

ВИБІР МЕТОДУ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ (РФА) ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ ТВЕРДИХ ГЕОЛОГІЧНИХ ЗРАЗКІВ

В статті розглянуті різні варіанти визначення елементного складу твердих геологічних зразків. Показані їх переваги і недоліки. Позначені основні фактори, що характеризують аналітичні методи. Підкреслено перевагу фізичних методів аналізу, у тому числі РФА.

Ключові слова: рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА), геологічні зразки, елементний склад речовини.

О.В. Полевич, А.В. Чуєнко, В.А. Цымбал. ВЫБОР МЕТОДА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА (РФА) ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ТВЕРДЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ. В статье рассмотрены различные варианты определения элементного состава твердых геологических образцов. Показаны их преимущества и недостатки. Обозначены основные факторы, характеризующие аналитические методы. Подчеркнуто преимущество физических методов анализа, в том числе и РФА.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), геологические образцы, элементный состав веществ.

Отримання інформації про елементний склад твердих (у тому числі геологічних) об'єктів як при пошуку та розвідці, так і при експлуатації та переробці родовищ корисних копалин являє собою велику народногосподарську задачу. Економічний ефект геологоаналітичних робіт сьогодні є одним з вирішальних факторів, що спонукає проводити такі дослідження.

Широке коло задач і, відповідно, необхідність проведення аналізу елементного складу широкого класу об'єктів визначило розвиток та впровадження у практику великої кількості різноманітних методів аналізу. Кожен з методів має як певні переваги перед іншими, так і притаманні даному методу недоліки. Причому, багато які ефективні методи аналізу потребують переводу проби у розчин, наприклад, електрохімічні методи – потенціометрія, диференційна, імпульсна та інверсійна вольтамперметрія; оптичні методи – колориметрія і спектрометрія та ін. Такий метод, як кулонометрія, що є дуже точним методом для вимірювання концентрацій чистих розчинів, непридатний для аналізу складних систем без попереднього розділення. Тим же недоліком володіють і класичні гравіметричні та об'ємні методи.

Емісійний спектральний аналіз придатний для отримання якісного уявлення про систему, але кількісні вимірювання можливі лише при дотриманні сталості основних (матричних) компонентів системи.

Такі ефективні методи, як полум'яні атомно-абсорбційні, володіючи достатньо високою чутливістю, потребують досить тривалої та трудомісткої процедури переналаштування апаратури для аналізу окремих елементів.

В останній час в практиці елементного аналізу все частіше фізичним методам віддають

перевагу перед традиційними хімічними методами. До найбільш широко використовуваних фізичних методів дослідження елементного складу речовини відноситься спектрометричний: атомно-абсорбційний, нейтронно-активаційний, метод атомної флуоресценції, люмінесцентний аналіз, полум'яна фотометрія, рентгенівський абсорбційний аналіз, електронно-зондовий мікроаналіз, рентгенівський флуоресцентний аналіз (РФА). Фізичні методи у порівнянні з традиційними хімічними володіють високою продуктивністю аналізу та можливістю автоматизації процесу аналізу на основі використання ЕОМ. В цьому відношенні найбільш перспективно застосування методу РФА. Він порівняно легко піддається автоматизації і за точністю визначення макрокомпонентів зіставлений з хімічними методами. І хоча за чутливістю та межі виявлення деякі методи декілька перевершують РФА, вони значно поступаються йому в експресності і продуктивності аналізу [1].

Методи аналізу, що здійснюються на твердих зразках, не вимагають складної пробопідготовки, дозволяють експресно отримувати інформацію про склад аналізованого об'єкту. У табл. 1 зведено методи аналізу твердих об'єктів, що засновані на випусканні випромінювання, у табл. 2 – засновані на поглинанні випромінювання. Вибір конкретного методу аналізу визначається конкретною задачею, що стоїть перед дослідниками, однак у всіх випадках при виборі методу та реалізуючої метод апаратури беруть до уваги такі п'ять факторів, що у сукупності характеризують метод:

- сфера застосування методу;
- простота підготовки зразків до аналізу;
- чутливість або межа виявлення;
- відтворюваність;

- правильність отриманих результатів.

При інших рівних умовах, вирішальними факторами при виборі методу є останні три.

Точність аналізу може бути охарактеризована двома аспектами – правильністю, під якою розуміється або відсутність розходження результатів аналізу з істинним вмістом елементів у пробі, або дуже незначна величина такого розходження; та відтворюваністю, що характеризує ступінь розсіювання результатів окремих вимірювань навколо середнього значення.

Чутливість характеризується найменшою концентрацією елементу, яку можна кількісно визначити з помилкою, що допустима у рамках даної аналітичної задачі: поріг чутливості визначається найменшою величиною концентрації, яку ще можна виявити на фоні.

