

Выявление причин расходимости результатов количественного рентгенофазового анализа

Миронова Ю. С.[✉], Калашников А. О.[✉]

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, j.s.mironova27@gmail.com, a.kalashnikov@ksc.ru

Аннотация. Разработан метод сравнения исходных дифрактограмм для определения внутриприборной и межприборной неопределённости и количественной оценки влияния приборного фактора на точность рентгенофазового анализа. Метод сравнения дифрактограмм был применен к трем образцам апатит-нефелиновых руд, снятых дважды на двух дифрактометрах – Rigaku Miniflex II и PowDix 600. Было показано, что расхождение внутри одного прибора сопоставимо с расхождением между приборами; и что внутриприборное расхождение для PowDix в среднем в ~ 3 раза меньше, чем для Rigaku.

Ключевые слова: Хибинский массив, апатит-нефелиновые руды, рентгенофазовый анализ.

Identification of the causes of discrepancies in the results of quantitative X-ray phase analysis

Mironova J. S.[✉], Kalashnikov A. O.[✉]

Geological Institute of Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, j.s.mironova27@gmail.com, a.kalashnikov@ksc.ru

Abstract. A method has been developed for comparing initial diffraction patterns to determine intra-instrument uncertainty and quantify the influence of the instrumental factor on the accuracy of X-ray phase analysis. The diffraction pattern comparison method was applied to three samples of apatite-nepheline ores, taken twice on two diffractometers - Rigaku Miniflex II and PowDix 600. It was shown that the discrepancy within one device is comparable to the discrepancy between devices; and that the intra-device discrepancy for PowDix is on average ~ 3 times smaller than for Rigaku.

Key words: Khibiny alkaline massif, apatite-nepheline ores, XRD.

Введение

Рентгеноструктурный анализ (РФА) как достаточно простой и дешевый метод определения фазового состава широко используется для идентификации и количественного определения минералов в науках о Земле. Повышение точности количественного анализа минералов по-прежнему остается актуальной темой. На сегодняшний день предложено несколько количественных рентгеновских методов, основанных на разных математических преобразованиях. Преимуществом классического метода Ритвельда (Rietveld, 2014) является его широкая применимость. Однако трудно гарантировать надежные количественные результаты из-за отсутствия системы оценки результатов, если не добавляются дополнительные стандартные материалы. Хотя в последние годы предложен ряд решений проблемы перекрывания пиков и преимущественной ориентации зерен, остаются множество ограничений и трудностей для количественного определения фаз с использованием этого метода. Поэтому выбор способов повышения точности метода должен осуществляться индивидуально в каждом конкретном случае (Xiao et al., 2023). Один из вариантов преодоления указанных проблем приведен в работе (Ozhogina et al., 2017) и состоит в проведении экспериментов с искусственными образцами, аналогичными природным образцам конкретного геологического объекта, и на этой основе подбор параметров съемки и эталонных PDF-карточек для интерпретации дифрактограмм. Стоит отметить, что этот подход весьма продуктивен, но требует довольно трудоемкой процедуры по отбору чистых минералов, характерных для данного геологического объекта, и формирования искусственных образцов. Острая необходимость определения надежности реализации метода и источника ошибок стимулирует исследователей к поиску альтернативных вариантов.

Помимо внутренних проблем метода Ритвельда, на точность и сходимость результатов могут оказывать большое влияние другие причины, такие, как пробоподготовка образцов, условия съем-

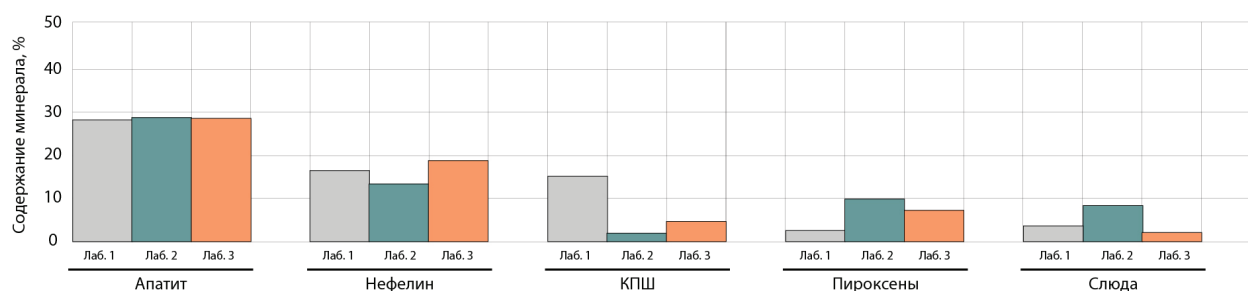


Рис. 1. Содержания минералов в образце апатит-нефелиновой руды, полученные в трёх разных лабораториях.

