

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-7-48-55>

ОЦЕНКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ПРЕССОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

© Александр Сергеевич Сегренев*, Марина Евгеньевна Проц

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Россия, 675000, г. Благовещенск, Релочный пер., д. 1;

*e-mail: a-chemist@mail.ru

*Статья поступила 14 февраля 2024 г. Поступила после доработки 12 марта 2024 г.
Принята к публикации 22 мая 2024 г.*

Достоверность результатов рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), широко применяемого для определения элементного состава в различных материалах, в значительной степени зависит от качества пробоподготовки. При изготовлении прессованных таблеток для определения микроэлементов методом РФА часто используют связующее вещество в виде порошка, что обуславливает значительные временные затраты для тщательной гомогенизации. В работе представлены результаты использования раствора поливинилового спирта в качестве связующей добавки при изготовлении прессованных образцов без применения подложки при определении микроэлементов методом РФА. Приведены параметры получения прочной таблетки с гомогенным составом, удовлетворяющей условию минимизации воздействия на интенсивность аналитических линий определяемых элементов. Установлено, что оптимальная для предлагаемого способа изготовления прессованных таблеток масса навески образца составляет 7 г с добавлением поливинилового спирта в соотношении 7:1, оптимальное время просушивания таблетки после прессования — 1 ч. Рассчитанные коэффициенты вариации аналитического сигнала ($<2\%$) свидетельствуют об однородности изготовленных таблеток. Максимальные значения среднеквадратичных отклонений прессованных таблеток для выбранных диапазонов элементов намного меньше допустимых, что подтверждает правомерность предлагаемого способа пробоподготовки с использованием раствора поливинилового спирта. Выявлено также, что при длительном хранении и многократных замерах прессованные таблетки с добавлением раствора поливинилового спирта сохраняют свою первоначальную структуру и интенсивность аналитических линий элементов. Точность измерений при последующем определении порообразующих элементов согласуется с их аттестованными содержаниями. Полученные результаты могут быть использованы для сокращения временных затрат на получение представительной прессованной пробы при определении элементов без дополнительного обеспечения (пленок-покрытий), микроэлементном и силикатном анализе из одной навески.

Ключевые слова: поливиниловый спирт; рентгенофлуоресцентный анализ; микроэлементный анализ; пробоподготовка.

EVALUATION OF THE USE OF POLYVINYL ALCOHOL IN THE MANUFACTURE OF PRESSED SAMPLES FOR X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

© Alexander S. Segrenev*, Marina E. Prots

Institute of Geology and Nature Management, FEB RAS, 1, Relochny per., Blagoveshensk, 675000, Russia;

*e-mail: a-chemist@mail.ru

Received February 14, 2024. Revised March 12, 2024. Accepted May 22, 2024.

The reliability of the results of X-ray fluorescence analysis (XRF), which is widely used in determination of the elemental composition of various materials, largely depends on the quality of sample preparation. When producing pressed tablets for X-ray fluorescence analysis of trace elements, a binder is often used in a powder form, which requires significant time for thorough homogenization. We present the results of applying a polyvinyl alcohol solution as a binder in the manufacture of pressed samples without using a substrate in determination of microelements by XRF. The parameters for obtaining a durable tablet with a homogeneous composition that matches the condition of minimum impact on the intensity of the analytical lines of the elements being determined are presented. It is shown that the optimal sample weight for the proposed method of producing pressed tablets is 7 g with the addition of polyvinyl alcohol in a ratio of 7:1, the optimal drying time for the tablet after pressing is 1 hour. The calculated variation coefficients of the analytical signal ($<2\%$) indicate the homogeneity of the produced tablets. The maximum values of

standard deviations of pressed tablets for the selected ranges of elements are much less than acceptable, which confirms the validity of the proposed method of sample preparation. It is also shown that during long-term storage and repeated measurements, pressed tablets with the polyvinyl alcohol solution retain their original structure and intensity of analytical lines of elements. The accuracy of measurements in the subsequent determination of rock-forming elements is consistent with their certified contents. The results obtained can be used to reduce the time spent on getting a representative pressed sample when using polyvinyl alcohol, determining elements without additional support (coating films), microelement and silicate analyzes from one sample.

Keywords: polyvinyl alcohol; X-ray fluorescence analysis; trace element analysis; sample preparation.

Введение

В отличие от атомно-абсорбционного, масс-спектрального и атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой методов метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) позволяет определять с приемлемой точностью качественный и количественный элементный состав образца без перевода его в раствор с минерализацией матрицы [1 – 8]. Как и при любом способе количественного анализа, в случае РФА от качества пробоподготовки зависят конечный результат и основные метрологические характеристики (повторяемость, воспроизводимость, правильность, точность), позволяющие оценить достоверность полученных данных.

Основные способы пробоподготовки для РФА — сплавление образца с флюсом в виде стеклянного диска и прессование порошковой пробы в виде таблетки. При сплавлении устраняется влияние крупности зерен и гетерогенности материала на интенсивность флуоресцентного излучения. Кроме того, за счет разбавления пробы флюсом ослабляется влияние матричных эффектов, что обеспечивает более высокую точность определения макроэлементов, но вместе с тем повышает пределы обнаружения микроэлементов. Поэтому способ сплавления в основном используют при силикатном анализе. При определении микроэлементного состава предпочтение отдают способу прессования, который, в отличие от сплавления, имеет наименьшее число операций, большое преимущество в отношении временных затрат и исключает возможные потери некоторых элементов [9 – 11]. Процесс прессования не требует использования дорогостоящего оборудования, необходимого при сплавлении.

