

О методиках и стратегиях экспрессного химико-аналитического обеспечения ГРР

Качор О.Л., Паршин А.В.

Рентгено-флуоресцентный анализ

- Рентгено-флуоресцентный анализ (РФА) – это физический метод определения элементного состава вещества по вторичным рентгеновским спектрам.
- Метод позволяет выполнять анализ пробы **без её разрушения**, а также определять содержание 20–50 элементов в пробе за **30-90 сек** и минимизировать возможную ошибку оператора при пробоподготовке.
- Мобильные варианты реализации XRF-анализа популярны в поисковой геологии, но в основном рассматриваются как качественные или полуквантитативные методы.



SciAps X200 GEO



Оценка точности РФА с помощью стандартных образцов почв

(Кузнецова О.В., Качор О.Л., Матюхин И.А., Икрамов З.Л., Паршин А.В. Экспрессный рентгенофлуоресцентный анализ как современная альтернатива традиционным спектральным методам при решении задач геохимических поисков. *Науки о Земле и недрапользование*. 2023;46(4):390-401. <https://doi.org/10.21285/2686-9993-2023-46-4-390-401>. EDN: [XMXYIB](#))

элемент	Содержание, мг/кг							
	СГХМ-3		СГХМ-4		СЧС-1		СЛг-1	
	паспорт	показания РФА	паспорт	показания РФА	паспорт	показания РФА	паспорт	показания РФА
As	90*	87±9	7000*	7220±114	40±7	51±6	46±8	46±4
Ba	350±60	387±37	390±60	384±35	720±120	714±42	376±46	397±35
Cu	260±20	258±15	250±30	278±16	34±6	29±8	39±7	31±7
Fe	74130±1400	75149±997	36680±490	37089±572	38990±840	39284±628	52290±1190	53161±663
Mn	3873±232	4121±124	852±77	903±57	442±47	471±50	852±62	903±54
Ni	19±3	20±9	25±2	32±11	39±6	45±10	50±7	60±12
Pb	200*	196±8	110±10	122±8	8,2±1,4	11±3	14±3	16±3
Rb	40±1	44±2	190±30	212±5	140±10	155±5	112±11	121±5
Sn	4±1	8±4	400±100	446±15	2,2±0,4	не обнаружено	3,2*	5±2
Sr	180±20	176±4	200±30	185±4	150±15	160±4	142±15	145±4
Zn	140±10	134±9	390±40	410±17	96±11	104±9	97±13	92±7

* - в паспорте ГСО отсутствуют сведения о погрешности аттестованного значения

Воспроизводимость результатов РФА анализа

Определяемый компонент	Ba	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Pb	K	Ca
Диапазоны содержания компонента в изученных пробах, мг/кг	250-1000	2000-7000	50-110	60-600	15000-80000	10-40	10-50	20-80	3-25	2-40	10-50	5000-25000	500-2500
Рассчитанная воспроизводимость для данного диапазона концентраций, %	4	1	5	8	0,5	14	12	5	11	20	7	1	4
Допустимая методикой воспроизводимость для данного диапазона концентраций, %	20	20	20	20	10	20	20	20	20	20	20	10	10

Воспроизводимость составила 0,5-20% в зависимости от элемента, что в большинстве случаев кратно ниже, чем допускает методика анализа.

Сравнение качества результатов портативного SciAps X200 и стационарного Bruker S4 Pioneer

