

Таким образом, мы получаем градуировку для анализа донных отложений с высоким содержанием хлора и тем самым имеем возможность получить количественные данные по геохимическому составу разреза.

Появление на градуировочном графике целого ряда точек (с помощью введения новых СО) позволяет расширить возможности анализа и получить более корректные данные по содержанию других химических элементов.

#### Выводы

Добавление новой аналитической линии в имеющийся продукт позволило нам количественно оценить содержание хлора в толще донных отложений, а также получить более полные данные по химическому составу толщи донных отложений.

Разработанная модификация рентгенофлуоресцентного метода прошла апробацию при исследованиях донных соленосных отложений Сакского озера (Крымский полуостров) и оказалась весьма эффективной при восстановлении палеоэкологических обстановок неогена.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 8.531 «Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности».
2. Методика выполнения измерения массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа М049-П/04. — СПб.: ООО «НПО Спектрон», 2002.
3. Методы рентгеноспектрального анализа. Новосибирск: Наука, 1986. 175 с.
4. *Нестеров Е. М., Тимиргалеев А. И., Маслова Е. В.* Оценка техногенного воздействия на городскую среду на основе изучения геохимии донных отложений // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2008. №2. С. 96–99.
5. QAV. Программное обеспечение для спектрометров серии Спектроскан. Количественный анализ. СПб.: ООО «НПО Спектрон», 2004. 140 с.

### REFERENCES

1. GOST 8.531 «Standartnye obrazcy sostava monolitnyh i dispersnyh materialov. Sposoby otsenivaniya odnorodnosti».
2. Metodika vypolnenija izmerenija massovoj doli metallov i oksidov metallov v poroshkovyh probah pochv metodom rentgenofluorescentnogo analiza M049-P/04. SPb.: ООО «NPO Spektron», 2002.
3. Metody rentgenospektral'nogo analiza. Novosibirsk: «Nauka», 1986. 175 s.
4. *Nesterov E. M., Timirgaleev A. I., Maslova E. V.* Ocenka tehnogennoho vozdejstvija na gorodskuju sredu na osnove izuchenija geohimii donnyh otlozhenij // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Severo-Kavkazskij region. Estestvennye nauki. 2008. №2. S. 96–99.
5. QAV. Programmnoe obespechenie dlja spektrometrov serii Spektroskan. Kolichestvennyj analiz. SPb.: ООО «NPO Spektron», 2004. 140 s.

*А. В. Григорьев*

### РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СПОСОБЫ ДОБАВОК И ВНЕШНЕГО СТАНДАРТА

*Рассматриваются способы анализа растительных материалов при недостаточном количестве стандартных образцов. Предлагаются способы добавок и внешнего стандарта для анализа растительных материалов рентгенофлуоресцентным методом. Оценивается погрешность внесения добавки в виде комплексного раствора ионов металлов. Предлагается способ линеаризации градуировочного уравнения для способа внешнего стандарта.*

**Ключевые слова:** рентгенофлуоресцентный метод, растительный материал, способ добавок, способ внешнего стандарта.

*A. Grigorev*

### **XRF ANALYSIS OF VEGETABLE MATERIALS, METHODS OF STANDARD ADDITION AND INTERNAL STANDARD**

*XRF Analysis of vegetable materials with insufficient quantity of reference materials is considered. The methods of standard addition and internal standard for the analysis of vegetable materials with XRF are suggested. The error of metal ions complex solution additive introduction is estimated. Calibration equations linearization for the internal standard method is considered.*

**Keywords:** X-ray fluorescence spectrometry (XRF), vegetable material, standard addition method, internal standard method.

Одной из главных проблем при анализе растительных материалов (РМ) является малое количество стандартных образцов (СО), которое можно использовать для градуировки средства измерения (СИ). Проблему малого количества СО можно решать разными способами. Создавать искусственные смеси, что приводит к проблеме адекватности искусственных образцов и реальных проб РМ. Использовать в качестве градуировочных образцов рабочие пробы, проанализированные другим методом, что привносит погрешность этого метода в погрешность аттестации содержаний в образце. Применение СО зарубежного производства, что в массовом порядке (при поставке МВИ большому количеству пользователей) неудобно, так как каждую партию СО зарубежного производства необходимо вносить в реестр СО, они дорого стоят и сроки поставок слишком велики.

