

ОСОБЕННОСТИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ НА ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОМ МИКРОАНАЛИЗАТОРЕ JXA-8230

Ю.Г. Лаврентьев, Л.В. Усова

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

Базовый программный пакет микроанализатора JXA-8230, как и его прибора-предшественника JXA-8100, использует для количественного анализа давний метод коррекции ZAF с небольшим различием — расчет массовых коэффициентов поглощения осуществляется с помощью теоретических данных К.Т. Чантлера. Эти данные были получены расчетом поперечного сечения взаимодействия рентгеновского фотона с электронами атома методами квантовой механики. Нововведение благоприятно сказалось на правильности рентгеноспектрального микроанализа. Контрольные испытания на образцах с преобладающим эффектом поглощения показали, что результаты анализа слегка занижены (менее 2 отн. %) вне зависимости от локализации аналитической линии в спектре поглощения матрицы. Как следствие, облегчается подбор образцов сравнения — достаточно, чтобы образец и образец сравнения принадлежали к одному изоморфному ряду, а интенсивность аналитической линии в образце сравнения допускала проведение измерений с необходимой точностью.

Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ, методы коррекции, метрологические характеристики, минералы

SOME FEATURES OF QUANTITATIVE ANALYSIS OF ROCK-FORMING MINERALS USING A JXA-8230 ELECTRON PROBE MICROANALYZER

Yu.G. Lavrent'ev, L.V. Usova

The basic software package of a JXA-8230 microanalyzer, like its predecessor JXA-8100, uses the long-established ZAF correction method (with some differences) for a quantitative analysis: Calculation of mass absorption coefficients is based on Chantler's theoretical data. The core of this method is quantum-mechanical calculation of the cross section of the interaction between an X-ray photon and atomic electrons. This innovation has had a positive influence on the trueness of X-ray microanalysis. Control tests on specimens where the absorption effect is dominant have demonstrated that the results of this analysis are slightly lower (by less than 2%) independently of the matrix absorption interval in which the analytical line is located. As a consequence, the selection of comparison specimens becomes easier: It is sufficient that the specimen under study and the comparison specimen belong to the same isomorphic series and that the intensity of the analytical line of the comparison specimen allows for the measurement with the required accuracy.

X-ray electron probe microanalysis, correction methods, metrological characteristics, rock-forming minerals

ВВЕДЕНИЕ

Микроанализатор JXA-8230 — результат развития последнего поколения электронно-зондовой аппаратуры, серийное производство которой было освоено к началу XXI в. В статье мы поставили своей целью осветить новые возможности программного обеспечения прибора в части преобразования данных их измерения в результаты рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Базовый программный пакет микроанализатора JXA-8230, так же как и прибора-предшественника JXA-8100, для обработки результатов измерения использует метод коррекции ZAF, или метод трех поправок, разработанный еще в середине 60-х годов прошлого века. Метод включает в себя поправку на атомный номер согласно Филиберу и Тиксье, поправку на поглощение по формуле Филибера и поправку на характеристическую флуоресценцию по соотношению Кастена и Рида. Его детальное изложение можно найти в монографии [Малви и др., 1986]. Имеется все же различие: вычисление массовых коэффициентов поглощения μ/ρ осуществляется не по способу Гейнриха [Heinrich, 1966], как это было в предыдущем пакете, а в соответствии с таблицами Чантлера [Chantler, 1995, 2000]. Мы покажем, что незначительное, казалось бы, изменение благоприятно сказалось на коррекционных возможностях программного обеспечения, способствуя повышению правильности рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Далее мы рассматриваем эти возможности на примере определения состава породообразующих минералов.