Существуют различные варианты изготовления прессованных образцов. Подготовка образцов без связующей добавки сводится к размолу и прессованию, что дает возможность значительно сократить временные затраты по сравнению с прессованием образцов со связующими добавками. Однако прессованные таблетки, изготовленные без связующей добавки, в процессе анализа подвержены расслаиванию и шелушению. Под влиянием вакуумирования и рентгеновского излучения из них выделяется воздух, что суще-

ственно изменяет поверхностную структуру образца, увеличивает длительность формирования требуемого давления для вакуума и может привести к загрязнению спектрометра. Многократные измерения таких образцов также невозможны вследствие образования шероховатостей и трещин на их поверхности. Для улучшения механической прочности прессованных таблеток применяют дополнительные средства (специальные пленки, покрытия, кольца и др.).

Низкие скрепляющие свойства, которыми характеризуются некоторые типы порошковых образцов, затрудняют процесс прессования и получения ровной и гладкой поверхности таблетки. Использование связующих добавок позволяет подготовить в виде механически стабильной таблетки практически любой порошкообразный исследуемый материал [11]. Вещества, применяемые как связующие добавки для прессования, должны соответствовать следующим требованиям: а) иметь определенную пластичность для прочного связывания частиц образца и уменьшения пористости под действием давления и связанного с ним нагрева; б) не вызывать коррозию пресса и не затруднять работу оборудования; в) содержание определяемых элементов в связующем веществе должно быть незначительным или отсутствовать вовсе, чтобы не оказывать влияния на результаты РФА; г) с точки зрения поглощения в составе связующего вещества, по возможности, должны быть органические соединения, состоящие только из элементов с порядковым номером < 9 ; д) связующее вещество не должно реагировать с анализируемым материалом [11].

Зачастую при изготовлении прессованных таблеток используют такие связующие вещества, как полистирол, целлюлоза, борная кислота, воск [10, 12 – 18]. Эти вещества при изготовлении прессованных таблеток добавляют в виде порошков, что обуславливает необходимость тщательной гомогенизации для обеспечения равномерного распределения связующего вещества в материале образца. При отсутствии специального оборудования этап гомогенизации становится трудоемким, требующим значительных временных затрат. Кроме того, использование некото-

рых порошковых связующих (в зависимости от соотношения проба — связующее вещество) может приводить к существенному уменьшению предела обнаружения элементов за счет понижения интенсивности аналитических линий из-за разбавления материала пробы. Эту проблему решают, используя связующее вещество в виде раствора. Может применяться также поливиниловый спирт (ПВС) в качестве связующего раствора при прессовании пробы на подложке из борной кислоты [19, 20].

Цель работы — оценка использования раствора ПВС в качестве связующей добавки при изготовлении прессованных образцов без использования подложки при определении микроэлементов методом РФА.

Материалы, методика, оборудование

Определение микроэлементов проводили с помощью волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра XRF-1800 (Япония). Прибор оснащен рентгеновской трубкой с Rh-анодом (максимальная мощность — 4 кВт, сила тока — до 140 мА) и укомплектован набором кристалл-анализаторов (LiF (200), PET, Ge, TAP, LiF (220), SX-88, SX-98, SX-76, SX-410), сцинтилляционным и проточно-пропорциональным детекторами. Спектрометр позволял обнаруживать и определять элементы от бериллия до урана в твердых, сыпучих и жидких образцах. Измерения выполняли в вакууме.

Анализировали образцы горных пород различного состава (магматические, осадочные и метаморфические). Пробы дробили и истирали до размера частиц <75 мкм при помощи комплекта дробильно-истирательного оборудования Pulverisette (Германия). Для обеспечения хорошего сцепления материала пробы при формировании таблетки и минимизации воздействия на интенсивность аналитических линий определяемых элементов концентрацию ПВС подбирали опытным путем. Для этого из ПВС готовили растворы на бидистиллированной воде (0,5 – 6,5 % масс., шаг — 1,0 % масс.) (ГОСТ 10779–78). Приготовленные растворы добавляли в две серии навесок от 3 до 10 г, перемешивали агатовым пестиком и прессовали на полуавтоматическом гидравлическом прессе Herzog НТР 40 (Германия) при давлении 15 т.

Обсуждение результатов

Изготовление прессованных таблеток. В результате экспериментов установили оптимальное соотношение связующего вещества и материала пробы при определении микроэлементов для всех исследуемых типов горных пород. Получили, что пробу массой в 7 г необходимо смешивать с 1 мл 2,5 %-го раствора ПВС.

Перед прессованием с использованием порошковых связующих веществ или на подложке из борной кислоты пробы необходимо хорошо просушить, так как влажность может (в некоторой степени) влиять на результаты анализа. Кроме того, влажность затрудняет анализ в режиме вакуума. Даже незначительное количество влаги в пробе может привести к неудовлетворительному качеству подготовки и нарушению стабильности прессованной таблетки.