В настоящее время существуют два российских производителя СО РМ: Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН и ГНУ ВНИИА им. Д. Н. Прянишникова. Всего в рамках данного исследования были использованы девять СО. СО производства ГНУ ВНИИА имеют малое количество аттестованных элементов и не могут быть использованы для градуировки приборов на широкий диапазон элементов.

Темой данного исследования является применение способа добавок и способа внешнего стандарта при анализе РМ рентгенофлуоресцентным методом. Первый способ не требует СО, а второй — подразумевает использование одного СО. Учет межэлементных влияний в последнем случае предполагается производить с помощью предварительно найденных по набору СО коэффициентов межэлементных влияний, которые могут переноситься на конкретные приборы, поставляемые заказчику. Периодическая переградуировка прибора может проводиться по нескольким опорным образцам.

В литературе [1] способ добавок характеризуется как один из наиболее точных способов РСФА, но неудобный для массовых анализов. Существенным ограничением способа является его применение в области линейной зависимости  $C_i(I_i)$ , где  $C_i$  — содержание  $i$ -го элемента, а  $I_i$  — интенсивность, измеренная на линии  $i$ -го элемента. На практике большое влияние также оказывает фоновая составляющая сигнала, т. е. должно соблюдаться условие, что при  $C_i \rightarrow 0$ ,  $I_i \rightarrow 0$ .

Первая задача, которая решалась, — это установление погрешности внесения добавки в образец. В эксперименте использовались ГСО растительных материалов, разработанных в Институте геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН: ЛИСТ БЕРЕЗЫ ЛБ-1 (ГСО 8923-2007), ТРАВΟΣМЕСЬ Тр-1 (ГСО 8922-2007), ЭЛОДЕЯ КАНАДСКАЯ ЭК-1 (ГСО

8921-2007). Добавка вносилась в виде комплексного раствора ионов Mn, Zn, Cu, Ni, Fe, Cr, V по 50 ppm каждого элемента.

Навески СО РМ помещались в стеклянные стаканы, в каждый стакан вливалась аликвота комплексного раствора. Высушенный материал перемешивался в стакане, а затем дотирался в агатовой ступке. Высушенный и перемешанный материал таблетировался на ручном гидравлическом прессе с усилием 5 т. Для каждого СО получили пять таблеток. Все таблетки измерялись в пяти положениях.

Погрешность содержания после добавки оценивалась в соответствии с РМГ 60-2003 [4]. Полученные материалы рассматривались как аттестованные смеси (АС), составляющими которых являлись СО РМ и металлы в комплексном растворе.

Погрешность АС (абсолютная величина границ погрешности АС при вероятности  $P = 0,95$ )  $\Delta_{AC}$  рассчитывалась по формуле

$$\Delta_{AC} = \sqrt{\Delta_M^2 + \Delta_{II}^2 + 4S_H^2},$$

где  $\Delta_M$  — погрешность от исходных материалов АС;  $\Delta_{II}$  — погрешность процедуры приготовления АС;  $S_H$  — характеристика однородности материала АС.

Значение характеристики однородности материала АС устанавливалось в соответствии с ГОСТ 8.531-2002 [2]. Расчет характеристики однородности выполнялся по модифицированной формуле

$$S_H = \sqrt{(\overline{SS}_H - \overline{SS}_e) / J},$$

где:  $\overline{SS}_H$  — средний квадрат отклонений результатов анализа от средних значений между пробами;  $\overline{SS}_e$  — средний квадрат отклонений результатов анализа от средних значений для каждой пробы;  $J$  — количество измерений каждого образца.

В оригинальную формулу входит множитель  $M_0 / M$ , где  $M_0$  — наименьшая представительная навеска, а  $M$  — масса пробы. Формула выглядела следующим образом:

$$S_H = \sqrt{(\overline{SS}_H - \overline{SS}_e) \cdot (M_0 / M) / J}.$$

Множитель  $M_0 / M$  в данном случае не имеет смысла, так как при работе в насыщенных слоях масса пробы не имеет значения, характеристическое излучение отбирается из слоя одинаковой толщины и соответственно — массы.