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Способ Гейнриха [Heinrich, 1966] возник как обобщение накопленных к тому времени данных по экспериментальному определению μ/ρ и внес существенный вклад в процесс становления количественного РСМА. Дальнейшее совершенствование количественных методов происходило преимущественно посредством привлечения так называемых теоретических коэффициентов поглощения, полученных расчетом поперечного сечения взаимодействия фотона с электронами атома методами квантовой механики. Широкое распространение получила база данных Скофилда [Scofield, 1973], послужившая основой для разработки ряда практически приемлемых алгоритмов нахождения коэффициентов фотопоглощения путем аппроксимации их зависимости от энергии фотона. Сводка таких алгоритмов приведена в работе [Лаврентьев, Усова, 2016]. Позднее были выполнены расчеты Чантлера [Chantler, 1995, 2000]. Как Скофилд, так и Чантлер основывались на уравнении Дирака, рассматривая взаимодействие налетающего фотона с орбитальным электроном, находящимся в эффективном (самосогласованном) поле атома. Различие заключается в принятой модели самосогласованного поля: Дж.Х. Скофилд использовал модель Хартри—Слейтера, а К.Т. Чантлер — модель Хартри—Фока, считающуюся более адекватной. Другие различия — в методах численного интегрирования, в методах интерполяции между рассчитанными значениями, на наш взгляд, менее значимы.

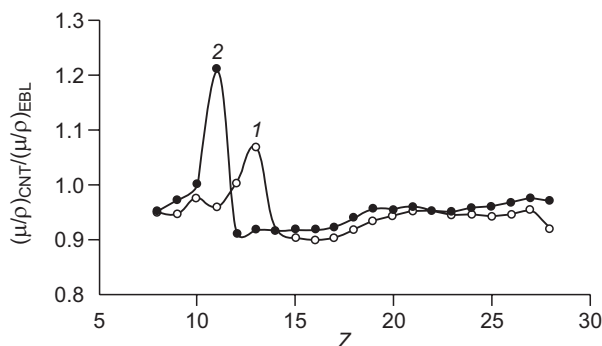


Рис. 1. Отношение массовых коэффициентов поглощения, рассчитанных по способам Чантлера и Эбея (Скофилда), в зависимости от атомного номера поглотителя Z.

1 — SiK_α , 2 — MgK_α .

Данные Скофилда, как указывалось выше, получили широкое и в целом удачное применение в практике РСМА. Использование результатов Чантлера в программном обеспечении микроанализатора JXA-8230 является, по-видимому, первым опытом подобного рода. Нам показалось интересным сопоставить значения коэффициентов поглощения¹, полученные в соответствии с рекомендациями этих авторов, при энергиях, актуальных для РСМА. Расчеты провели для двух рентгеновских линий — MgK_α и SiK_α . Данные по Скофилду были получены расчетом по алгоритму Эбея [Ebel et al., 2003], данные по Чантлеру — линейной интерполяцией между значениями μ/ρ в таблицах [Chantler, 1995] для энергий, окаймляющих выбранные линии. Полученные результаты представлены на рис. 1. Видно, что значения коэффициентов по Чантлеру преимущественно ниже и составляют 0.90—0.95 от таковых по Скофилду при поглощении в $K-L_1$ интервале ($Z > Z_A$). Исключением служит пик при $Z = Z_A - 1$, наличие которого позволяет надеяться на компенсацию неприятных последствий «провала», характерного для μ/ρ по Скофилду. Появление такого провала отмечалось нами ранее [Лаврентьев, Усова, 1996; Лаврентьев и др., 2020]. В свете изложенного можно ожидать, что поправка, рассчитанная с μ/ρ по Чантлеру, будет несколько ниже, чем при расчете с μ/ρ по Скофилду. Однако в матрице с достаточно высоким содержанием элемента с $Z = Z_A - 1$ соотношение между поправками изменится на обратное. Конечно, отмеченные закономерности имеют место только для ограниченного диапазона атомных номеров и энергий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИСПЫТАНИЕ

Достоинства и недостатки метода расчета поправочных факторов отчетливо проявляются при анализе образцов со специально подобранным составом. Для оценки роли коэффициентов поглощения мы использовали ряд пороодообразующих минералов и стекол, в которых преобладает поглощение аналитической линии (NaK_α — SiK_α) в элементах матрицы. Отобранные образцы можно разделить на две группы. В одной из них поглощение в матричном элементе происходит на участке до K -края, в другой — на участке $K-L_1$. Результаты измерения относительных интенсивностей заимствованы из наших предыдущих работ [Лаврентьев, Усова, 1996; Лаврентьев и др., 2020], где дано подробное описание методики измерений. Здесь отметим только, что в качестве образцов сравнения использовались чистые оксиды, а ускоряющее напряжение соответствовало обычному в практике РСМА пороодообразующих минералов значению 20 кВ.

