



ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЛАСТОВЫХ ВОД НА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ СПЕКТРОМЕТРЕ

Д. О. Артамонов, П. А. Иванов, О. В. Орлова

Рассматриваются варианты реализации метода фундаментальных параметров при определении химического состава высокоминерализованных (3–600 г/дм³) пластовых вод методом рентгенофлуоресцентного анализа. Предложенные подходы позволяют учитывать влияние кислорода, входящего в состав проб воды, и эффективно проводить матричную коррекцию, что обеспечивает правильность анализа. Один из алгоритмов реализован в аттестованной методике анализа пластовых вод, которая успешно применялась при исследовании подземных вод, полученных при бурении параметрических скважин в Восточной Сибири. Предложенная методика обладает рядом преимуществ по сравнению с классическими химическими методами и пригодна для экспрессного анализа в полевых условиях.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, метод фундаментальных параметров, пластовые воды, параметрические скважины, экспресс-метод, анализ в полевых условиях.

APPLICATION OF THE FUNDAMENTAL PARAMETERS METHOD FOR THE FORMATION WATER CHEMICAL COMPOSITION DETERMINATION ON X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETER

D. O. Artamonov, P. A. Ivanov, O. V. Orlova

Ways of fundamental parameters method implementation are discussed relatively to determining the highly mineralized (3–600 g/dm³) formation water chemical composition by XRF analysis. The proposed approach enables to take into account the influence of oxygen in water samples and realize effectively matrix correction, that ensures accuracy of the analysis. One of the algorithms was implemented in a certified technique of formation water analysis, which was used successfully in research of underground water produced from parametric wells drilled in Eastern Siberia. The proposed method has several advantages over classical chemical methods and can be successfully used for the field express analysis.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, the method of fundamental parameters, formation water, parametric wells, express method, field analysis.

При геологическом изучении труднодоступных территорий от отбора пробы пластовых вод до ее поступления в лабораторию и получения достоверной информации проходит значительное время (иногда один-два месяца). Это требует специальной консервации проб, особых условий хранения и транспортировки, так как сразу же после отбора в пробе начинают проходить интенсивные процессы выпадения осадка. Наиболее целесообразным и методологически правильным является анализ таких проб непосредственно после отбора. Современный парк портативного аналитического оборудования позволяет проводить экспрессные исследования элементного состава природных объектов в полевых условиях, как, например, оборудование для рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), которое с успехом применяется при изучении элементного состава горных пород, нефтепродуктов, солей и рассолов в полевых условиях.

Метод РФА для определения химического состава природных вод был выбран по ряду преимуществ:

- экспрессность как в лабораторных, так и полевых условиях;
- широкий диапазон одновременно определяемых элементов;
- недеструктивность;
- малый объем пробы, необходимый для анализа;
- отсутствие необходимости разбавления пробы воды;
- простота предварительной подготовки пробы.

Объект и метод исследования

Описываемая методика разрабатывалась для экспрессного анализа пластовых вод (минерализация 3–600 г/дм³), включающего определение содержания натрия, магния, серы, хлора, калия, кальция, марганца, железа, брома, стронция на приборе ARL Optim'X.

Предварительно для уточнения требуемого диапазона измеряемых концентраций элементов были систематизированы результаты анализов пластовых вод и рассолов, полученных классическими методами (атомно-абсорбционным, титриметрическим, гравиметрическим) в лаборатории инструментальных методов анализа Центра ана-



литических исследований ФГУП «СНИИГГиМС», и опубликованные данные [5, 8, 9]. Выбранные диапазоны концентраций определяемых элементов с учетом пределов обнаружения прибора представлены в табл. 1.

Таблица 1

Диапазон измерений массовой концентрации компонента

Компонент	Диапазон измерений, г/дм ³
Na	1–100
Mg	0,5–20
SO ₄ ²⁻	0,05–5
Cl	1–300
K	0,3–30
Ca	0,5–100
Mn	0,01–0,25
Fe	0,01–1
Br	0,1–10
Sr	0,1–10

Метод РФА – одна из разновидностей рентгеноспектрального. Он основан на измерении интенсивности рентгеновского флуоресцентного (характеристического) излучения определяемых элементов при экспонировании проб, в данном случае – жидких образцов воды.