При изготовлении таблеток на основе ПВС оценили два варианта: 1) прессование после предварительного просушивания подготовленной пробы при 105 °С; 2) просушивание уже спрессованной таблетки при той же температуре. Предварительное просушивание пробы с ПВС перед прессованием показало неудовлетворительный результат: таблетки получались хрупкими и расслаивались, иногда и вовсе не формировались. Второй вариант, напротив, показал хороший результат при формировании таблетки, его выбрали как основной. Установили, что оптимальное время просушивания таблетки после прессования — 1 ч. В зависимости от типа горной породы толщина прессованных таблеток составляла 2,5 – 3,5 мм.

Определение параметров РФА. Считается, что при РФА толщина образцов не имеет значения, если она превышает глубину выхода исследуемого флуоресцентного излучения [11].

Использовали образцы разного состава. Для каждого образца брали по три параллели навесок от 1 до 7 г. ПВС добавляли в соотношении 7:1, что составляло 0,142, 0,286, 0,428, 0,571, 0,714, 0,857 и 1 мл соответственно. В случае малых навесок пробы (1 и 2 г) добавляли борную кислоту. В качестве «бесконечно» толстой таблетки использовали навеску в 14 г и 2 мл ПВС.

В табл. 1 приведены определяемые элементы и условия измерения интенсивности аналитических линий (для V K α использовали кристалл-анализатор LiF (220), в остальных случаях — LiF (200)).

По полученным данным для каждой навески рассчитывали значение обобщенного индекса интенсивности ($i_{\text{ин}}$) — отношение суммы интенсивностей измеренных элементов ($\sum I_i$) конкретной навески к сумме интенсивностей этих элементов для навески 14 г ($\sum I_{14}$):

$$i_{\text{ин}} = \sum I_i / \sum I_{14}. \quad (1)$$

На рис. 1 представлено изменение индекса интенсивности с увеличением массы навески. Видно, что значительный рост индекса наблюдается в диапазоне 1 – 4 г, далее его рост замедляется и выходит на «плато». Это свидетельствует о том, что при используемом способе пробоподго-

товки для выбранного набора элементов индекс интенсивности составляет 100 %. Таким образом, для предлагаемого способа изготовления прессованных таблеток оптимальна навеска 7 г.

Влияние ПВС на интенсивность аналитического сигнала и однородность структуры прессованных таблеток. Во время прессования не всегда с первого раза удается добиться нужной структуры, тогда появляется необходимость в перепрессовании. Для оценки влияния добавленного количества ПВС при перепрессовании на интенсивность аналитического сигнала определяемых элементов использовали 30 проб образцов и государственных стандартных образцов (ГСО) с разным содержанием элементов, из которых изготавливали таблетки в трехкратной повторности. После измерения интенсивности аналитического сигнала таблетку перетирали и заново прессовали, добавляя новую порцию раствора ПВС. Эту стадию перепрессования и измерение интенсивности аналитического сигнала с одной и той же таблеткой проводили четыре раза, доводя общий объем ПВС до 5 мл. В зависимости от определяемого элемента и его содержания относительное среднеквадратическое отклонение (СКО) интенсивности варьировалось от 0,36 до 2,76 % отн.

Незначительное влияние ПВС на интенсивность аналитических линий определяемых элементов позволяет повторное прессование в случае неудовлетворительного состояния таблетки при ее приготовлении. Отметим, что при использовании подложки перепрессование таблетки невозможно.

Для проверки однородности структуры полученных таблеток с каждого образца отбирали по три параллельных пробы, и из каждой пробы прессовали по две таблетки. Интенсивность аналитических линий измеряли для каждой таблетки по три раза с каждой из сторон в разное время и в разные дни. Рассчитанные коэффициенты вариации аналитического сигнала не превышали 2 %, что говорит об однородности изготавливаемых таблеток.

Оценка погрешности и правильности пробоподготовки. По предложенному способу пробоподготовки приготовили следующие стандартные образцы (СО): СГ-3 (щелочной агпаитовый гранит), СИ-2 (доломитизированный известняк), СИ-3 (полевошпатсодержащий доломит), СТ-2а (трапп). СКД-1 (кварцевый диорит), СГД-2а (эссекситовое габбро), ДВБ (андезибазальт двупироксеновый), ДВГ (гранит грейзенизированный), ДВА (гиалоандезит роговообманковый), ДВД (дацит роговообманковый), ДВТ (трахириолит биотитовый), ДВР (риодацит альбитизированный). СЧС (черный сланец), ССЛ-1 (метаморфический сланец), ГБПг-1 (гранат-биотитовый пла-

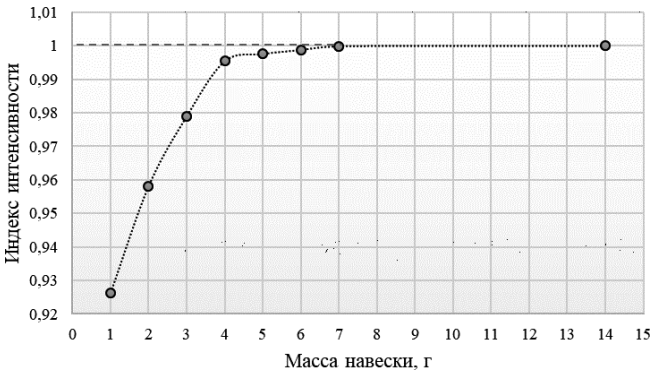


Рис. 1. Зависимость индекса интенсивности от массы навески

Fig. 1. Dependence of the intensity index on the sample weight

гиогнейс), ГПОС-101 (алевролит полевошпат-кварцевый). Коррекцию матричных эффектов выполняли с помощью программного обеспечения PCXRF-E для спектрометра XRF-1800.