Межа виявлення є метрологічною характеристикою, що вказує, який мінімальний вміст елементу в пробі можна виявити з заданою достовірністю.

Порівняння порогів (меж) виявлення різних елементів інших метрологічних характеристик методів аналізу, що застосовуються в аналітичній практиці, наведено у табл. 3.

Крім того, суттєвим фактором при виборі методу аналізу може виявитися коштовність основного обладнання, яке реалізує метод. У табл. 4 порівнюються коштовнісні характеристики основного обладнання, яке реалізує спектрометричні методи елементного складу (у приблизних цінах 2004 р.).

Нерідко, при виборі аналітичного методу, важливими факторами є експресність та продуктивність аналізу. Ці фактори визначаються місцем та значенням аналізу у загальній технологічній схемі.

Експресністю є час, витрачений на одне визначення.

Продуктивність методу аналізу – число визначень будь-якого елементу одним аналітиком за робочий день.

Фізичні методи аналізу відрізняються майже завжди високою експресністю. Вимога високої експресності або продуктивності аналізу знаходиться у протиріччі з вимогою високої точності результатів аналізу. Тому вибір аналітичної методики робиться на основі компромісу між цими вимогами [2].

Аналіз відомостей про методи елементарного аналізу рідких об'єктів дозволяє зробити висновок, що за такими показниками, як відтворюваність результатів і правильність вимірів рентгенофлуоресцентний метод не має собі рівних. І хоча за чутливістю і межею виявлення деякі методи перевершують РФА, вони значно

поступаються йому в експресності та у коштовнісних показниках [3].

Реєстрація рентгенівського випромінювання в апаратурі рентгеноспектрального аналізу в основному використовуються три типи реєстрації: реєстрація за допомогою кристал-дифракційної схеми розкладання рентгенівського випромінювання в спектр, напівпровідниковий детектор (НПД) та безкристалні методи аналізу, які використовують селективні рентгенівські фільтри та вторинні випромінювачі.

В кристал-дифракційних (КД) спектрометрах для виділення заданої лінії спектра із флуоресцентного випромінювання зразка використовується дифракція випромінювання на кристалі. Розкладання променів у спектр (за кутами відбиття) відбувається у відповідності з рівнянням Вульфа–Брегга

$$2d \sin\Theta = n\lambda, \quad (n=1, 2, 3 \dots)$$

де d – міжплощинна відстань для відбиваючої площини кристала, Å; Θ – кут падіння випромінювання на відбиваючу площину; λ – довжина хвилі, Å; n – порядок відбиття. Змінюючи кут падіння флуоресцентного випромінювання зразка на кристалі (наприклад, шляхом повороту кристала), можна послідовно відобразити й зареєструвати детектором випромінювання усі характеристичні лінії флуоресценції зразка, тобто зняти спектр.

Напівпровідниковий детектор (НПД) застосовується у спектрометрах так званого енергодисперсійного типу. В основі роботи такого спектрометра лежить властивість деяких р-п – переходів, зокрема, Si-Li, Ge-Li розв'язувати по енергіям збуджуючі перехід кванти рентгенівського випромінювання, тобто амплітуда імпульсу на виході пропорційна енергії реєстрованих фотонів. А використовуючи амплітудну дискримінацію імпульсів можна виділити імпульси із заданою амплітудою, тобто роздільно реєструвати інтервали енергій спектру зразка.

Спрощення апаратури для рентгеноспектрального аналізу у порівнянні з КД-спектрометрами та НПД-спектрометрами привело до розробки безкристалних методів аналізу. В цих методах для виділення характеристичної лінії визначуваного елемента використовуються як селективні рентгенівські фільтри і вторинні випромінювачі, так і залежність амплітуди імпульсу на виході детектора від енергії реєстрованого випромінювання.

Безкристалні аналізатори характеризуються, як правило, більш високою світлосилою, ніж традиційні КД-спектрометри. Але разом з цим енергетичне розрішення безкристалних аналізаторів поступається КД-спектрометрам, що призводить до меншої контрастності спект-