Концентрацию компонентов определяют с помощью предварительно построенных градуировочных характеристик (ГХ), представляющих собой экспериментальные зависимости интенсивности характеристического излучения элементов от их концентрации. Взаимное влияние элементов и матричные эффекты учитываются методом фундаментальных параметров (МФП), который успешно применяется при анализе горных пород [4], но для пластовых вод используется впервые.

Метод фундаментальных параметров

МФП обладает рядом преимуществ перед другими методиками рентгенофлуоресцентного анализа:

1. Возможность определения количественного содержания при практически любом соотношении исследуемых элементов. Во-первых, это важно для анализа пластовых вод и рассолов разного состава и разной минерализации, а во-вторых, значительно упрощает переход от анализа высокоминерализованных вод к анализу водных или кислотных вытяжек солей (любого типа), минеральных, сточных вод и технологических растворов.

2. Отсутствие необходимости в использовании стандартных образцов состава, имитирующих матрицу исследуемого объекта, что особенно актуально при анализе высокоминерализованных вод, для которых не существует государственных стандартных образцов (ГСО).

В представленной методике МФП использовался в следующем варианте: градуировочные характеристики строились по чистым веществам с применением поправочных коэффициентов к измеренным интенсивностям аналитических линий.

Использованный при создании методики рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL Optim'X не позволяет проводить анализ элементов легче фтора; в данном случае это кислород воды, составляющий матричную основу рассолов и поглощающий излучение рентгеновской трубки и характеристическое излучение других элементов пробы. Данное влияние весьма существенно, и для корректности анализа его необходимо учитывать. Встроенный в программное обеспечение спектрометра МФП (алгоритм COLA) не дает возможности напрямую рассчитывать влияние неанализируемых элементов, поэтому разработанный нами вариант МФП был реализован в виде отдельного программного модуля с собственной базой данных градуировок и анализируемых проб. Модуль позволяет определять поглощение рентгеновского излучения кислородом, итерационно рассчитывая его содержание при вычислении концентраций (в мас. %) более тяжелых элементов пробы:

- в первом приближении рассчитываются концентрации определяемых по ГХ элементов;
- вычисляется концентрация воды (и, соответственно, кислорода) в пробе как разница между 100 % и суммой концентраций определяемых элементов;
- вводится поправка на поглощение кислородом (и другими элементами пробы) рентгеновского излучения;
- по скорректированным интенсивностям характеристического излучения элементов с помощью ГХ вновь определяются уточненные концентрации элементов;
- процесс повторяется с п. 2 до достижения необходимой сходимости концентраций либо заканчивается спустя заданное число итераций.

В процессе создания программного модуля были исследованы три модели реализации МФП по принципу «от простого к сложному».

Первая модель

Данная модель наиболее проста и учитывает только ослабление характеристического излучения элементов анализируемой пробы в приближении монохроматического излучения рентгеновской трубки. Содержание определяемого элемента C_i в пробе и интенсивность I_i его аналитической линии связаны выражением

$$I_i = k_i \frac{C_i}{\sum_j C_j \mu_{ji}},$$

где k_i – константа для каждого определяемого элемента i , равная тангенсу угла наклона его ГХ; μ_{ji} – массовый коэффициент поглощения излучения аналитической линии i -го элемента j -м элементом исследуемой пробы [3].

Несмотря на простоту модели, не учитывающей многих физических эффектов, она показала принципиальную правильность предложенной ре-



ализации рентгенофлуоресцентного анализа (использование МФП) и возможность коррекции матричных эффектов.

Вторая модель

Данный алгоритм – прямое развитие первого с усложнением физической модели: рассматривается возбуждение рентгеновской флуоресценции не монохроматическим излучением, а «полноценным» спектром – суммой тормозного и характеристического излучения анода трубки.