Воспроизводимость измерений интенсивности аналитического сигнала изготовленных образцов оценивали на пробах СО и пробах горных пород с известным составом. Из этих проб в двукратной повторности приготовили таблетки с ПВС, интенсивность аналитических линий определяемых элементов измеряли по пять раз. Рас-

Таблица 1. Определяемые элементы и аналитические условия измерения интенсивности

Table 1. Determined elements and analytical conditions for measuring the intensity

Аналитическая линия	Напряжение, кВ/ток, мА	2θ, град.	Детектор	Экспозиция, с
Sc Kα	50/40	97,700	SC	80
V Kα	50/30	123,242	FPC	60
Cr Kα	40/50	69,360	SC	50
Co Kα	50/20	52,800	SC	50
Ni Kα	50/20	48,670	SC	50
Cu Kα	50/35	45,030	SC	40
Zn Kα	50/35	41,800	SC	40
Ga Kα	50/35	38,920	SC	60
Rb Kα	35/50	26,620	SC	40
Sr Kα	35/50	25,150	SC	40
Y Kα	50/35	23,800	SC	40
Zr Kα	50/35	22,550	SC	40
Nb Kα	50/40	21,350	SC	50
Ba Lα	40/60	87,170	SC	60
Pb Lβ	50/40	28,260	SC	60
Th Lα	50/40	27,452	SC	100
U Lα	50/45	26,126	SC	80
Ce Lβ	50/50	71,640	SC	80

Таблица 2. Воспроизводимость пробоподготовки и измерения интенсивности**Table 2.** Reproducibility of the sample preparation and intensity measurements

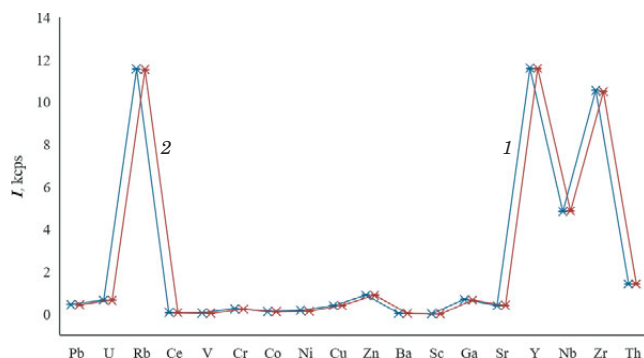
Элемент	Диапазон содержаний, г/т	max. S_r , % отн.	$S_{д,г}$, % отн.
Pb	2 – 90	4,6	30
U	0,45 – 17	5,5	16
Sr	6 – 480	2,5	29
Rb	11 – 1500	2,8	18
Ce	17 – 163	6,4	30
V	2,5 – 315	6,7	21
Cr	13 – 213	7,5	11
Co	1 – 52	5,9	30
Ni	4 – 126	8,2	23
Cu	4 – 180	6,1	30
Zn	10 – 150	6,9	25
Ba	50 – 1520	7,9	21
Sc	1 – 41	8,5	30
Ga	5 – 40	5,0	18
Y	5 – 130	5,9	30
Nb	4 – 60	6,1	27
Zr	26 – 470	3,8	18
Th	1 – 38	2,9	18

считанные максимальные относительные СКО (max. S_r) в измеряемых диапазонах и допустимые относительные СКО ($S_{д,г}$) (ОСТ 41-08-212-04), соответствующие максимальному содержанию элементов в диапазоне, приведены в табл. 2 (значения max. S_r включают СКО пробоподготовки и измерения интенсивности аналитического сигнала).

Видно, что максимальные значения среднеквадратичных отклонений прессованных таблеток для выбранных диапазонов элементов намного меньше допустимых. Это свидетельствует о правомерности предлагаемого способа подготовки пробы с использованием ПВС.

Для оценки правильности результатов измерения применяли СО горных пород: СГ-4 (гранит субщелочной), СЛг-1 (черный сланец), СГХМ-1 (отложения рыхлые карбонатно-силикатные), ССн-1 (сыннырит). Рассчитанное относительное СКО, характеризующее правильность анализа в зависимости от элемента и его содержания в СО, варьировалось от 0,27 до 8,76 % отн. и не превышало допустимое $S_{д,г}$.

В табл. 3 приведены результаты измерения содержания элементов и их аттестованные значения в СО. Видно, что результаты РФА хорошо согласуются с аттестованными данными.

**Рис. 2.** Интенсивности аналитических линий элементов ГСО трахириолита биотитового в 2021 (1) и 2023 гг. (2)**Fig. 2.** Intensities of the analytical lines of elements of the biotite trachyrhyolite state standard reference sample in 2021 (1) and 2023 (2)

Предел обнаружения ($C_{по}$) рассчитывали по 3 σ -критерию по СО с низким содержанием элементов:

$$C_{по} = (3\sigma_{фj}/I_j)C_{аттj}, \quad (2)$$

где $\sigma_{фj}$ — стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость измерения интенсивности фона рядом с аналитической линией; I_j — среднее значение интенсивности аналитической линии j -го элемента по нескольким (не менее 10) параллельным измерениям; $C_{аттj}$ — аттестованное значение содержания j -го элемента по данным свидетельства на СО.