¹ Фактически речь идет о коэффициентах фотопоглощения, однако в диапазоне энергий, характерных для РСМА, эти понятия равнозначны.

Результаты РСМА в виде содержания оксидов рассчитывали с помощью метода ZAF в сочетании с различными способами расчета коэффициентов поглощения:

1. CNT — способ Чантлера; расчет выполнен с помощью программного обеспечения микроанализатора JXA-8230.

2. EBL — способ Эбея (Скофилда) [Ebel et al., 2003]; расчет по программе КАРАТ [Лаврентьев, Усова, 1994].

3. H66 — способ Гейнриха; расчет выполнен с помощью программного обеспечения микроанализатора JXA-8100.

Рассчитанное содержание выбранного элемента (с сильным поглощением аналитической линии) сопоставляли с опорным содержанием, в качестве которого был принят результат расчета методом коррекции PAP в сочетании со способом PHE. Способ PHE предусматривает поинтервальный расчет μ/ρ по способам: PAP на участке до K -края, H86 [Heinrich, 1987] с уточнением на участке $K-L_1$, EBL в более высоких интервалах поглощения. Такое нахождение поправочного фактора мы считаем оптимальным [Лаврентьев и др., 2020]. Расхождение между опорным значением и $C_{\text{атт}}$ (аттестованным содержанием для стекол или рассчитанным по стехиометрии для минералов) характеризуется коэффициентом вариации, близким к 1 %. Эта величина определяется как неточностью принятой модели коррекции, так и погрешностями измерения. Выбор расчетного значения в качестве опорного сводит к минимуму роль погрешностей в экспериментальных данных и позволяет использовать для обработки минералы со сравнительно высоким содержанием примесей, вносящих неопределенность при расчете их стехиометрического состава. Полученные результаты приведены в таблице.

Материалы таблицы позволяют вынести суждение о качестве рассмотренных методов исправления. В первую очередь отметим противоречивые характеристики метода ZAF + H66, используемого в программном обеспечении микроанализатора JXA-8100. При поглощении аналитической линии на участке до K -края правильность метода исключительно высока: среднее расхождение с опорным методом составляет 0.2 отн. %. Если же достаточно сильное поглощение происходит на участке $K-L_1$, результаты анализа существенно завышаются — расхождение достигает 5.1 отн. %. Этот факт, отмечен-

Содержание оксидов (%) в образцах с преимущественным поглощением аналитической линии по результатам расчета различными методами

Аналит. линия	Основные поглощающие элементы	Образец	$C_{\text{атт}}$ %	Расчет по методу			
				PAP + PHE	ZAF* + CNT	ZAF + EBL	ZAF** + H66
Поглощение на участке до K-края поглотителя							
Si K_{α}	Al	Дистен Al ₂ SiO ₅	37.07	37.21	36.23	35.12	37.19
	Mg	Стекло состава MgSiO ₃	59.85	60.51	59.97	59.71	60.69
	Mg, Al	Стекло состава MgSiO ₃ + 5 % Al ₂ O ₃	57.00	56.85	56.21	55.82	56.99
	»	Стекло состава Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	44.71	44.25	43.41	42.63	44.28
Al K_{α}	Mg	Шпинель MgAl ₂ O ₄	71.67	71.18	70.02	68.93	70.60
	»	Стекло состава Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	25.29	25.65	25.27	24.87	25.39
Среднее $\Delta C/C$, %	—	—	—	—	-1.6	-3.1	-0.2
Поглощение на участке $K-L_1$ поглотителя							
Si K_{α}	Fe	Фаялит Fe ₂ SiO ₄	29.48	29.95	28.77	29.16	30.70
		Андрадит Ca ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂	35.47	35.71	35.21	35.45	36.36
		Эгирин NaFeSi ₂ O ₆	—	52.57	51.48	51.81	53.50
	Ni	Ni-оливин Ni ₂ SiO ₄	28.68	29.02	27.72	28.11	29.76
Al K_{α}	Fe	Герцинит FeAl ₂ O ₄	—	51.38 47.95	51.05 47.61	51.44 47.98	54.38 50.84
	Zn	Ганит ZnAl ₂ O ₄	—	55.08	54.47	54.61	60.02
Na K_{α}	Fe	Эгирин NaFeSi ₂ O ₆	—	12.17	12.20	12.18	13.51
Среднее $\Delta C/C$, %	—	—	—	—	-1.8	-1.1	+ 5.1

* Метод из программного обеспечения JXA-8230.

