичность пробы и неточность учёта содержания азота, водорода и углерода при использовании коэффициентов пересчёта элементов на оксиды. Завышенные концентрации ряда элементов при неразрушающем анализе могут объясняться матричными эффектами, спектральными наложениями и интерференциями, не в полной мере компенсируемыми алгоритмами калибровки, а также необходимостью коррекции способами стандарта-фона и множественной регрессии.

По результатам сравнительного анализа определены перечни элементов для разрушающего и неразрушающего методов, результаты измерений которых лучше согласуются с аттестованными значениями СО ООКО-151. Для ИСП-МС и ИСП-АЭС это оксиды Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , CaO , MgO , K_2O и элементы Ba , Zn , Pb , Sr , Rb , Ga . Для полуколичественного РФА-анализа – SiO_2 , TiO_2 , Na_2O , P_2O_5 и элементов Cr , Cu , Ni . Допустимые диапазоны определяемых концентраций в целом составили: для оксидов – 0,03–65% массы образца, для элементов – 0,0001–0,7% массы образца. Показана эффективность комбинированного подхода в подготовке к определению состава образцов с неизвестным содержанием для использования их в качестве реперных стандартов в РФА ана-

лизе для расширения диапазонов определяемых концентраций элементов и оксидов.

Помимо экономии на приобретении стандартных образцов данный подход позволяет расширить диапазоны определяемых элементов и оксидов. В ходе работ был произведён подбор образцов, соответствующих характерному составу почв фоновых территорий СИП, проведено определение оптимального способа пробоподготовки на РФА, анализ элементного состава, сравнение результатов и получение аттестованных значений концентраций элементов и оксидов.

Данные исследования финансировались Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках научно-технической программы «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан» (ИРН – BR09158470).

ЛИТЕРАТУРА

1. Дитц А.А., Хабас Т.А., Ревва И.Б. Определение элементного состава вещества методом рентгенофлуоресценции. Изд-во Томского политехнического университета, 2013.
2. Yiannis Fiamegos, Maria Beatriz de la Calle Guntiñas. Validation strategy for an ED-XRF method to determine trace elements in a wide range of organic and inorganic matrices based on fulfilment of performance criteria. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. Volume 150, December 2018, P. 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.10.009>
3. Черноуков Н.Г., Нипрук О.В. Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа. Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2012.
4. Ширкин Л.А. Рентгенофлуоресцентный анализ объектов окружающей среды: учебное пособие. – Владимир: Изд-во Владимирского государственного университета, 2009. – 65 с.
5. Титаренко А.В., Цветянский А.Л., Еритенко А.Н. Изготовление реперных образцов для рентгенофлуоресцентного анализа. Аналитика и контроль. 2008. – Т. 12. – № 1–2.
6. Муханова А. А. Рентгенофлуоресцентное определение тяжелых металлов в водно-органических средах: дис. ... канд. техн. наук : 02.00.02 Москва, 2006 160 с. РГБ ОД, 61:07-5/1692.
7. Качинский Н.А. Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения. – Москва: Изд-во АН СССР, 1958. – С. 25. – 191 с.
8. Ревенко А.Г. Применение стандартных образцов сравнения при рентгенофлуоресцентном анализе геологических проб. // Эталоны. Стандартные образцы. 2013.
9. Абрамов А. В. Пробоподготовка красного шлама для рентгенофлуоресцентного анализа методом сплавления с литий-боратными флюсами / А. В. Абрамов, А. В. Сухоруков, А. Ю. Жиликов // Физика. Технологии. Инновации: сборник научных трудов. – Екатеринбург: [УрФУ], 2015. – Вып. 1. – С. 9–14.
10. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях. Сб. научных трудов: Пер. с