Остальные составляющие погрешности АС определялись по МИ 1992-98 [3].

В таблице 1 указаны вклады составляющих погрешности АС. Видно, что основной вклад дает погрешность исходных материалов. Изготовление АС из СО РМ с помощью введения добавки элементов в виде комплексного раствора не приводит к существенному увеличению погрешности аттестованного содержания. Соответственно подобные АС можно использовать для расширения диапазона градуировки без ухудшения метрологических характеристик анализа.

Методика изготовления АС может быть включена в МВИ РМ, эта возможность прописана в РМГ 60-2003. Погрешность аттестованных содержаний входит в общую погрешность анализа и отображается только в отчете по разработке МВИ. Таким образом, нет необходимости отдельно аттестовать АС и методику их изготовления.

Таблица 1

## Составляющие погрешности АС

Образец	Элемент	C <sub>CO</sub> , ppm	Δ <sub>CO</sub> , отн. %	Добавка 50 ppm				
				C <sub>АС</sub> , ppm	Вклад составляющих погрешности			Δ <sub>АС</sub> , отн. %
					S <sub>H</sub> , отн. %	Δ <sub>M</sub> , отн. %	Δ <sub>П</sub> , отн. %	
ЛБ-1	Mn	930	7,5	980	0,024	93,38	6,59	7,9
	Zn	93,7	15	143,7	0,005	98,45	1,54	16,0
	Cu	7,3	8,2	57,3	0,000	94,41	5,59	8,4
	Ni	5,8	13,8	55,8	0,001	97,94	2,06	14,1
	Fe	730	9,6	780	0,113	95,72	4,17	10,5
	Cr	5,3	13,2	55,3	0,005	97,75	2,24	13,9
	V	2,1	19,0	52,1	0,005	97,75	2,24	14,0
ТР-1	Mn	50,9	4,1	100,9	0,006	80,95	19,0	4,6
	Zn	23,6	4,7	73,6	0,126	84,33	15,6	5,4
	Cu	6,3	9,5	56,3	0,021	95,75	4,23	9,8
	Ni	3,2	9,4	53,2	0,064	95,59	4,35	9,9
	Fe	970	5,2	1020	0,506	86,49	13,0	6,8
	Cr	5,5	7,3	55,5	0,125	92,84	7,03	8,0
	V	0,61	14,8	50,61	0,043	98,08	1,87	14,9
ЭК-1	Mn	520	5,8	570	0,011	89,25	10,7	6,1
	Zn	20,6	6,8	70,6	0,034	92,00	7,96	7,2
	Cu	11,2	3,6	61,2	0,002	76,10	23,9	4,1
	Ni	3,7	10,8	53,7	0,174	96,52	3,31	11,9
	Fe	2600	3,8	2650	0,179	78,60	21,2	4,7
	Cr	5,1	9,8	55,1	0,028	95,97	4,00	10,1
	V	3,8	10,5	53,8	0,019	96,50	3,48	10,8

Вторым этапом работы являлась оценка погрешности анализа РМ способом добавок. Для оценки использовались СО, разработанные в ГНУ ВНИИА: К-02 (ГСО 8635-2004 состава клубней картофеля), КС (ОСО 10-142-2007 состава корнеплодов свеклы), ТМБ (ОСО 10-135-2006 состава травяной муки бобовых растений), ВМ-01 (ОСО 10-150-2008 морские водоросли (ламинария)).

В СО РМ производилась добавка 20 ppm марганца. Приготавливались несколько таблеток, и выполняли анализ способом добавок. Оценивали СКО результатов анализа способом добавок и отклонение от опорного значения (аттестованного содержания). Результаты представлены в табл. 2. В дальнейшем будет проведено установление метрологических характеристик МВИ по РМГ 61-2003 [5].

Результаты анализа СО РМ способом добавок

Образец	Добавка, ppm	Содержание, ppm		СКО, отн. %	Отклонение, %
		исходное	расчет		
К-02	20	5,9	9,0	1,7	53
КС	20	29,15	29,2	1,2	0,1
ВМ	20	5,8	5,5	9,0	6,0
ТМБ	20	54,0	66,7	7,0	24

Очевидно, что, с одной стороны, способ добавок вполне применим для анализа растительных материалов, а с другой стороны, есть методические недочеты, которые необходимо устранить. В частности, это проявляется при анализе СО ВМ и К-02, в которых содержание марганца одинаково, но результат анализа в первом случае близок к опорному значению, а во втором случае отклонение составляет более 50%.