Градуировочные характеристики (ГХ) имеют следующий вид:

$$I_i = a_i + k_i C_i,$$

где I_i – скорость счета, измеренная на аналитической линии i -го элемента; a_i и k_i – числовые коэффициенты для ГХ i -го элемента, определяемые в процессе градуирования, C_i – концентрация i -го элемента.

Содержание определяемого элемента C_i в пробе и интенсивность I_i его аналитической линии связаны выражением [6, 10]

$$I_i = k_i c_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{qi}} \frac{I_0(\lambda) \sigma_{\lambda i} d\lambda}{\sigma_{\lambda} / \sin \varphi + \sigma_i / \sin \psi},$$

где $I_0(\lambda)$ – спектральное распределение излучения рентгеновской трубки, φ, ψ – углы падения первичного и отбора вторичного излучений соответственно; σ_{λ} – сечение поглощения первичного излучения исследуемой пробой ($\sigma_{\lambda} = \sum_j c_j \sigma_{j\lambda}$); μ_i – сечение поглощения излучения аналитической линии исследуемой пробой ($\sigma_i = \sum_j c_j \sigma_{ji}$); $\sigma_{j\lambda}$ – сечения поглощения излучения аналитической линии и первичного излучения j -м элементом исследуемой пробы, k_i – константа для каждого определяемого элемента i , равная тангенсу угла наклона его ГХ.

Здесь под сечением поглощения понимается полное сечение фотоэффекта, которое в нерелятивистском борновском приближении выражается формулой [6]

$$\sigma_{\text{фэ}} = \left(\frac{32}{e^7} \right)^{1/2} \alpha^4 Z^5 \sigma,$$

где $\varepsilon = E_{\lambda} / m_e c^2$ – приведенная энергия фотона; $\alpha = 1/137$ – постоянная тонкой структуры, Z – заряд ядра атома, на котором происходит рассеяние фотона; $\sigma = 6,65 \cdot 10^{-25} \text{ см}^2$ – Томсоновское сечение упругого рассеяния фотонов на электронах.

Суммирование выполняют по всем элементам пробы, включая кислород воды. Интегрирование ведется от коротковолновой границы непрерывного спектра λ_0 до края поглощения i -го элемента λ_{qi} . Спектральное распределение $I(\lambda)$ тормозного излучения рентгеновской трубки определяется как сумма спектра тормозного излучения и характеристического излучения материала анода [4, 10].

Третья модель

Данный алгоритм практически полностью повторяет вторую модель, но вместо теоретических сечений фотоэффекта используются эмпирические массовые коэффициенты поглощения, учитывающие наличие краев поглощения. Содержание определяемого элемента C_i в пробе и интенсивность I_i его аналитической линии связаны выражением [10]:

$$I_i = k_i c_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{qi}} \frac{I_0(\lambda) \mu_{\lambda i} d\lambda}{\mu_{\lambda} / \sin \varphi + \mu_i / \sin \psi},$$

где $\mu_{\lambda} = \sum_j c_j \mu_{j\lambda}$ – массовый коэффициент поглощения первичного излучения исследуемой пробой; $\mu_i = \sum_j c_j \mu_{ji}$ – массовый коэффициент поглощения излучения аналитической линии исследуемой пробой; $\mu_{ji}, \mu_{j\lambda}$ – массовые коэффициенты поглощения излучения аналитической линии и первичного излучения j -м элементом исследуемой пробы; остальные обозначения аналогичны приведенным в формуле второй модели.

Предварительно было исследовано влияние различных спектров рентгеновской трубки на правильность результатов анализа: оценивалась сумма квадратов отклонений измеренных стандартных образцов от градуировочной кривой для каждого анализируемого элемента. Для проверки использовались теоретический спектр тормозного излучения рентгеновской трубки (с поправками на поглощение в аноде и выпускном окне рентгеновской трубки) [4], сумма теоретических спектров тормозного и характеристического излучения анода рентгеновской трубки [4], экспериментально измеренный спектр тефлона, не имеющего характеристических линий в исследуемом диапазоне длин волн (до $12 \cdot 10^{-4}$ мкм), полуэмпирический спектр, полученный при пересчете спектра тефлона [7] (рис. 1, а, б, в, г соответственно). Спектры получены (рассчитаны) для напряжения на трубке 25 кВ.