** Метод из программного обеспечения JXA-8100.

ный нами ранее [Королюк и др., 2008], получил в настоящей работе подтверждение на более представительном экспериментальном материале. Применение способа Эбеля (ZAF + EBL) дает обратную картину. На участке $K-L_1$ правильность анализа близка к приемлемой — расхождение составляет 1.1 отн. %, однако на участке до K -края заметно более сильное занижение результатов: $\Delta C/C = -3.1$ отн. %. Здесь сказывается «провал» поглощения для матрицы с $Z = Z_A - 1$, о котором говорилось выше.

Примечательной особенностью программного обеспечения микроанализатора JXA-8230 (метод ZAF + CNT) оказалась сбалансированность метрологических характеристик вне зависимости от того, до или после K -края расположена аналитическая линия. Для исследованных образцов среднее расхождение с опорным методом отрицательно, но по абсолютной величине не выходит за пределы 2 отн. % (соответственно -1.6 и -1.8 отн. %). Учтем, что рассматривались специально подобранные примеры с исключительно высоким поглощением, а в качестве образцов сравнения использовались чистые оксиды. В итоге роль поглощения проявилась более рельефно, чем она обычно встречается на практике. Можно ожидать, что в реальной аналитической работе поправка на поглощение будет ниже и, следовательно, будет ниже связанная с поправкой погрешность.

Распространенным приемом, направленным на снижение поправок к результатам измерения, служит подбор образцов сравнения с тем, чтобы их состав по возможности приближался к составу анализируемых минералов. Специфика РСМА в первую очередь его высокая локальность, затрудняет такой подбор. Для многих порообразующих минералов — предмета рассмотрения в данной работе — типичны изоморфные ряды, основанные на замещениях типа $MgO-FeO$ или $Al_2O_3-Fe_2O_3$. На протяжении этих рядов характер поглощения аналитической линии (сильного поглощения!) монотонно меняется от поглощения на участке до K -края элемента-поглотителя до поглощения на интервале $K-L_1$. Соответственно меняется и правильность расчета поправки на поглощение. Практика показывает, что сравнительно несложно подобрать и аттестовать образец минерала, пригодный в качестве образца сравнения, с составом, отвечающим начальному участку изоморфного ряда, т. е. с относительно невысоким содержанием железа. Широко известны, например, образцы, аттестованные в нашей лаборатории: пироп O-145 (10.1 % FeO), оливин СН-1 (9.5 % FeO). Доступны и минералы, соответствующие конечному члену изоморфных рядов, например, фаялит Fe_2SiO_4 , андрадит $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$. Однако поиск подходящих образцов с промежуточным составом значительно осложняется неоднородностью подобных объектов. С аналогичными трудностями приходится, очевидно, иметь дело и разработчикам международных стандартов. Например, в предложенном списке образцов сравнения [Jarosewich et al., 1980] минералы с содержанием FeO более 10—15 % отсутствуют. Таким образом, прямой подбор образцов сравнения с составом, приближающимся к составу анализируемых минералов, непросто реализовать на практике.