Марганец для эксперимента был выбран потому, что учет фона на линии марганца не составляет проблемы. Однако бывают ситуации, когда фон невозможно полностью учесть, что приводит к невозможности применения способа добавок. Условно такие ситуации можно разделить на две группы. В первой группе оказываются ситуации, когда невозможно выбрать фоновые точки рядом с линией элемента из-за наличия вблизи этой линии линий других элементов. Во второй группе — когда на линию определяемого элемента накладываются аппаратные линии.

В случае наложения аппаратных линий на линии определяемых элементов невозможно учесть все составляющие фона. Вклад в фон может давать как когерентное рассеяние аппаратной линии, так и некогерентное, что приводит к вариации этой составляющей фона в зависимости от состава пробы.

Приведу для примера линию ZnK $\alpha$ . Помимо нормальной фоновой составляющей (рассеянного тормозного излучения), рядом с линией цинка также находится некогерентно рассеянная линия CuK $\beta$ , а в некоторых «грязных» рентгеновских трубках также появляется аппаратная, когерентно и некогерентно рассеянная, линия цинка. Особенно четко это видно во втором порядке отражения кристалла LiF (рис. 1). Собственно, наличие линий некогерентного рассеяния цинка свидетельствует об аппаратной природе линии цинка. Поскольку матрица проб РМ меняется достаточно сильно, то вариации рассеянных аппаратных линий значительны. Поэтому в таких случаях применение способа добавок невозможно.

При невозможности измерить фон с двух сторон от линии можно выйти из ситуации, используя рассеянное тормозное излучение, измеренное на участке спектра, свободном от каких-либо линий элементов. Если исходить из физических основ рентгенофлуоресцентного метода, можно обнаружить зависимость между интенсивностями рассеянного излучения, измеренными в разных частях спектра.

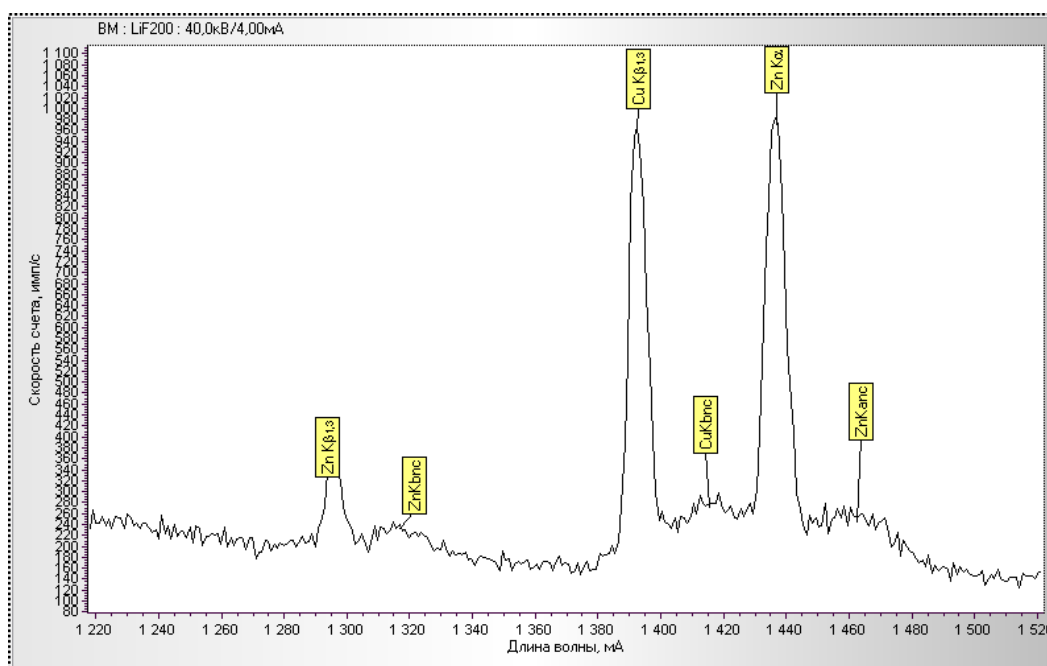


Рис. 1. Окрестности линии цинка LiF(2)

Имея достаточно большой набор СО, можно вычислить коэффициент пересчета рассеянного тормозного излучения в интенсивность фона под линией элемента с использованием градуировочного уравнения.