Наименование объекта	Рабочие пробы со стабильным содержанием определяемых элементов															
	1-К				2-К				3-К				4-К			
Образец	Ni, мг/кг	Cu, мг/кг	Pb, мг/кг	Zn, мг/кг	Ni, мг/кг	Cu, мг/кг	Pb, мг/кг	Zn, мг/кг	Ni, мг/кг	Cu, мг/кг	Pb, мг/кг	Zn, мг/кг	Ni, мг/кг	Cu, мг/кг	Pb, мг/кг	Zn, мг/кг
Контролируемый показатель Единицы измерений	Ni, мг/кг	Cu, мг/кг	Pb, мг/кг	Zn, мг/кг	Ni, мг/кг	Cu, мг/кг	Pb, мг/кг	Zn, мг/кг	Ni, мг/кг	Cu, мг/кг	Pb, мг/кг	Zn, мг/кг	Ni, мг/кг	Cu, мг/кг	Pb, мг/кг	Zn, мг/кг
Приписное значение	48,3±14,5	24,7±8,3	15,2±4,6	59,3±17,8	34,2±10,3	34,5±10,35	16,7±5,0	42,8±18,8	50,2±15,1	28,4±8,5	17,1±5,13	76,5±22,9	19,6±5,9	37,0±11,1	18,5±5,5	45,6±13,7
Результаты испытания ХАЛ СШГ	38,0	23,0	13,0	56,0	26,0	29,0	19,0	39,0	49,0	27,0	14,0	74,0	22,0	26,0	21,0	46,0
Стандартное отклонение компетентности по методике испытания	±9,0	±9,0	±4,0	±8,0	±8,0	±9,0	±4,0	±7,0	±10,0	±9,0	±4,0	±9,0	±8,0	±9,0	±4,0	±7,0
Значение Z-индекса для Лаборатория 25.1 ИГХ СО РАН	0,61	0,16	0,24	0,14	0,77	1,06	0,54	0,16	0,48	0,05	1,53	0,14	2,0	1,5	0,08	0,11
Предел воспроизводимости (P=0,95) для участников эксперимента $ \bar{X}_1 - \bar{X}_2 $	3,0	3,0	1,0	6,0	2,0	3,0	5,0	6,0	5,0	1,0	3,0	6,08	10,0	1,0	3,0	2,0
R''	73,3	20,7	81,6	35,3	88,3	19,6	73,9	41,7	67,6	19,6	84,8	30,9	110,7	20,3	68,1	40,3
$ \bar{X}_1 - \bar{X}_2 \leq R''$	3,0 ≤ 73,3	3,0 ≤ 20,7	1,0 ≤ 81,6	6,0 ≤ 35,3	2,0 ≤ 88,3	3,0 ≤ 19,6	5,0 ≤ 73,9	6,0 ≤ 41,7	5,0 ≤ 67,6	1,0 ≤ 19,6	3,0 ≤ 84,8	6,08 ≤ 30,9	10,0 ≤ 110,7	1,0 ≤ 20,3	3,0 ≤ 68,1	2,0 ≤ 40,3
Заключение	сигнал отсутствует удовлетворительно	сигнал отсутствует удовлетворительно	сигнал отсутствует удовлетворительно	сигнал отсутствует удовлетворительно	сигнал отсутствует удовлетворительно	сигнал отсутствует удовлетворительно	сигнал отсутствует удовлетворительно	сигнал отсутствует удовлетворительно	сигнал отсутствует удовлетворительно	сигнал отсутствует удовлетворительно	сигнал отсутствует удовлетворительно	сигнал отсутствует удовлетворительно	сигнал отсутствует удовлетворительно	сигнал отсутствует удовлетворительно	сигнал отсутствует удовлетворительно	сигнал отсутствует удовлетворительно

Все полученные с помощью портативной аппаратуры результаты являются кондиционными

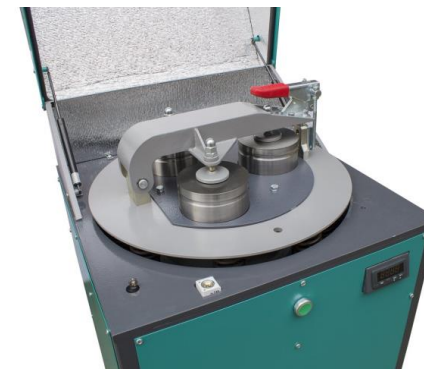
Поиск оптимального способа пробоподготовки

Одним из главных преимуществ РФА-анализа является относительно простая методика пробоподготовки. Но тем не менее она включает в себя несколько процессов и может существенно повлиять на точность результатов.