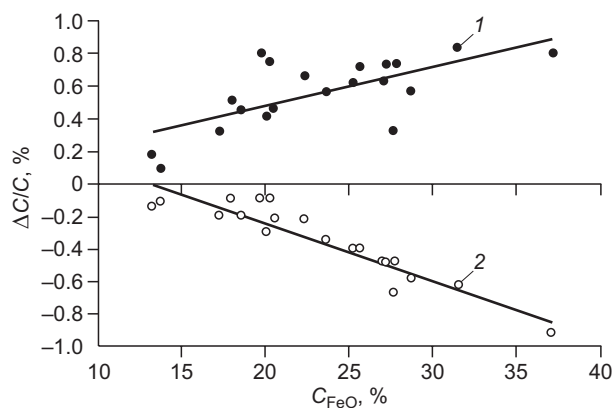
Отмеченная выше особенность массовых коэффициентов по Чантлеру существенно облегчает проблему подбора образцов сравнения. Благодаря независимости правильности РСМА от интервала поглощения, достаточно, чтобы образец и образец сравнения принадлежали к одному изоморфному ряду. Тогда поправочные факторы как для образца, так и для образца сравнения будут испытывать близкое по величине искажение на протяжении всего ряда. В итоге, величина поправки, как отношения этих факторов, будет близка к действительному значению. Необходимо, конечно, чтобы интенсивность аналитической линии в образце сравнения допускала проведение измерений с необходимой точностью. Сделанное предположение нуждается в экспериментальной проверке. Рассмотрим с этой целью некоторые примеры.

Железистые оливины. Использовали результаты выполненного нами ранее [Лаврентьев и др., 2020] РСМА оливинов из сибирских траппов (коллекция В.В. Рябова). Оливины относились к изоморфному ряду форстерит Mg_2SiO_4 —фаялит Fe_2SiO_4 и отличались повышенной железистостью. Рассматривали выборку из 48 образцов с содержанием FeO от 22 до 53 % и MgO соответственно от 39 до 13 %. В качестве опорного значения принимали содержание MgO и SiO_2 , рассчитанное по стехиометрическим соотношениям, исходя из результатов определения FeO и примесей NiO, MnO, CaO. Определение этих элементов со сравнительно коротковолновыми аналитическими линиями практически не зависит от способа расчета μ/ρ и не вызывает трудностей. Оказалось, что при использовании образцов сравнения в виде чистых оксидов коэффициент вариации, характеризующий отклонение результатов анализа на микроанализаторе JXA-8230 от опорного значения, составляет 1.64 % для MgO и 2.53 % для SiO_2 при отрицательном среднем смещении ΔC , равном соответственно -0.47 и -0.90 %. Результат близок к предсказаниям, сделанным по данным таблицы. Если же использовать в качестве образца сравнения оливин СН-1 (9.5 % FeO), то коэффициент вариации снижается до 1.00 % для MgO и до 0.57 % для SiO_2 при соответствующем среднем смещении ΔC , равном -0.04 и $+0.19$ %. Налицо заметное улучшение качества определений. Эффект более выражен для SiO_2 , поскольку SiK_α -линия испытывает сильное поглощение как в K -крае Mg, так и в L -крае Fe.

Пироп-альмандиновые гранаты. Выборка из 20 гранатов с содержанием FeO от 13 до 37 % и MgO соответственно от 18 до 2 % была сформирована по материалам текущей аналитической работы.

Рис. 2. Относительная погрешность $\Delta C/C$ при определении Al_2O_3 (1) и SiO_2 (2) методом РСМА в пироп-альмандиновых гранатах в зависимости от содержания FeO .

Образец сравнения — пироп O-145.



Измерения вели в обычных условиях: ускоряющее напряжение 20 кВ, время счета 10 с, образец сравнения пироп O-145 [Лаврентьев и др., 2015]. Результаты анализа рассчитывались компьютером микроанализатора JXA-8230 (метод ZAF + CNT). Затем по результатам измерений выполнили повторный расчет состава по программе KAPAT (метод PAP + PHE), результаты расчета приняли за опорные. На рисунке 2 приведена погрешность $\Delta C/C$ при определении Al_2O_3 и SiO_2 на микроанализаторе JXA-8230 в зависимости от содержания FeO . Видно, что абсолютная величина погрешности растет с увеличением содержания железа, что свидетельствует о приближенности сделанного нами предположения о примерно равном искажении фактора поглощения в интервалах, окаймляющих K -край поглощения. В то же время погрешность не выходит за пределы 1 отн. %, т. е. точность определений повысилась и удовлетворяет требованиям к качеству результатов РСМА.

Приведенные примеры подтверждают целесообразность подбора образцов сравнения с составом, хотя бы частично приближающимся к составу анализируемых минералов.