Таблиця 1

Аналітичні методи, засновані на випусканні випромінювання

Метод	Вид збудження	Тип випромінювання, що випускається	Системи для диспергування і виміру випромінювання	Характеристика метода	Примітки
Атомна флуоресценція	Характеристичне випромінювання у видимій або УФ областях спектра, що випускається атомами визначуваних елементів	Резонансні лінії, що випускаються збудженими атомами в УФ та видимій областях спектра	Інтенсивність вимірюється фотоелектричним детектором, ось якого розміщується під прямим кутом до збуджуючого пучка	Високовибірковий і чутливий метод. Потребується високоінтенсивне джерело збудження, проба повинна бути в газоподібному стані (наприклад, у полум'ї)	Визначення дуже низьких концентрацій іонів металів 1 мкг у розчині, що переводиться в аерозоль
Люмінесцентний аналіз	УФ випромінювання	Видиме світло, що випускається збудженими молекулами	Інтенсивність вимірюється фотоелектричним детектором, ось якого розміщується під прямим кутом до збуджуючого пучка. Розсіяне світло поглинається фільтром	Чутливий метод. Потребує ретельного проведення холостого досліду і спеціальних реагентів для визначуваних іонів металів	Кількісне визначення окремих груп в органічних сполуках; визначення слідів металів
Атомна полум'яна фотометрія	Високотемпературне полум'я «горючий газ-кисень»	УФ або видиме випромінювання, характеристичне для складових зразка	Характеристичне випромінювання окремих елементів виділяється за допомогою монохроматора. Інтенсивність визначається фотоелектричним детектором	Розчин зразка уводиться у полум'я у вигляді аерозолу. Більшість елементів дає слабке випромінювання	Використовується, головним чином, для визначення лужних та лужно-земельних елементів

Таблиця 2

Аналітичні методи, засновані на поглинанні випромінювання

Метод	Тип випромінювання, що поглинається	Об'єкти, що поглинають випромінювання	Змінення, що викликані поглинанням	Застосування
Рентгенівська абсорбційна спектроскопія	Рентгенівські промені	Атоми, що входять до складу твердих та рідких зразків	Видалення електронів з внутрішніх орбіталей атомів	Визначення важких атомів у матриці їх з легких атомів; вимірювання товщини металічних плівок
Атомно-абсорбційна спектроскопія	Ультрафіолетове або видиме випромінювання резонансної частоти	Газоподібні атоми, що утворюються при уведенні аерозолу у полум'я	Електрони, що знаходяться на зовнішніх орбіталах атомів, переводяться на орбіталі з більш високою енергією	Високовибірковий і чутливий метод визначення слідових кількостей металів
Фотометрія	Видиме випромінювання	Забарвлені розчини	Електрони переводяться на орбіталі з більш високою енергією	Визначення слідових кількостей металів

Таблиця 3

Межі виявлення методів, завади і правильність

Метод	Межі виявлення			Систематичні помилки		Відтворюваність аналізу	Можливість багатоелемент. аналізу	Примітки
	відносн. (кг·г ⁻¹)	абсолютн. (нг)	концентраційн. %	ті, що роблять аналіз неможлив.	малі			
Атомно-емісійна спектроскопія з іскровим джерелом	$10 - 10^{-3}$	$10 - 10^{-3}$	$10 - 10^{-1}$	з'являються рідко	Часто	0,05 – 0,10	Є, багатоканальні спектрометри	
Атомно-емісійна спектроскопія з ВЧ-(мікрохвил.) плазмою	$10^{-6} - 10$	$10^{-3} - 10^{-4}$	$10^{-8} - 10^{-2}$	з'являються рідко	Часто	0,01 – 0,05	Є, багатоканальні спектрометри	
Атомно-емісійна полум'яна спектроскопія	$10^{-3} - 10^{-3}$	$1 - 10^{-6}$	$10^{-7} - 10^{-2}$	Рідко	Небагато (фіз., хім.)	0,005 – 0,05	Є, багатоканальні спектрометри	
Атомно-абсорбційна спектроскопія	у полум'ях: $10^{-4} - 10^{-2}$ у пічах: $10^{-5} - 10$	$10^{-1} - 10^{-5}$ у пічах: $10^{-5} - 10$	$10^{-7} - 10^{-3}$	Рідко, іноді спостерігаються у полум'ї	Часто зустріч. при аналізі з використ. пічей	для полум'я: 0,005 – 0,02 для пічей: 0,02 - 0,10	Можливий з перебудовою оптичного тракту	
Атомно-флуоресцентна спектроскопія	полум'яна: $10^{-2} - 10^{-2}$ пічі: $10^{-6} - 10$	полум'яна: $10^{-2} - 10^{-4}$ пічі: $10^{-6} - 10$	$10^{-7} - 10^{-2}$	Рідко	Рідко при використанні полум'я; часто - пічей	Для полум'я: 0,005-0,02 для пічі: 0,02-0,10	Велика, прості спектри	
Нейтронно-активаційний аналіз	$10^{-5} - 10^{-1}$	$10^{-2} - 10^{-2}$	$10^{-5} - 10^{-4}$ $10^{-7} - 10^{-6}$	Часто	Часто	0,02 – 0,20	Є, але зазвичай взаємні завади	
Рентгенівська флуоресцентна спектроскопія	1 - 100	$10^3 - 10^5$	$10^{-3} - 10^{-2}$	Ніколи не з'являються	З'являються часто	0,001 – 0,10	Є	
Іскрова мас-спектрометрія	$10^{-3} - 10^{-1}$	$10^{-2} - 10^{-2}$	$10^{-7} - 10^{-3}$ $10^{-9} - 10^{-5}$	—, —	Доволі часто підвищені	Ізотопне розчинення 0,01 елемент. аналіз 0,35	Є	
Молекулярна УФ-видима абсорбційна спектроскопія	$10^{-3} - 10^1$	$10 - 10^4$	$10^{-4} - 10^{-2}$	Часто	Часто	0,01 – 0,05 0,05 – 0,10	Відсутня	
Полярографія звичайна	-	-	$10^{-4} - 10^{-1}$		Небагато	0,02 – 0,2	Є	Визнач. біля 60 елементів, що можуть окислюватися або відновлюватися
Полярографія спеціальна (осцилографічна, імпульсна, анодна з крапаюч. електродом, диференційна і т.ін.)			$10^{-7} - 10^{-3}$		Небагато	0,0002 – 0,2	Є	
Кулонометрія при контрольов. потенціалі і контрольов. струмі	$1 - 10^5$ $10^8 - 10^9$ $10^6 - 10^8$				Небагато	0,01 0,00001 0,0001	Є	Визнач. речовин, що можуть змін. валентний стан
Мокра хімія-гравіметрія	$10^8 - 10^9$ $10^6 - 10^7$				Небагато	0,00001 0,001	Є	Зваж. продуктів реакції; точність