- нем./Под ред. Эрхардта Х. – М.: Металлургия, 1985. 253 с.
11. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава пылей и измельченных материалов. – Л.:Химия,1987. – 264 с.
12. Учебное пособие. Северо-кавказский федеральный университет, Ставрополь, 2017.
13. Косьянов, П. М. Рентгенофизический анализ неорганических веществ сложного химического состава: монография / П. М. Косьянов. – Тюмень: ТИУ, 2016. – 195 с.
14. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 206 с.
15. Ожогина Е.Г., Лебедева М.И., Горбатова Е.А. Межлабораторные сравнительные испытания в минералогических работах. Эталоны. Стандартные образцы. 2017;13(2):37-47. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2017-13-2-37-47>
16. Суворова Д.С. Выбор оптимальных условий и разработка методик рентгенофлуоресцентного определения малых содержаний редких элементов в горных породах. Диссертация. Институт земной коры Сибирского отделения российской академии наук. Иркутск, 2017. 127 с.
- REFERENCES**
1. Ditz A.A., Khabas T.A., Revva I.B. Opredelenie elementnogo sostava veshchestva metodom rentgenofluorescenczii. Izd-vo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2013.
2. Yiannis Fiamegos, Maria Beatriz de la Calle Guntiñas. Validation strategy for an ED-XRF method to determine trace elements in a wide range of organic and inorganic matrices based on fulfilment of performance criteria. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. Volume 150, December 2018, P. 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.10.009>
3. Chernorukov N.G., Nipruk O.V. Teoriya i praktika rentgenofluorescentnogo analiza. Nizhegorodskiy gosudarstvennyy universitet im. N.I. Lobachevskogo, 2012.
4. Shirkin L.A. Rentgenofluorescentnyy analiz ob"ektov okruzhayushchey sredy: uchebnoe posobie. Vladim. gos. un-t. – Vladimir: Izd-vo Vladimirskego gosudarstvennogo universiteta, 2009. – 65 p.
5. Titarenko A.V., Tsvetyanskiy A.L., Eritenko A.N. Izgotovlenie repornykh obraztsov dlya rentgenofluorescentnogo analiza. Analitika i kontrol'. 2008. – Vol. 12. – No. 1–2.
6. Mukhanova A. A. X-ray fluorescence determination of heavy metals in water-organic media: thesis. ... PhD in tekhn. sci : 02.00.02 Moscow, 2006 160 p. RGB OD, 61:07-5/1692.
7. Kachinskij N.A. Mekhanicheskij i mikroagregatnyj sostav pochvy, metody ego izucheniya. – Moscow: Izd-vo AN USSR, 1958. – P. 25. – 191 p.
8. Revenko A.G. Use of standard reference materials in XRF analysis of geological samples. // Reference. Standard samples. 2013.
9. Abramov A. V. Probopodgotovka krasnogo shlama dlya rentgenofluorescentnogo analiza metodom splavleniya s litiy-boratnymi flyusami / A. V. Abramov, A. V. Sukhorukov, A. Yu. Zhilyakov // Fizika. Tekhnologii. Innovatsii: sbornik nauchnykh trudov. – Ekaterinburg: [UrFU], 2015. – Issue 1. – P. 9–14.
10. Rentgenofluorescentnyj analiz. Primenenie v zavodskikh laboratoriyakh. Sb. nauchnykh trudov: Per. s nem./Pod red. E'rkhardta Kh. – Moscow: Metallurgiya, 1985. 253 p.
11. Kouzov P.A. Osnovy analiza dispersnogo sostava pylej i izmel'chennykh materialov. – Leningrad.:Khimiya,1987.– 264 p.
12. Tutorial. North Caucasus Federal University, Stavropol, 2017.
13. Kos'yanov, P. M. Rentgenofizicheskij analiz neorganicheskikh veshchestv slozhnogo khimicheskogo sostava: monografiya / P. M. Kos'yanov. – Tyumen': TIU, 2016. – 195 p.
14. Losev N.F., Smagunova A.N. Osnovy rentgenospektalnogo fluoretsentnogo analiza. Moscow: Khimiya, 1982. 206 p.
15. Ozhogina E.G., Lebedeva M.I., Gorbatova E.A. Interlaboratory comparison tests in mineralogical works. Benchmarks. Standard samples. 2017;13(2):37-47. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2017-13-2-37-47>
16. Suvorova D.S. Vybory optimal'nykh usloviy i razrabotka metodik rentgenofluorescentnogo opredeleniya malyx sodержaniy redkikh elementov v gornykh porodakh. Dissertatsiya. Institut zemnoy kory Sibirskogo otdeleniya rossiyskoy akademii nauk. Irkutsk, 2017. 127 p.

**ЭТЕЛІК ТОПЫРАҚ ҮЛГІЛЕРІН ДАЙЫНДАУ ӘДІСТЕРІ
БҰЗЫЛМАЙТЫН РФА ТАЛДАУ ҮШІН****В.В. Колбин*****ҚР ҰЯО РМК «Радиациялық қауіпсіздік және экология институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан***

Ең оңтайлы гомогенизацияның, сынамаларды дайындауды және үлгілерді престеу параметрлерін таңдау бойынша эксперименттік зерттеулер жүргізілді. Элементтер мен оксидтер құрамының аттестатталған мәндері бар стандартты үлгіні реперлік үлгілерді іріктеу жүзеге асырылды. Шоғырланудың анықталатын диапазондарын кеңейту мақсатында ССП аумақтары үшін неғұрлым типтік химиялық құрамы бар 8 фондық үлгілер қосымша іріктелді. Масс-спектрометрия және атом-эмиссиялық спектрометрия (ИСП-МС және ИСП-АЭС) әдістерімен үлгілердегі элементтердің құрамына аттестаттау жүргізілді. Престелген таблеткалар дайындалды, талдаудың және сынама дайындаудың бұзушы және бұзбайтын әдістерін пайдалана отырып, үлгілер құрамын айқындауда жүйелі сәйкессіздіктерді анықтау үшін белгілі құрамы «best detection» әдісімен 8 үлгіге жартылай мөлшерлік рентгенфлуоресценттік талдау (РФТ) жүргізілді.

Түйін сөздер: стандартты үлгі, РФТ, бұзбайтын талдау, престеу, гомогенизация.

**METHODS OF PREPARING REFERENCE SOIL SAMPLES
FOR NON-DESTRUCTIVE XRF-ANALYSIS****V.V. Kolbin*****Branch "Institute of Radiation Safety and Ecology" RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan***

Experimental studies of the selection of the most optimal homogenization, sample preparation procedure, and sample pressing parameters have been conducted. Reference samples were selected including reference standards with certified values of the content of elements and oxides. For enhancement of concentration ranges determined, 8 background samples with the most typical chemical composition in the STS territory were additionally selected. The content of elements in samples was certified by mass- and atomic emission spectrometry (ICP-MS and ICP-AES). Pressed pellets were prepared, a semi-quantitative X-ray fluorescent analysis (XRF analysis) of 8 samples with the known content was carried out by the 'best detection' to identify systematic discrepancies in determining compositions of samples using a destructive and non-destructive analytical technique and sample preparation.

Keywords: reference standard, XRF analysis, non-destructive analysis, pressing, particle-size composition.