Исходное градуировочное уравнение

$$C_i = a_0 + a_1 \cdot I_i$$

приводится к следующему виду:

$$C_i = a_1 \cdot I_i - a_2 \cdot I_{ns},$$

где  $C_i$  — содержание (массовая доля)  $i$ -го элемента;  $a_1$ ,  $a_2$  — коэффициенты градуировочного уравнения;  $I_i$  — интенсивность  $i$ -го элемента;  $I_{ns}$  — интенсивность рассеянного тормозного излучения.

Для учета вклада рассеянного излучения в интенсивность линии уравнение преобразуется следующим образом:

$$C_i = \left( I_i - \frac{a_2}{a_1} \cdot I_{ns} \right).$$

Градуировочная зависимость строится уже от исправленной интенсивности.

Примером может послужить линия NiKα. Слева от нее находится интенсивная линия CuKα, поэтому точно учесть фон не получается (рис. 2). Либо будет гиперкомпенсация, либо фон будет вычтен не полностью. В этом случае учет фона через рассеянное излучение может давать лучший результат, чем при измерении фона с двух сторон от линии элемента.

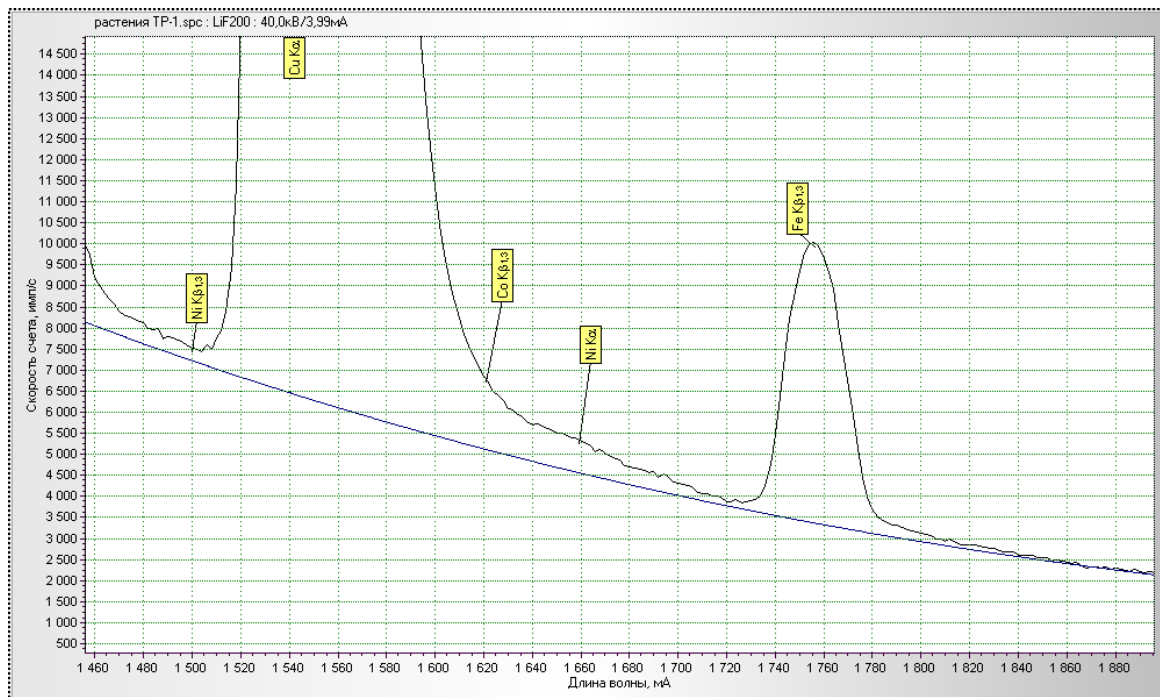


Рис. 2 Спектр РМ вблизи линии NiKα

*Способ внешнего стандарта* в классическом варианте применяется, когда наполнитель анализируемых проб и СО, используемого для градуировки, одинаков, т. е. нет влияния матрицы. Диапазон содержаний, в котором может применяться способ внешнего стандарта, ограничен областью линейной зависимости содержания в стандартном образце от интенсивности линии измеряемого элемента.