Fig. 1. Mineral content of apatite-nepheline ore samples obtained in three different laboratories.

ки, приборный фактор, набор эталонных дифрактограмм и так далее. Для примера приведем результаты анализов одной пробы апатит-нефелиновых руд, выполненных в трёх разных лабораториях (рис. 1).

Как видно, содержания главных породообразующих минералов – апатита и нефелина – определено довольно близко во всех лабораториях. Но содержания КППШ и пироксенов отличаются более чем на порядок, что является неудовлетворительным результатом. Для того, чтобы выявить причины столь большой расхожимости, мы запланировали эксперимент, позволяющий оценить влияние каждого из перечисленного выше фактора. Первым шагом стало определение влияния на точность определения приборного фактора, т. е., по сути, сравнительная оценка качества и воспроизводимости дифрактограмм на разных приборах. Об этом шаге и пойдет речь в статье.

Материалы и методы

Рентгенофазовый анализ проводился на двух настольных дифрактометрах: Rigaku Miniflex II и PowDix 600. Параметры съемки на Rigaku Miniflex II: 30 кВ/10 мА с использованием Cu K α -излучения [$\lambda(K\alpha_1) = 1.78897 \text{ \AA}$ и $\lambda(K\alpha_2) = 1.79285 \text{ \AA}$]. Параметры съемки на PowDix 600: 30 кВ/10 мА с использованием Cu K α -излучения [$\lambda(K\alpha_1) = 1.5406 \text{ \AA}$ и $\lambda(K\alpha_2) = 1.5444 \text{ \AA}$]. Сопоставление значения интенсивностей двух дифрактограмм по углам θ проводили с помощью программы MS Access.

В качестве материала для сравнения дифрактограмм были взяты три образца апатит-нефелиновых руд хибинских месторождений под условными номерами 70, 71 и 72. Каждый образец снимался по два раза на каждом приборе. Итого было получено 12 экспериментальных дифрактограмм, названных по правилу [(номер образца)_(название прибора)_(номер съемки)] (табл. 1).

Методика сравнения

Для сравнения качества и воспроизводимости результатов съемок на двух дифрактометрах, был разработан следующий метод сравнения исходных дифрактограмм.

Одни и те же образцы снимаются по два раза на каждом из сравниваемых приборов. Далее, для приведения двух дифрактограмм к одному масштабу производится нормирование значений интенсивностей каждой дифрактограммы на единицу для всех углов θ :

$$I_{\theta, \text{норм}} = \frac{I_{\theta} - I_{\min}}{I_{\max} - I_{\min}}$$

где I_{θ} – интенсивность для угла θ , $I_{\min}$ и $I_{\max}$ – минимальное и максимальное значения интенсивностей I , соответственно.

Затем формируется реляционная база данных, в которой таблицы дифрактограмм объединяются по параметру θ . Далее из этой базы данных извлекаются таблицы, в которой интенсивности дифрактограмм попарно сопоставляются по углам θ .

Затем по этим таблицам находится разница между нормированными значениями интенсивностей:

$$\Delta_{\theta} = I_{\theta, \text{норм}}^{\text{Дифр.1}} - I_{\theta, \text{норм}}^{\text{Дифр.2}}$$

и находятся стандартные отклонения между сравниваемыми дифрактограммами по формуле:

$$\sigma_{\Delta} = \sqrt{\frac{\sum_{\theta} (\Delta_{\theta} - \Delta_{\text{ср}})^2}{n}} * 100$$

где n – количество сравниваемых значений Δ_{θ} . Поскольку значения I уже нормированы на 1, то, умножив их на 100, мы получим проценты. Физический смысл параметра σ_{Δ} – это «средний разброс» интенсивностей в сравниваемых образцах, выраженный для удобства в процентах.

Результаты и обсуждение

Мы применили разработанный метод сравнения дифрактограмм к трем образцам апатит-нефелиновых руд, снятых дважды на каждом из двух дифрактометров (см. раздел «Материалы и методы»). Полученные экспериментальные дифрактограммы показаны на рисунке 2. Из рисунка видно, что пики имеют схожее положение и набор соотношения интенсивностей. Общая интенсивность пиков на дифрактограммах, полученной от PowDix меньше, что связано с прохождением пучка через более узкую щель соллера при съемке.