Принципиальных преимуществ для правильности анализа в данной реализации МФП не имеет ни один из вариантов спектров, все различия в калибровочных кривых находятся в пределах погрешности анализа и объясняются несовершенством предложенной физической модели метода, которая не дает возможности полностью учесть все матричные эффекты. В итоге выбран наиболее универсальный вариант, представленный на рис. 1, б, как учитывающий и тормозное, и характеристическое излучение трубки и позволяющий рассчитывать спектр для любой геометрии спектрометра и напряжения на трубке.

Методика анализа пластовых вод

Представленная методика анализа прошла аттестацию в экспертной организации ФГУП «ВИМС» по результатам метрологической экспертизы [10].

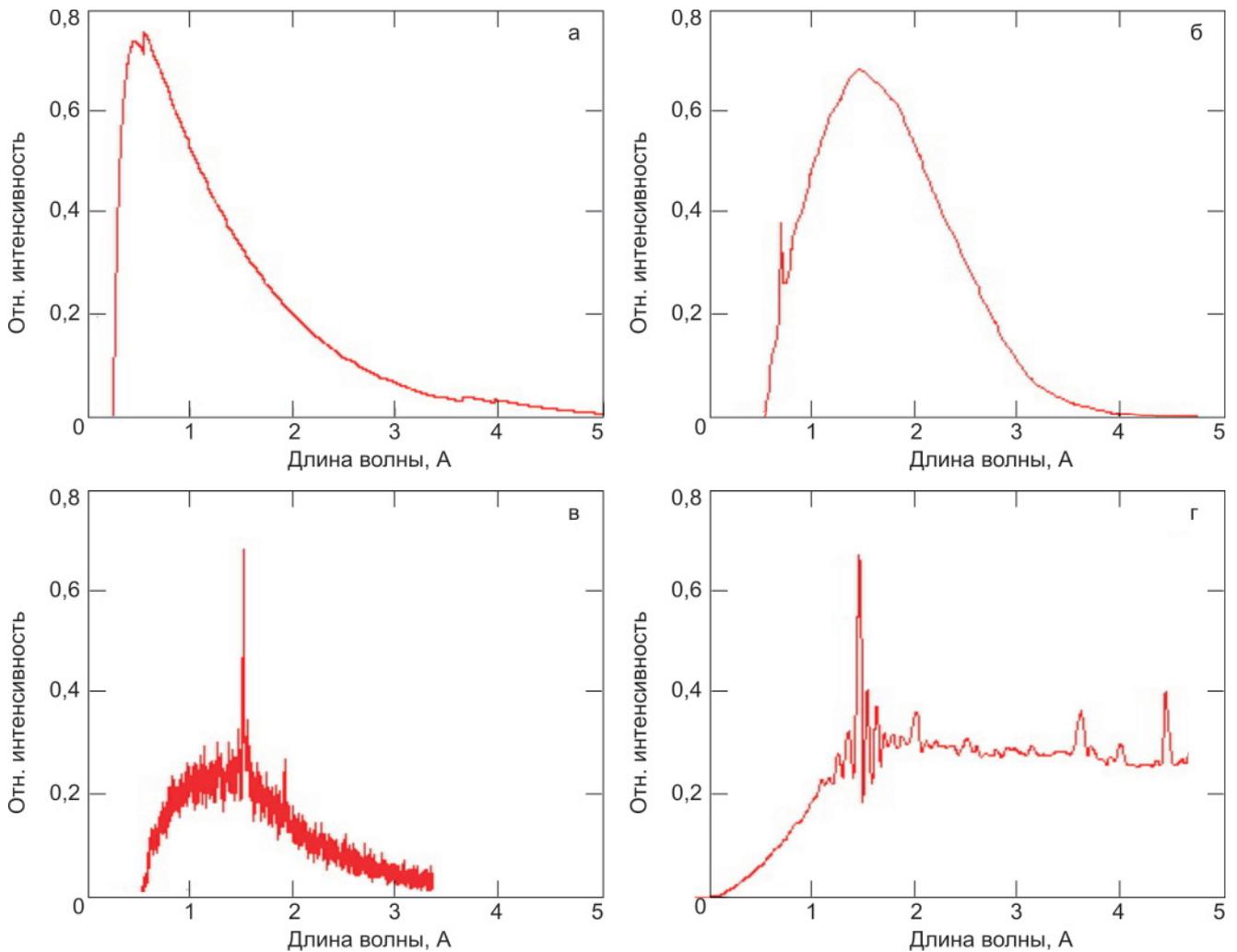


Рис. 1. Различные варианты спектров рентгеновской трубки с напряжением 25 кВ, нормированные на интегральную интенсивность в диапазоне $(0-12) \cdot 10^{-4}$ мкм: а – теоретическое тормозное излучение, б – теоретическая сумма тормозного и характеристического излучения, в – экспериментальный спектр тефлона, г – полуэмпирический спектр, пересчитанный из спектра тефлона

Пробоподготовка и анализ

По каждому исследуемому объекту анализируются две пробы – неконсервированная и подкисленная азотной кислотой (для определения металлов в соответствии с ГОСТ Р 51592–2000).

Пробоподготовка заключается в фильтровании пробы и предварительном измерении плотности. Значение плотности пробы ρ используется в расчетах при применении МФП для пересчета массовых процентов в концентрации: $C(\text{г/дм}^3) = [\rho(\text{г/дм}^3)C(\%)]/10$.