Расчет содержаний ведется по формуле:

$$C_i = \frac{C_{CO} \cdot I_i}{I_{CO}}$$

где  $C_{CO}$ ,  $C_i$  — содержание  $i$ -го элемента в СО и пробе соответственно;  $I_{CO}$ ,  $I_i$  — интенсивность на линии  $i$ -го элемента в СО и пробе соответственно.

В случае, если матрица анализируемых проб существенно отличается от СО, либо содержание элемента в анализируемой пробе выходит за пределы линейной зависимости  $C_{CO}(I_{CO})$ , способ внешнего стандарта не применяется.

В данной работе предлагается расширить диапазон применимости способа внешнего стандарта путем предварительного учета влияния состава образца на измеряемую интенсивность. Оценка межэлементных и матричных влияний проводится предварительно, по набору СО.

Градуировочная зависимость приводится к виду:

$$C_i = a_0 + I_i \left( 1 + \sum_j \frac{a_j \cdot I_j}{a_i \cdot I_i} \right),$$

где  $I_i$  — интенсивность на линии  $i$ -го элемента;  $I_j$  — интенсивность на линии  $j$ -го влияющего элемента;  $a_0$ ,  $a_i$ ,  $a_j$  — коэффициенты уравнения.

Применение способа внешнего стандарта возможно только при условии, что величина свободного члена  $a_0$  не значима. При невозможности точного учета фона путем прямых измерений можно, используя подход, описанный выше, рассчитывать величину фона через рассеянное излучение.

Вместо интенсивностей  $I_i, I_j$  могут использоваться интенсивности, нормированные на рассеянное излучение, произведение интенсивностей и, в принципе, любые факторы градуировочного уравнения, включающие эти интенсивности.

Коэффициенты уравнения находятся с помощью весового метода наименьших квадратов. В итоге мы получаем линейное уравнение, где в интенсивности определяемого элемента учтены все межэлементные влияния, а также влияние матрицы и возможная нелинейность градуировочного графика.

Можно привести пример фосфора. Градуировочное уравнение и график выглядят следующим образом (рис. 3).