ВЫВОДЫ

1. Базовое программное обеспечение микроанализатора JXA-8230 для расчета результатов анализа включает в себя метод коррекции ZAF в сочетании с теоретическими коэффициентами поглощения по Чантлеру.

2. При анализе породообразующих минералов применение коэффициентов по Чантлеру даже в образцах с исключительно сильным поглощением ведет лишь к незначительному занижению результатов — погрешность менее 2 отн. %. Важно, что погрешность примерно одинакова при поглощении аналитической линии как на участке до K -края, так и в интервале $K-L_1$.

3. Независимость погрешности от интервала поглощения матрицы облегчает подбор образцов сравнения с целью повышения правильности определений. Достаточно, чтобы образец и образец сравнения принадлежали к одному изоморфному ряду, а интенсивность аналитической линии в образце сравнения допускала проведение измерений с необходимой точностью.

Работа выполнена в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН в рамках государственного задания ИГМ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

Королюк В.Н., Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В., Нигматулина Е.Н. О точности электронно-зондового анализа породообразующих минералов на микроанализаторе JXA-8100 // Геология и геофизика, 2008, т. 49 (3), с. 221—225.

Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В. Новая версия программы KAPAT для количественного рентгеноспектрального микроанализа // Журнал аналитической химии, 1994, т. 49, № 5, с. 462—468.

Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В. Выбор оптимального метода расчета поправочных факторов при рентгеноспектральном микроанализе породообразующих минералов // Журнал аналитической химии, 1996, т. 51, № 3, с. 323—331.

Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В. Теоретические коэффициенты поглощения в рентгеноспектральном микроанализе // Аналитика и контроль, 2016, т. 20, № 1, с. 15—22.

Лаврентьев Ю.Г., Королюк В.Н., Усова Л.В., Нигматулина Е.Н. Рентгеноспектральный микроанализ породообразующих минералов на микроанализаторе JXA-8100 // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (10), с. 1813—1824.

Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В., Лаврентьев М.Ю., Карманов Н.С. Поинтервальный расчет коэффициентов поглощения как средство повышения правильности рентгеноспектрального микроанализа // Журнал аналитической химии, 2020, т. 75, № 7, с. 642—648.

Малви Т., Скотт В.Д., Рид С., Кокс М.Дж.К., Лав Г. Количественный электронно-зондовый микроанализ / Под ред. В. Скотта, Г. Лава. М., Мир, 1986, 352 с.

Chantler C.T. Theoretical form factor, attenuation and scattering tabulation for $Z = 1-92$ from $E = 1-10$ eV to $E = 0.4-1.0$ MeV // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1995, v. 24 (1), p. 71—643.

Chantler C.T. Detailed tabulation of atomic form factors, photoelectric absorption and scattering cross section, and mass attenuation coefficients in the vicinity of absorption edges in the soft X-ray ($Z = 30-36$, $Z = 60-89$, $E = 0.1$ keV–10 keV), addressing convergence issues of earlier work // J. Phys. Chem. Ref. Data, 2000, v. 29 (4), p. 597—1048.

Ebel H., Svagera R., Ebel M., Shaltout A., Hubbel J.H. Numerical description of photoelectric absorption coefficients for fundamental parameter programs // X-Ray Spectrom., 2003, v. 32, p. 442—451.

Heinrich K.F.J. X-ray absorption uncertainty // The electron microprobe / Eds. T.D. McKinley, K.F.J. Heinrich, D.B. Wittry. New York, Wiley, 1966, p. 296—377.

Heinrich K.F.J. Mass absorption coefficients in electron probe microanalysis // Proceedings of the 11th International Congress on X-ray optics and microanalysis / Eds. J.D. Brown, R.H. Packwood. Ontario, Univ. Press, 1987, p. 67—119.

Jarosewich E., Nelen J.A., Norberg J.A. Reference samples for electron microprobe analysis // Geostand. Newslett., 1980, v. 4 (1), p. 43—47.

Scofield J.H. Theoretical photoionization cross section from 1 to 1500 keV. Lawrence Livermore Labor. Rep. UCRL-51326, 1973, 373 p.

*Поступила 13 августа 2020 г.,
принята в печать 28 декабря 2020 г.*