Пределы обнаружения составили, г/т: Pb, Ga, Y, Nb, Cr, Zn — 2,0; U, Th, Co — 0,6; Sr, Zr, Cu, Sc — 3,0; Rb, V — 5,0; Ni — 1,0; Ce — 7,0; Ba — 17,0.

Оценка стабильности прессованных таблеток во времени. Стабильность во времени прессованных с ПВС таблеток проверяли на СО, приготовленных по аналогичной схеме. Периодически в течение двух лет в прессованных СО измеряли интенсивность аналитических линий выбранных элементов и сопоставляли с аналогичными показателями свежеприготовленных прессованных таблеток. Относительное стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость интенсивности аналитических линий элементов, не превышало 5 % отн.

Интенсивности аналитических линий элементов в пробах, приготовленных в 2021 и 2023 гг., представлены на рис. 2. Выявили, что при длительном хранении и многократных замерах прессованные таблетки с ПВС сохраняют свою первоначальную структуру и значения интенсивности аналитических линий элементов.

Пригодность использования таблетки с ПВС для последующего определения пороодообразующих элементов. Таблетки с ПВС после микроэлементного анализа использовали для сили-

Таблица 3. Результаты измерения содержания элементов, г/т, и их аттестованные значения в СО
Table 3. Results of measuring the content of elements, g/ton, and their certified values in standard samples

Эле- мент	СГ-4		СЛг-1		СГХМ-1		ССн-1	
	$C_{\text{атт}}$	$C_{\text{РФА}}$	$C_{\text{атт}}$	$C_{\text{РФА}}$	$C_{\text{атт}}$	$C_{\text{РФА}}$	$C_{\text{атт}}$	$C_{\text{РФА}}$
Pb	44 ± 5	48,1	14,9 ± 2,8	14,3	16 ± 3	15,2	1,6 ± 0,4*	<ПО
U	6,8 ± 0,9	7,5	1,65 ± 0,23	1,84	—	3,2	0,07 ± 0,02*	<ПО
S _r	34 ± 7	37,1	142 ± 15	146,3	300 ± 40	267,9	564 ± 56	571
Rb	194 ± 8	194,9	112 ± 11	114,3	90 ± 10	90,4	776 ± 99	765
Ga	26 ± 4	26,1	18 ± 3	17,8	12 ± 2	13,3	22 ± 2	20
Y	77,2 ± 8,0	82,2	26 ± 4	24,4	23 ± 7	22,4	1,2 ± 0,2	<ПО
Nb	27 ± 3	29,8	12 ± 2	11,2	12 ± 2	12,5	0,3 ± 0,1*	<ПО
Zr	710 ± 50	684,6	176 ± 16	175	140 ± 20	152,6	4,0 ± 1,1*	3,3
Th	20 ± 3	18,8	7,1 ± 1,1	7,6	—	10,1	0,31 ± 0,05	<ПО
V	5,8 ± 0,7	6,0	122 ± 15	109	90 ± 10	82,4	12 ± 2	11
Cr	29,4 ± 3,4	30,1	116 ± 8	117,4	66 ± 7	71,9	7,9 ± 1,2	8,1
Co	0,9 ± 0,2	1,1	20 ± 3	21,5	14 ± 2	14,9	1,5 ± 0,3	1,6
Ni	6,5 ± 1,0	7,3	50 ± 7	48,8	33 ± 6	35,6	2,5 ± 0,5	2,7
Cu	10,4 ± 1,1	11,1	39 ± 7	40	48 ± 5	48,2	3,2 ± 0,5	3,4
Zn	145 ± 6	139,7	97 ± 13	95,6	50 ± 10	55,2	13 ± 2	12
Ba	123 ± 16	120,6	376 ± 46	410,7	470 ± 70	512,5	2090 ± 150	1988
Sc	1,9 ± 0,4	<ПО	20 ± 3	22,1	9 ± 2	10,1	0,46 ± 0,17*	<ПО
Ce	177 ± 27	194,00	53 ± 8	60	—	59,6	12,3 ± 1,4	11,9

Пр и м е ч а н и е: «—» — данные отсутствуют, ПО — предел обнаружения, * — ориентировочные значения.

Таблица 4. Определяемые элементы и аналитические условия проведения силикатного анализа
Table 4. Determined elements and analytical conditions for the silicate analysis

Аналитическая линия	Напряжение, кВ/ток, мА	Кристалл	2θ, град.	Детектор	Экспозиция, с
Si Kα	30/30	PET	108,880	FPC	40
Ti Kα	40/60	LiF	86,140	SC	40
Al Kα	30/30	PET	144,620	FPC	40
Fe Kα	30/30	LiF	57,520	SC	40
Mn Kα	40/60	LiF	62,970	SC	40
Ca Kα	30/30	LiF	113,090	FPC	40
Na Kα	30/30	TAP	55,100	FPC	40
Mg Kα	40/60	TAP	45,170	FPC	40
K Kα	30/30	LiF	136,690	FPC	40
P Kα	40/60	Ge	141,030	FPC	40