Стандартная подготовка **проб почвы** на большинство элементов по требованиям ГОСТ включает в себя сушку пробы, просеивание, истирание и прессование, на небольшой перечень металлов допускается выполнять анализ без прессовки.

Утвержденных методик подготовки **образцов горных пород** для портативных РФА не существует вовсе.

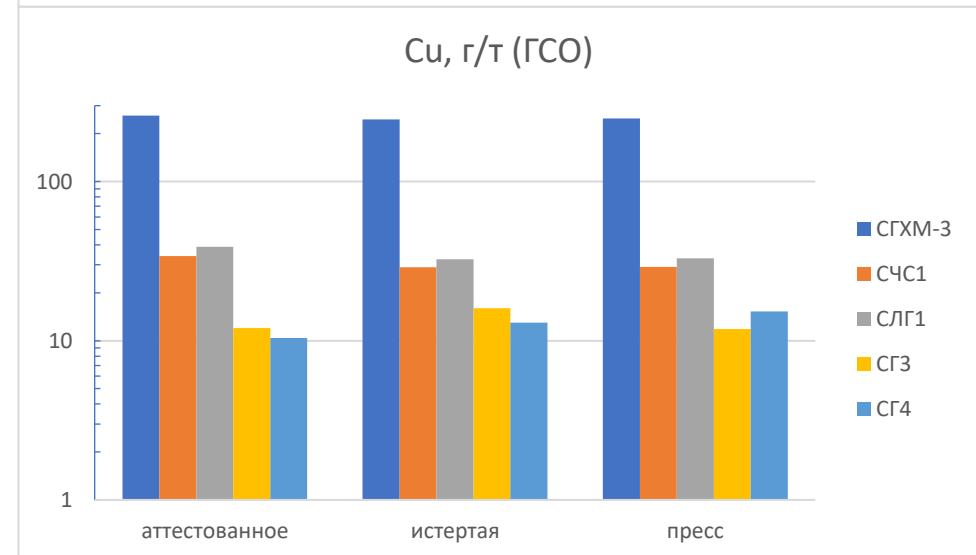
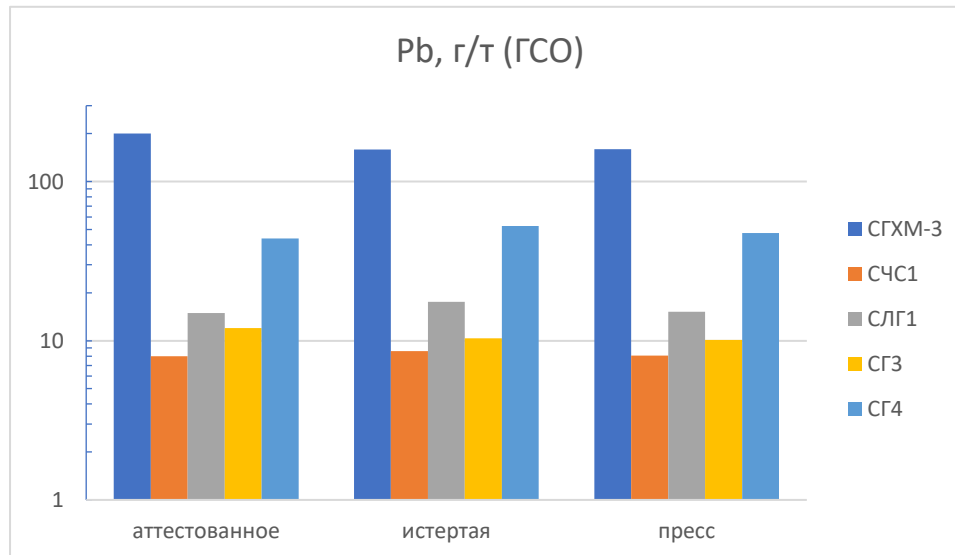
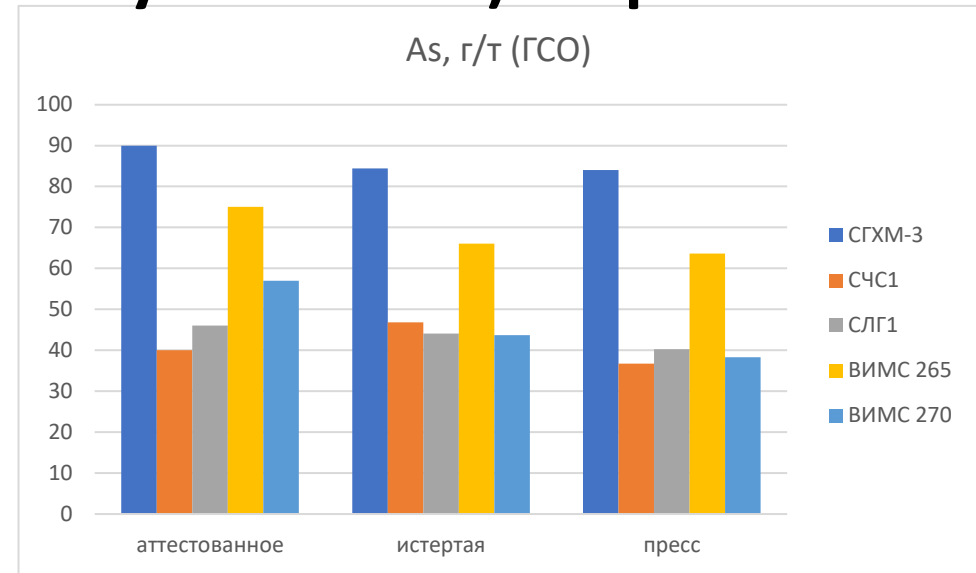
Поскольку в полевых условиях истирать и прессовать пробы проблематично, то можно ли для повышения оперативности выполнения анализов «на месте» упростить операции по подготовке проб к исследованиям с сохранением качества анализа???