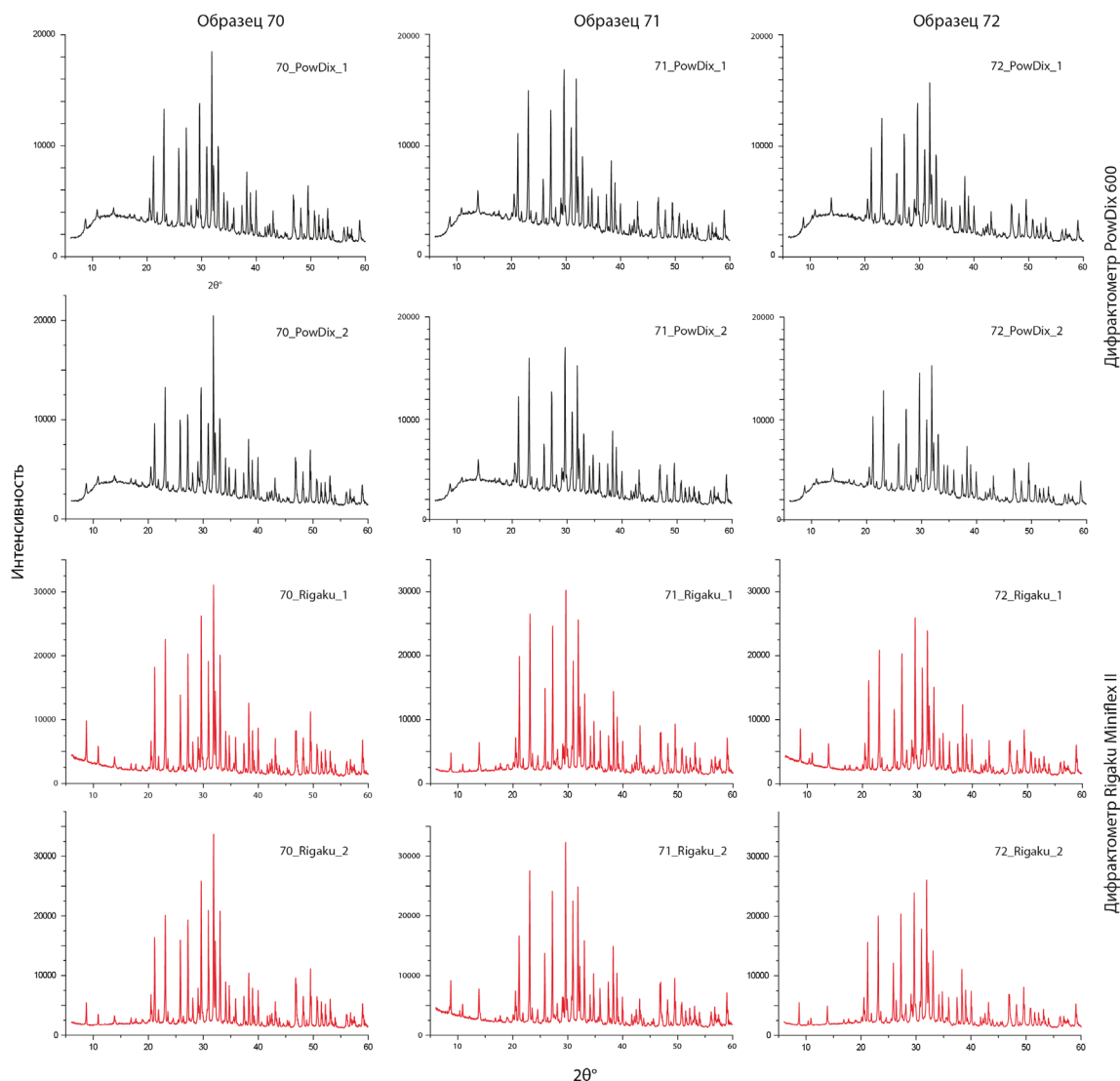


Рис. 2. Дифрактограммы трех образцов апатит-нефелиновой руды, снятые на дифрактометрах Rigaku Miniflex II и PowDix 600.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of three samples of apatite-nepheline ore, taken on Rigaku Miniflex II and PowDix 600 diffractometers.