катного анализа. Определяли значение потерь при прокаливании (ППП) в выборке более 100 прессованных проб горных пород различного состава с известным показателем PPP. Для этого прессованные таблетки размалывали и брали по три параллельных навески. PPP определяли при 950 °С в течение 2 ч. Получили, что ПВС в объеме 1 мл на 7 г пробы увеличивает PPP. По разности значений PPP рассчитывали поправочный коэффициент, составивший в среднем 0,3 %. Правильность определения PPP с учетом рассчитанного коэффициента проверяли на СО

горных пород (СГ-4, СКД-1, СГД-2а, ДВГ, СИ-2). В зависимости от состава образца относительное СКО результатов PPP в среднем составило 0,03 – 8,32 % отн.
Для силикатного анализа отбирали навеску 1 г, смешивали ее с 9 г смеси тетрабората и метабората лития (LiТ 66 %: LiМ 34 %) + 0,5 % LiBr и перетирали до гомогенного состояния. Сплавление проводили в золотоплатиновых тиглях (ГОСТ 6563) в двухпозиционной системе xFuse2 (Австралия) при 1050 °С. В полученных стеклянных дисках измеряли интенсивность аналитиче-

Таблица 5. Результаты определения содержания компонентов силикатного анализа, % масс., и их аттестованные значения в СО

Table 5. Results of determining the content of components of the silicate analysis, wt.%, and their certified values in standard samples

Компонент	СГ-4		СКД-1		СГД-2а		ДВГ		СИ-2	
	$C_{\text{атт}}$	$C_{\text{РФА}}$	$C_{\text{атт}}$	$C_{\text{РФА}}$	$C_{\text{атт}}$	$C_{\text{РФА}}$	$C_{\text{атт}}$	$C_{\text{РФА}}$	$C_{\text{атт}}$	$C_{\text{РФА}}$
SiO ₂	73,80 ± 0,60	73,94	60,45 ± 0,25	60,23	46,63 ± 0,18	46,57	70,8 ± 0,1	70,79	12,35 ± 0,09	12,39
TiO ₂	0,25 ± 0,01	0,243	0,86 ± 0,05	0,867	1,72 ± 0,05	1,727	0,012 ± 0,03	0,015	0,090 ± 0,010	0,100
Al ₂ O ₃	12,60 ± 0,30	12,72	16,56 ± 0,31	16,41	14,93 ± 0,16	14,81	15,3 ± 0,1	15,28	1,87 ± 0,07	1,83
Fe ₂ O ₃	3,06 ± 0,03	3,04	5,55 ± 0,12	5,56	11,33 ± 0,12	11,24	2,00 ± 0,03	2,03	2,48 ± 0,08	2,47
CaO	0,44 ± 0,02	0,45	4,84 ± 0,20	4,83	10,68 ± 0,14	10,49	0,76 ± 0,05	0,79	38,5 ± 0,4	38,53
MgO	0,079 ± 0,014	0,090	3,05 ± 0,12	2,96	6,81 ± 0,09	6,88	0,07 ± 0,01	0,08	6,04 ± 0,16	5,99
MnO	0,052 ± 0,003	0,051	0,086 ± 0,005	0,088	0,167 ± 0,008	0,168	0,080 ± 0,003	0,083	0,280 ± 0,020	0,271
K ₂ O	5,08 ± 0,07	5,1	2,98 ± 0,11	3,00	3,09 ± 0,11	3,19	3,32 ± 0,06	3,29	0,49 ± 0,01	0,49
Na ₂ O	4,13 ± 0,14	4,25	3,57 ± 0,15	3,48	2,72 ± 0,07	2,75	3,81 ± 0,06	3,75	0,48 ± 0,05	0,44
P ₂ O ₅	0,039 ± 0,005	0,041	0,17 ± 0,01	0,179	1,03 ± 0,02	1,035	0,055 ± 0,005	0,059	0,027 ± 0,003	0,025
ППП	0,24 ± 0,03	0,26**	1,59 ± 0,07	1,53**	0,77*	0,68	1,7 ± 0,1	1,74**	37,46 ± 0,08	37,38**

Примечание: * — ориентировочное значение, ** — значение с учетом поправочного коэффициента.

ских линий основных породообразующих элементов. Условия измерения приведены в табл. 4.

В табл. 5 представлены результаты силикатного анализа СО СГ-4, СКД-1, СГД-2а, ДВГ, СИ-2, приготовленных по предлагаемому способу методом РФА. Видно, что точность определений исследуемых элементов в виде оксидов хорошо согласуется с их аттестованными содержаниями. Это подтверждает пригодность использования таблеток с ПВС для определения породообразующих элементов.

Закключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что применение раствора ПВС в качестве связующего при определении элементов в горных породах не уступает другим распространенным связующим веществам, а по отдельным аспектам превосходит их. Прессованные таблетки получают однородными, остаются стабильными в течение длительного периода времени при многократных измерениях. Применение ПВС сокращает временные затраты на получение представительной прессованной пробы при определении микроэлементов за счет отсутствия необходимости точного соблюдения пропорции пробы и связующего вещества. Кроме того, при наличии достаточного количества материала пробоподготовка с ПВС дает возможность определять элементы без дополнительного обеспечения — пленок-покрытий. Возможно также проведение микроэлементного и силикатного анализов из одной навески. Недостатком использования раствора ПВС можно считать невозможность применения малых навесок без подложки или специальных форм.