Вартість апаратури, застосованої у різних спектрометричних методах за кордоном

Метод	Вартість приладу (в доларах США)		
	мінімальна	середня	спеціалізовані прилади
Атомно-емісійна полум'яна спектрометрія	3000	10000	25000
Атомно-абсорбційна спектрометрія	6000	14000	30000
Атомно-флуоресцентна спектрометрія	приладів, що серійно випускаються, немає, приблизна вартість одноелементного 6000, багатоелементного 60000		
Нейтронно-активаційний аналіз	дешевих немає	40000	90000 плюс вартість реакторів 2000000
Рентгенівська флуоресцентна спектрометрія	50000	75000	150000
Іскрова мас-спектрометрія	50000	120000	200000
Молекулярна УФ-видима абсорбційна спектрометрія	800	6000	25000 – 50000 (двопроменеві, двохвильові)
Молекулярна флуоресцентна спектрометрія	2000	12000	50000 (з корекцією спектрів)
Атомно-емісійна спектрометрія з іскровим джерелом	40000	70000	140000 (з невеликим спеціалізованим комп'ютером)
Атомно-емісійна спектрометрія з дуговим джерелом	15000	34000	70000
Атомно-емісійна спектрометрія з ВЧ (або мікрохвильовою) плазмою	25000	50000	80000

рів та до меншої чутливості. Безкристалльні аналізатори виготовляються у двох варіантах рентгенооптичних схем: диференційні фільтри та диференційні детектори. Кожен такий фільтр або детектор налаштований на визначення одного єдиного елемента. Недолік метода диференційних фільтрів, що звужує галузь його застосування, - значна величина фонового сигналу, що обумовлено низькою селективністю кожного фільтра. Цей недолік усунуто в диференційному детекторі рентгенівського випромінювання, що має вузьку полосу реєстрації.

В рентгеноспектральному аналізі можна виділити такі основні напрями: аналіз по первинним емісійним спектрам, аналіз по вторинним спектрам (флуоресцентний аналіз), аналіз по спектрам поглинання, аналіз по фото- і оже-електронам.

Найбільше розповсюдження для дослідження елементного складу різних матеріалів отримав метод РФА. Успішному впровадженню метода РФА у практику сприяв інтенсивний розвиток його теоретичних основ та створення сучасної апаратурної бази.

Література

1. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентний аналіз в геології: підготовка проб и способи аналізу // Вісн. Харк. нац. ун-ту. 2008: Хімія. Вип. 16 (39). С. 39–58.
2. Полевич О.В., Цимбал В.О., Бочаров В.О. Метод рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) для експресного визначення складу конструкційних матеріалів і геологічних зразків. Частина 1. // В кн.. Стратегические вопросы мировой науки, Polska, "Nauka i studia", 2012, Т. 28 «Fizyka. Chemia I chemiczne technologie». – С. 27–29.
3. Полевич О.В., Чуєнко О.В., Калініченко С.С. Перспективи визначення елементного складу твердих донних відкладень (геологічних зразків) з використанням методу рентгенофлуоресцентного аналізу // Вісн. Харк. нац. ун-ту. 2012: Геологія – Географія – Екологія. № 997. – С. 59–62.