Мы выполнили расчет по описанной методике для трех образцов апатит-нефелиновых руд для двух дифрактометров (см. раздел «Методы»). Пары сравнения и значения σ_{Δ} приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение внутриприборного и межприборного расхождения σ_{Δ} исходных дифрактограмм для трех образцов апатит-нефелиновой руды и двух дифрактометров

Table. 1. Comparison of intra- and inter-instrument discrepancies σ_{Δ} of the raw diffraction patterns for three samples of apatite-nepheline ore and two diffractometers

	70_rigaku_1	71_rigaku_1	72_rigaku_1	70_powdix_1	71_powdix_1	72_powdix_1	70_rigaku_2	71_rigaku_2	72_rigaku_2	70_powdix_2	71_powdix_2	72_powdix_2
70_rigaku_1				7.8			2.4					
71_rigaku_1					4.8			2.3				
72_rigaku_1						5.7			4.7			
70_powdix_1	7.8									1.2		
71_powdix_1		4.8									0.9	
72_powdix_1			5.7									1.0

Примечание. Дифрактограммы названы по правилу: [(номер образца)_(название прибора)_(номер съемки)].

Сопоставление полученных значений σ_{Δ} для пар «внутри» одного прибора и между приборами представлены на рисунке 3.

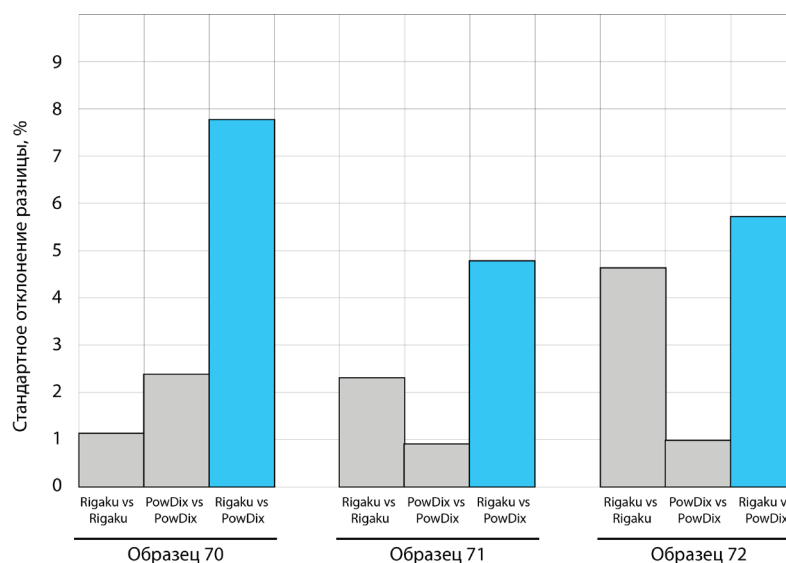


Рис. 3. Стандартные отклонения σ_{Δ} для разницы сравниваемых образцов 70, 71 и 72.

Fig. 3. Standard deviations σ_{Δ} for the difference between compared samples 70, 71 and 72.

В образце 70 наименьшее расхождение для Rigaku (~ 1 %), расхождение между приборами наиболее высокое из трех изученных образцов. Для образцов 71 и 72 внутриприборное расхождение для PowDix менее 1 %, а внутриприборное расхождение для Rigaku сопоставимо с межприборным расхождением: 4.7% и 5.8 %, соответственно. В двух из трех образцов внутриприборное расхождение для PowDix значительно меньше (в 3–5 раз), чем для Rigaku.

Выводы

- Разработан метод сравнения исходных дифрактограмм для определения внутриприбор-ной неопределённости и количественной оценки влияния приборного фактора на точ-ность рентгенофазового анализа.
- Максимальное расхождение внутри одного прибора в двух случаях сопоставимо с расхо-ждением между приборами.
- Максимальное расхождение между приборами 7.8 %. Максимальное расхождение внутри прибора 4.7 %
- Внутриприборное расхождение для PowDix в среднем в ~ 3 раза меньше, чем для Rigaku
- Необходимо продолжать эксперимент для создания более представительной выборки сравнения результатов.

Благодарности

Работа выполнена в рамках темы НИР FMEZ-2022-0003.

Литература

1. Ozhogina, E. G., Lebedeva, M. I., & Gorbatova, E. A. Interlaboratory comparison tests in mineralogical works // Reference Materials. 2017. V. 13(2). P. 37–47. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2017-13-2-37-47>.
2. Rietveld H. M. The Rietveld method. In Physica Scripta. V. 89, Issue 9. Institute of Physics Publishing, 2014. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/89/9/098002>.
3. Xiao, J., Song, Y., & Li, Y. Comparison of Quantitative X-ray Diffraction Mineral Analysis Methods. Minerals, 2023. V. 13(4). <https://doi.org/10.3390/min13040566>.