Финансирование, благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГиП ДВО РАН (№ 122041800127-8) с использованием оборудования ЦКП «Амурский центр минералого-геохимических исследований».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дроздов А. А., Андреев М. Н., Ратников Д. С., Бычков Е. Д. Определение состава исторических свинцовых стекол в условиях музейного хранения с использованием портативного рентгенофлуоресцентного анализатора / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 6. С. 14 – 19. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-14-19

2. Ревенко А. Г., Шарыкина Д. С. Применение рентгенофлуоресцентного анализа для исследования химического состава чая и кофе / Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 1. С. 6 – 23. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.015

3. Таланова В. Н., Лепендина О. Л., Китаева Д. Х., Буяновская А. Г. Экспресс-метод рентгенофлуоресцентного анализа интеркаляционных соединений на содержание молибдена / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 9. С. 24 – 29. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-9-24-29

4. Дроздов А. А., Андреев М. Н., Ратников Д. С., Евдокимов П. В. Определение состава стекол, производившихся на лавинских заводах методами рентгенофлуоресцентного анализа и оптической спектроскопии / Журнал аналитической химии. 2021. Т. 76. № 11. С. 977 – 988. DOI: 10.31857/S0044450221110050

5. Дудик С. Л., Калинин Б. Д., Руднев А. В., Сергеев Ю. И. Анализ сталей и сплавов на рентгеновских спектрометрах серии «СПЕКТРОСКАН МАКС» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 1. С. 19 – 26.

6. Чупарина Е. В., Мартынов А. М. Применение неdestructивного РФА для определения элементного состава лекарственных растений / Журнал аналитической химии. 2011. Т. 66. № 4. С. 399 – 405.

7. Ревенко А. Г. Применение рентгенофлуоресцентного анализа в биологии и медицине / Аналитика и контроль. 2020. Т. 24. № 4. С. 236 – 276. DOI: 10.15826/analitika.2020.24.4.005