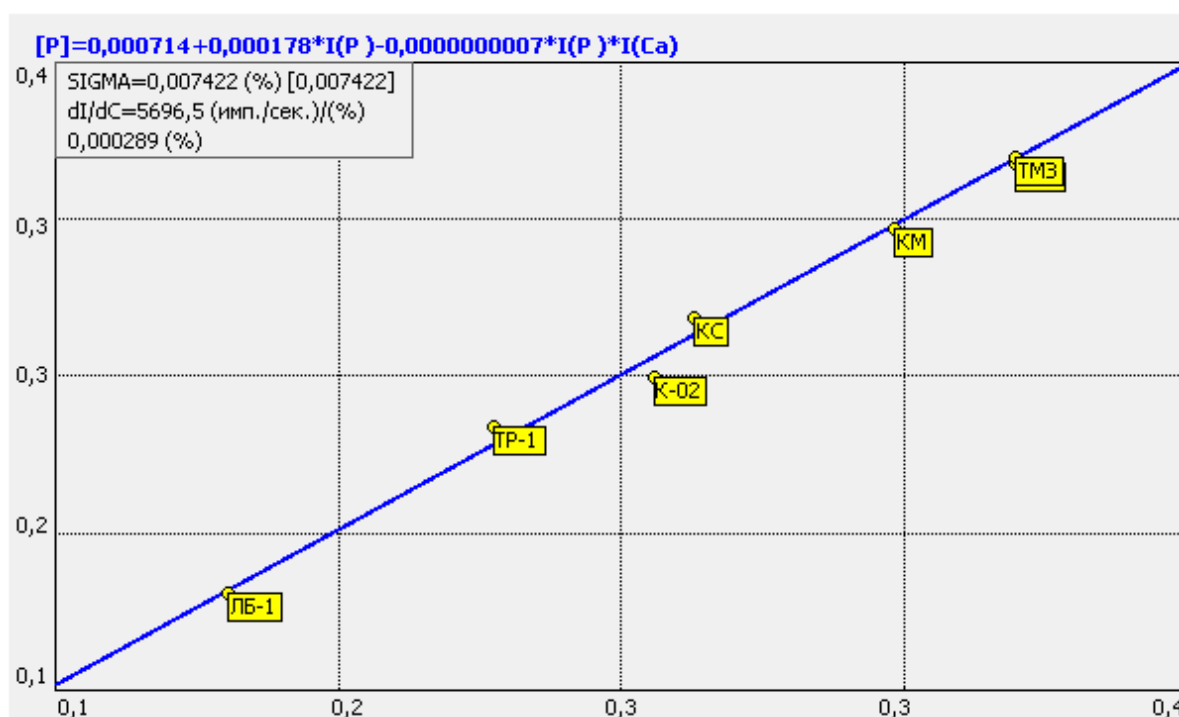


Рис. 3. Градуировочный график для фосфора с учетом влияния кальция

Введение в градуировочное уравнение фактора  $I_p \cdot I_{Ca}$  учитывает вклад в интенсивность линии фосфора, интенсивность линии второго порядка отражения  $CaK\beta$ , а также возбуждение флуоресценции фосфора излучением атомов кальция.

Преобразуем градуировочное уравнение. Свободным членом можно пренебречь, так как он не значим (рис. 4).

Положение точек на графике не меняется, однако интенсивность фосфора в градуировочном уравнении теперь представляет собой функцию, учитывающую вклад кальция. Поскольку зависимость линейна и свободный член равен нулю, она воспроизводится по любому градуировочному образцу (ГО).



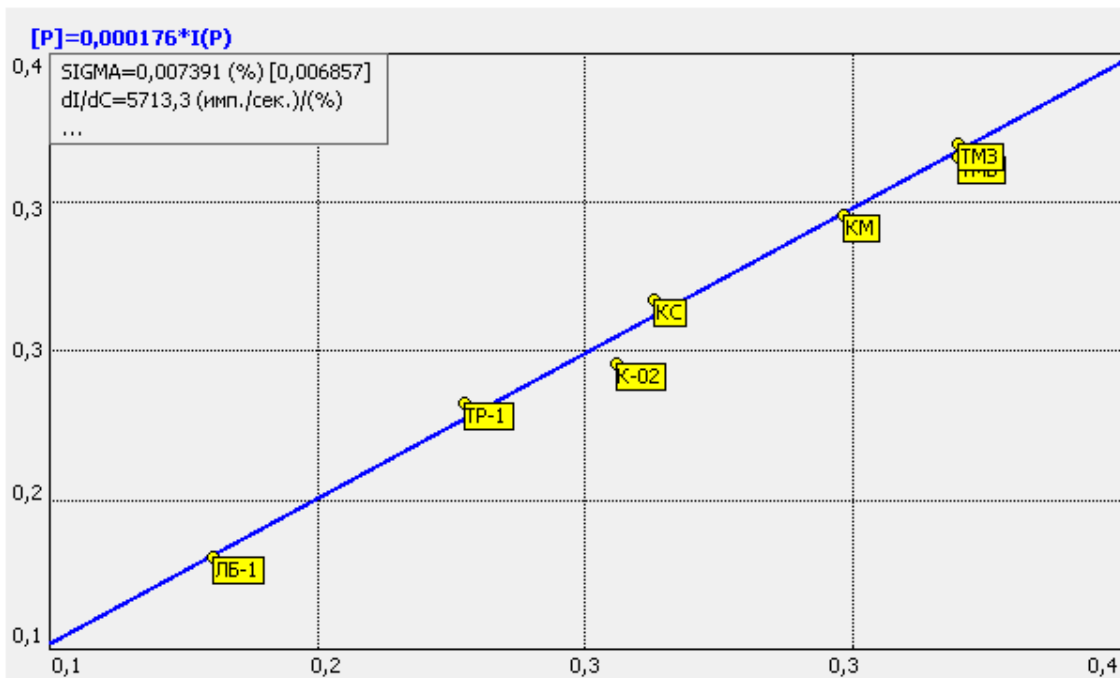


Рис. 4. Линейризованный градуировочный график для фосфора с учетом влияния кальция

В данном случае величина коэффициента при фосфоре меняется от 0,000170 до 0,000177 при задании каждой из точек в качестве внешнего стандарта (за исключением образца К-02, так как он выпадает из графика). Если величина сигнала на пробе равна 1000 имп/с, то изменение коэффициента градуировочного графика приводит к разбросу всего 0,007%, что близко к погрешности аттестации содержания фосфора в СО.