Для анализа необходима проба объемом 10 см^3 : это минимальный объем, при котором анализ проходит в условиях насыщенного слоя (одно из основных условий применимости МФП), т. е. интенсивность характеристического излучения элемента зависит только от его концентрации и не зависит от объема пробы (рис. 2).

Проба измеряется непосредственно в специальной кювете, дно которой представляет собой туго натянутую рентгенопрозрачную пленку из полипропилена толщиной 4 мкм. Применение более дешевой пленки из майлара в данном случае

нецелесообразно, так как она сильно поглощает излучение легких элементов (от Na до Ca). Так, например, для натрия интенсивность излучения, прошедшего через полипропиленовую пленку, в 5 раз больше, чем через майларовую.

Для каждой пробы проводятся два параллельных определения. Необходимость этого обусловлена тем, что излучение легких элементов (натрия, магния) сильно поглощается пробой и толщина излучающего слоя для них мала. Два параллельных определения с усреднением результатов позволяют минимизировать влияние неоднородности пленки, уровня ее натяжения, образования пузырьков газа на пленке в процессе анализа.

Полное время анализа 80 мин (две пробы в двух параллелях), в полевых условиях непосредственно после отбора – 40 мин (одна проба в двух параллелях), так как определение содержания всех элементов возможно из одной пробы без консервации. Время анализа зависит от мощности рентгеновской трубки и может варьироваться для приборов различных типов. Например, при использовании приборов начального уровня

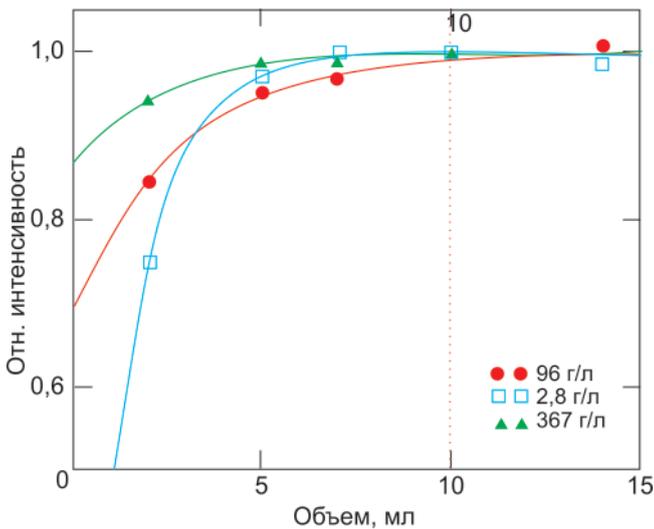


Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности от объема пробы для проб различной минерализации

с более распространенной 200 Вт трубкой (в ARL Optim'X мощность трубки 50 Вт) время анализа составит 10 мин при аналогичных пределах обнаружения и точности.