8. **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*. 2018. Vol. 150. P. 59 – 66. DOI: 10.1016/j.sab.2018.10.009
9. **Борходоев В. Я., Пеневский С. Д., Соцкая О. Т.** Подготовка легированных стекланных литий-боратных дисков для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород на плавильной установке VULCAN 4 / *Аналитика и контроль*. 2013. Т. 17. № 2. С. 141 – 147.
10. **Кузьмина Т. Г., Тронева М. А., Кононкова Н. Н., Ромашова Т. В.** О погрешности пробоподготовки при прессовании излучателей для рентгенофлуоресцентного анализа / *Журнал аналитической химии*. 2017. Т. 72. № 3. С. 218 – 225.
11. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях. — М.: Металлургия, 1985. — 256 с.
12. **Кузьмина Т. Г., Тронева М. А., Ромашова Т. В.** Роль петрогенных элементов в возбуждении рентгеновской флуоресценции фтора / *Журнал аналитической химии*. 2020. Т. 75. № 7. С. 636 – 641. DOI: 10.31857/S0044450220070130
13. **Титаренко А. В., Цветянский А. Л., Еритенко А. Н.** Изготовление реперных образцов для рентгенофлуоресцентного анализа / *Аналитика и контроль*. 2008. Т. 12. № 1 – 2. С. 42 – 45.
14. **Жданов П. А., Серегина И. Ф., Большов М. А. и др.** Определение форм нахождения элементов в образцах шлака и шлама ванадиевого производства / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81. № 9. С. 19 – 27.
15. **Чупарина Е. В., Гуничева Т. Н., Белоголова Г. А., Матяшенко Г. В.** Применение рентгенофлуоресцентного анализа для изучения распределений химических элементов в разных частях растений (на примере Топинамбура) / *Аналитика и контроль*. 2005. Т. 9. № 4. С. 405 – 409.
16. **Айсуева Т. С., Финкельштейн А. Л., Белозерова О. Ю., Скорникова С. А.** Рентгенофлуоресцентное определение платины, рения, палладия в катализаторах на основе оксида алюминия / *Аналитика и контроль*. 2014. Т. 18. № 4. С. 411 – 417.
17. **Orlić J., Gržetić I., Ilijević K.** Effect of sample preparation procedure on standardless wavelength dispersive X-ray fluorescence analysis of plant samples / *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*. 2021. Vol. 184. DOI: 10.1016/j.sab.2021.106258
18. **Борходоев В. Я.** О миграции серы при рентгенофлуоресцентном анализе горных пород / *Журнал аналитической химии*. 2018. Т. 73. № 7. С. 483 – 486. DOI: 10.7868/S0044450218070010
19. **Гордиенко П. С., Ярусова С. Б., Сушков Ю. В. и др.** Элементный, химический и фазовый состав материала на основе силикатов кальция, полученного из техногенных отходов / *Перспективные материалы*. 2011. № 11. С. 144 – 149.
20. **Ефремова Н. В., Соболева И. О., Денисова Т. Б.** Выбор способа пробоподготовки при разработке методики анализа низкоуглеродистого феррохрома рентгенофлуоресцентным методом на ОАО «Мечел» / *Аналитика и контроль*. 2002. Т. 6. № 4. С. 445 – 448.
- dustr. Lab. Mater. Diagn. 2020. Vol. 86. N 9. P. 24 – 29 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-9-24-29
4. **Drozdov A. A., Andreev M. N., Ratnikov D. S., Evdokimov P. V.** Determination of the composition of glasses produced at Lavinsky factories using X-ray fluorescence analysis and optical spectroscopy / *Journal of Analytical Chemistry*. 2021. Vol. 76. N 11. P. 977 – 988 [in Russian]. DOI: 10.31857/S0044450221110050
5. **Dudik S. L., Kalinin B. D., Rudnev A. V., Sergeev Yu. I.** Analysis of steels and alloys using X-ray spectrometers of the “SPECTROSCAN MAX” series / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2014. Vol. 80. N 1. P. 19 – 26 [in Russian].
6. **Chuparina E. V., Martynov A. M.** Application of non-destructive XRF to determine the elemental composition of medicinal plants / *Journal of Analytical Chemistry*. 2011. Vol. 66. N 4. P. 399 – 405 [in Russian].
7. **Revenko A. G.** Application of X-ray fluorescence analysis in biology and medicine / *Analytics and control*. 2020. Vol. 24. N 4. P. 236 – 276 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2020.24.4.005
8. **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*. 2018. Vol. 150. P. 59 – 66. DOI: 10.1016/j.sab.2018.10.009
9. **Borkhodoev V. Ya., Penevsky S. D., Sotskaya O. T.** Preparation of doped glass lithium-borate disks for X-ray fluorescence analysis of rocks on the VULCAN 4 melting plant / *Analit. Kontrol'.* 2013. Vol. 17. N 2. P. 141 – 147 [in Russian].
10. **Kuzmina T. G., Troneva M. A., Kononkova N. N., Romashova T. V.** On the error of sample preparation when pressing emitters for X-ray fluorescence analysis / *Zh. Anal. Khimii*. 2017. Vol. 72. N 3. P. 218 – 225 [in Russian].
11. X-ray fluorescence analysis. Application in factory laboratories. — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 256 p. [in Russian].
12. **Kuzmina T. G., Troneva M. A., Romashova T. V.** The role of petrogenic elements in the excitation of X-ray fluorescence of fluorine / *Zh. Anal. Khimii*. 2020. Vol. 75. N 7. P. 636 – 641 [in Russian]. DOI: 10.31857/S0044450220070130
13. **Titarenko A. V., Tsvetyansky A. L., Eritenko A. N.** Production of reference samples for X-ray fluorescence analysis / *Analit. Kontrol'.* 2008. Vol. 12. N 1 – 2. P. 42 – 45 [in Russian].
14. **Zhdanov P. A., Seragina I. F., Bolshov M. A., et al.** Determination of the forms of occurrence of elements in samples of slag and sludge from vanadium production / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2015. Vol. 81. N 9. P. 19 – 27 [in Russian].
15. **Chuparina E. V., Gunicheva T. N., Belogolova G. A., Matyashenko G. V.** Application of X-ray fluorescence analysis to study the distribution of chemical elements in different parts of plants (using the example of Jerusalem artichoke) / *Analit. Kontrol'.* 2005. Vol. 9. N 4. P. 405 – 409 [in Russian].
16. **Aisueva T. S., Finkelshtein A. L., Belozeroва O. Yu., Skornikova S. A.** X-ray fluorescence determination of platinum, rhenium, palladium in catalysts based on aluminum oxide / *Analit. Kontrol'.* 2014. Vol. 18. N 4. P. 411 – 417 [in Russian].
17. **Orlić J., Gržetić I., Ilijević K.** Effect of sample preparation procedure on standardless wavelength dispersive X-ray fluorescence analysis of plant samples / *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*. 2021. Vol. 184. DOI: 10.1016/j.sab.2021.106258
18. **Borkhodoev V. Ya.** On the migration of sulfur during X-ray fluorescence analysis of rocks / *Zh. Anal. Khimii*. 2018. Vol. 73. N 7. P. 483 – 486 [in Russian]. DOI: 10.7868/S0044450218070010
19. **Gordienko P. S., Yarusova S. B., Sushkov Yu. V., et al.** Elemental, chemical and phase composition of a material based on calcium silicates obtained from technogenic waste / *Persp. Mater.* 2011. N 11. P. 144 – 149 [in Russian].
20. **Efremova N. V., Soboлева I. O., Denisova T. B.** Selection of sample preparation method when developing a method for analyzing low-carbon ferrochrome using the X-ray fluorescence method at Mechel OJSC / *Analit. Kontrol'.* 2002. Vol. 6. N 4. P. 445 – 448 [in Russian].

REFERENCES

1. **Drozdov A. A., Andreev M. N., Ratnikov D. S., Bychkov E. D.** Determination of the composition of historical lead glass under museum storage conditions using a portable X-ray fluorescence analyzer / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2021. Vol. 87. N 6. P. 14 – 19 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-14-19
2. **Revenko A. G., Sharykina D. S.** Application of X-ray fluorescence analysis to study the chemical composition of tea and coffee / *Analytics and control*. 2019. Vol. 23. N 1. P. 6 – 23 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.015
3. **Talanova V. N., Lependina O. L., Kitaeva D. Kh., Buyanovskaya A. G.** Express method for X-ray fluorescence analysis of intercalation compounds for molybdenum content / *In-*