Если оставить один образец на градуировочном графике, то расчетные значения на других образцах можно считать результатами анализа. Если проделать эту процедуру по очереди со всеми образцами, то для каждого СО, участвовавшего в построении ГХ, получим  $n-1$  результат анализа, где  $n$  — количество СО. Результаты обработки ГХ приведены в табл. 3. Для каждого образца определен интервал, в котором находится результат анализа. Половина этого интервала принимается как погрешность анализа.

Таблица 3

**Результат определения массовой доли фосфора способом внешнего стандарта**

ГО	$C_p$ , % масс.	$\pm \Delta$ , % масс.
ЭК-1	0,24	0,0053
ЛБ-1	0,15	0,0034
ТР-1	0,22	0,0058
КМ	0,32	0,0071
ВМ	0,22	0,0049
ТМБ	0,35	0,0077
КС	0,27	0,0062
ТМЗ	0,35	0,0078

Погрешность анализа не превышает 5% отн. Оценивать погрешность анализа по образцам, использовавшимся для построения ГХ, не вполне корректно. Тем не менее эксперимент показал, что погрешность, вносимая непосредственно расчетом коэффициента при факторе определяемого элемента, пренебрежимо мала.

**Выводы.** Проведенные исследования показывают возможность применения способа добавок и способа внешнего стандарта для рентгенофлуоресцентного анализа растительных материалов. Выявлены основные проблемы, связанные с применением этих способов, и указаны их ограничения.

Показана возможность приготовления аттестованных смесей из СО РМ и комплексных растворов металлов. Это позволяет расширять при необходимости диапазон градуировки. Оценка погрешности АС показала, что добавка металлов в пробу РМ в виде комплексного раствора не приводит к существенным погрешностям.

Предложенный способ учета фона через рассеянное излучение позволяет вычитать фон из измеренных интенсивностей при невозможности измерения фона по точкам классическим способом.

Предложенный способ линеаризации градуировочных уравнений позволяет применять способ внешнего стандарта при значительных межэлементных влияниях и нелинейности градуировочного графика.

В дальнейшем планируется провести масштабный эксперимент по применению способа добавок и способа внешнего стандарта для анализа РМ с использованием большого объема образцов, проанализированных другим методом, что позволит установить метрологические характеристики анализа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бахтияров А. В.* Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии (монография) Л.: Недра, 1985. 144 с.
2. ГОСТ 8.531-2002. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монокристаллических и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности.
3. МИ 1992-98. Государственная система обеспечения единства измерений. Метрологическая аттестация стандартных образцов состава веществ и материалов по процедуре приготовления. Основные положения.
4. РМГ 60-2003. Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке.
5. РМГ 61-2003. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки.

#### REFERENCES

1. *Bahtiarov A.V.* Rentgenospektral'nyj fluorescentnyj analiz v geologii i geohimii (monografija). L.: Nedra, 1985. 144 s.
2. GOST 8.531-2002. Gosudarstvennaja sistema obespechenija edinstva izmerenij. Standartnye obraztsy sostava monolitnyh i dispersnyh materialov. Sposoby otsenivanija odnorodnosti.
3. MI 1992-98. Gosudarstvennaja sistema obespechenija edinstva izmerenij. Metrologicheskaja attestatsija standartnyh obraztsov sostava veshchestv i materialov po procedure prigotovlenija. Osnovnye polozhenija.
4. RMG 60-2003. Gosudarstvennaja sistema obespechenija edinstva izmerenij. Smesi attestovannye. Obshchie trebovanija k razrabotke.
5. RMG 61-2003. Gosudarstvennaja sistema obespechenija edinstva izmerenij. Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, pretsizionnosti metodik kolichestvennogo himicheskogo analiza. Metody otsenki.