Метрологические характеристики методики

Для оценки показателей качества методики анализа были проведены метрологические эксперименты на пробах пластовой воды венд-кембрийских отложений следующих параметрических скважин Восточной Сибири:

- Кугасская 364 – Билирская свита (2198–2208 м) – три пробы, Олекминский горизонт (1315–1321 м) – три пробы, Юряхский горизонт (2258–2268 м) – пять проб; минерализация 180–363 г/дм³;
- Нижнеимбакская 219 – Абакунский горизонт (3302–3312 м) – шесть проб, Тетерская свита (3978–3990 м) – три пробы; минерализация 200–270 г/дм³;
- Чайкинская 279 – Осинский горизонт (1046–1061 м) – две пробы, Преображенский горизонт

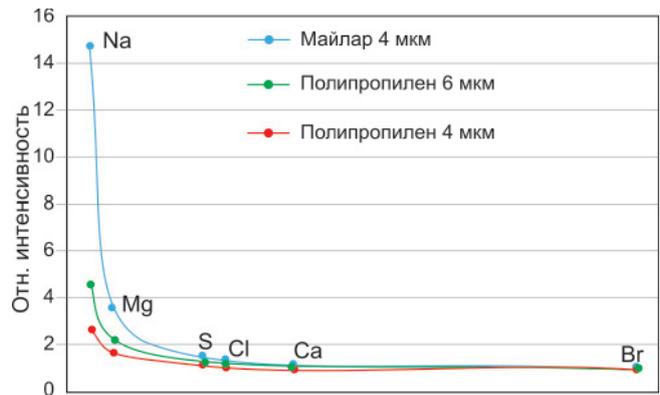


Рис. 3. Зависимость ослабления интенсивности (по отношению к интенсивности пробы без пленки) характеристических линий элементов пробы от порядкового номера элемента в таблице Менделеева для различных пленок

(1370–1383 м) – четыре пробы; минерализация 95–270 г/дм³;

- Среднекочемская 251 – Христофоровский горизонт (2270–2278 м) – пять проб с минерализацией 200–310 г/дм³.

Для расчета метрологических характеристик был выбран метод разбавления с введением добавок. Суммарно за время эксперимента проведено более 300 анализов (на каждый элемент не менее 10 определений в двух параллелях). Полученные метрологические показатели методики в сравнении с соответствующими показателями классических методов анализа, применяющихся в нашей лаборатории для анализа пластовых вод, приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, для большинства элементов показатели точности метода РФА сравнимы с соответствующими показателями классических методов анализа, лишь при определении высоких концентраций брома точность выше, а трудозатраты меньше.

При работах по изучению состава пластовых вод параметрических скважин в Восточной

Таблица 2

Диапазон измерений массовой концентрации определяемого компонента, значения показателей точности методики

Компонент	Диапазон измерений, г/дм ³	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P = 0,95), ±δ	
		РФА	классического метода анализа
Na	1–10	24	10
	10–100	16	
Mg	0,5–2	24	5
	2–20	14	
SO ₄ ²⁻	0,05–0,5	42	30–18
	0,5–5	28	
Cl	1–300	12	9
K	0,3–30	12	7
Ca	0,5–100	12	5
Mn	0,01–0,05	23	20
	0,05–0,25	12	
Fe	0,01–0,1	23	20
	0,1–1	14	
Br	0,1–10	12	20
Sr	0,1–10	12	10



Сибири и Республике Саха (Якутия) в рамках Государственного контракта № 4Ф-09 от 03.11.2009 г. аналитические работы велись параллельно обоими методами. Межметодное сравнение полученных данных показывает их хорошую сходимость и применимость представленной методики для анализа подобных объектов [1, 2].

Выводы

Предложены несколько моделей реализации МФП при анализе природной воды на рентгенофлуоресцентном спектрометре. Экспериментальная проверка при анализе коллекции пластовых вод параметрических скважин Восточной Сибири показала эффективность предложенных моделей. Данные подходы применимы к анализу тяжелых элементов в любых легких матрицах – природной воде, технологических растворах, солях и т. п.

Для реализации непосредственно в методике анализа пластовых вод выбрана наиболее универсальная модель МФП, использующая фундаментальную зависимость коэффициентов ослабления рентгеновского излучения от длины волны, учитывающая поглощение как первичного спектра рентгеновской трубки, так и вторичного характеристического излучения исследуемой пробы и позволяющая проводить расчеты для различной геометрии спектрометра и спектров рентгеновских трубок.

Полученные в ходе аттестации методики метрологические характеристики позволяют утверждать, что предложенная методика анализа является особенно перспективной для определения содержания тяжелых элементов (хлора, калия, кальция, марганца, железа, брома, стронция) и для предварительного определения содержания легких элементов (натрия, магния, серы), которое можно в дальнейшем уточнить другими методами.

Такие преимущества, как экспрессность, простота выполнения, ненужность химических реактивов для анализа, позволяют рекомендовать методику для использования в полевых условиях с помощью портативных рентгенофлуоресцентных спектрометров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Артамонов, Д. О.** Методика выполнения измерений концентрации элементов в природной воде методом рентгенофлуоресцентного анализа [Текст] / Д. О. Артамонов, О. В. Орлова, О. В. Шиганова // Матер. Междунар науч.-практ. конф. «Питьевые подземные воды. Изучение, использование и информационные технологии». – М. : ВСЕГИНГЕО, 2011. – С. 296–304.
2. **Артамонов, Д. О.** Определение химического состава высокоминерализованных пластовых вод методом рентгенофлуоресцентного анализа [Текст] / Д. О. Артамонов, П. А. Иванов, О. В. Орлова // Тез. VII Всерос. конф. по рентгеноспектральному анализу. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2011. – С. 115.
3. **Блохин, М. А.** Рентгеноспектральный справочник [Текст] / М. А. Блохин, И. Г. Швейцер. – М. : Наука, 1982. – 376 с.
4. **Борходоев, В. Я.** Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров [Текст] / В. Я. Борходоев. – Магадан : СВКНИИ ДВО РАН, 1999. – 279 с.
5. **Вожов, В. И.** Подземные воды и гидроминеральное сырье Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции [Текст] / В. И. Вожов. – Новосибирск : СНИИГГиМС, 2006. – 209 с.
6. **Группен, К.** Детекторы элементарных частиц. Справочное издание / Пер. с англ. [Текст] / К. Группен. – Новосибирск : Сибирский хронограф, 1999. – 408 с.
7. **Осколок, К. В.** Полуэмпирический способ определения спектра испускания рентгеновской трубки рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией [Текст] / К. В. Осколок, О. В. Моногарова // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Химия. – 2006. – Т. 47, № 6. – С. 409.
8. **Резников, А. А.** Методы анализа природных вод [Текст] / А. А. Резников, Е. П. Муликовская, И. Ю. Соколов. – М. : Недра, 1970. – 488 с.
9. **Руководство** по химическому анализу поверхностных вод суши [Текст] / Под ред. А. Д. Семенова. – Л. : Гидрометеоиздат, 1977. – 542 с.
10. **СТО ИГ-30-2011.** Методика выполнения измерений концентрации элементов в природной воде методом рентгенофлуоресцентного анализа : Св-во № 174/2011-01.00115-08. – М. : ВИМС, 2011

© Д. О. Артамонов, П. А. Иванов, О. В. Орлова, 2013