Результаты измерения ГСО в истертом (исходная крупность покупного ГСО) и прессованном виде

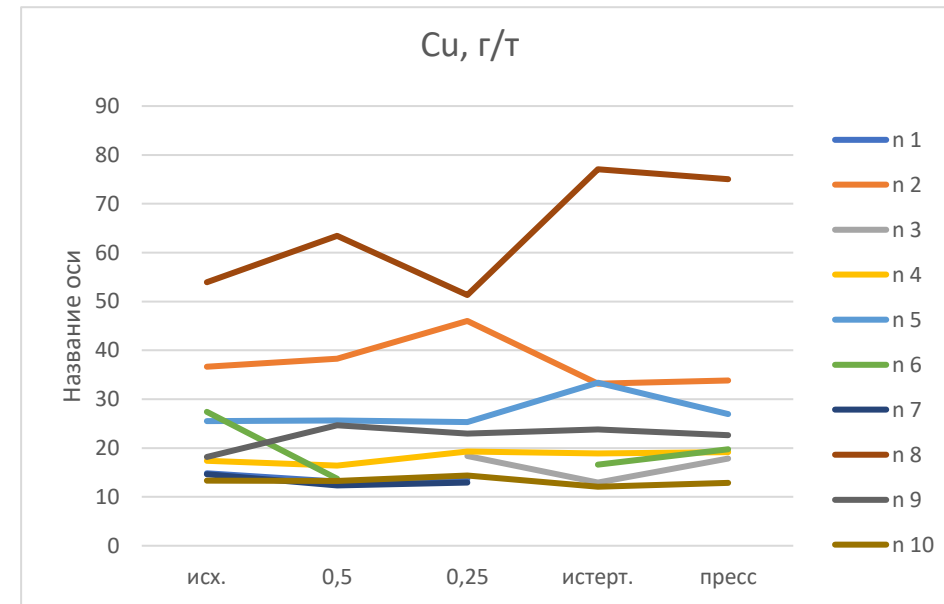
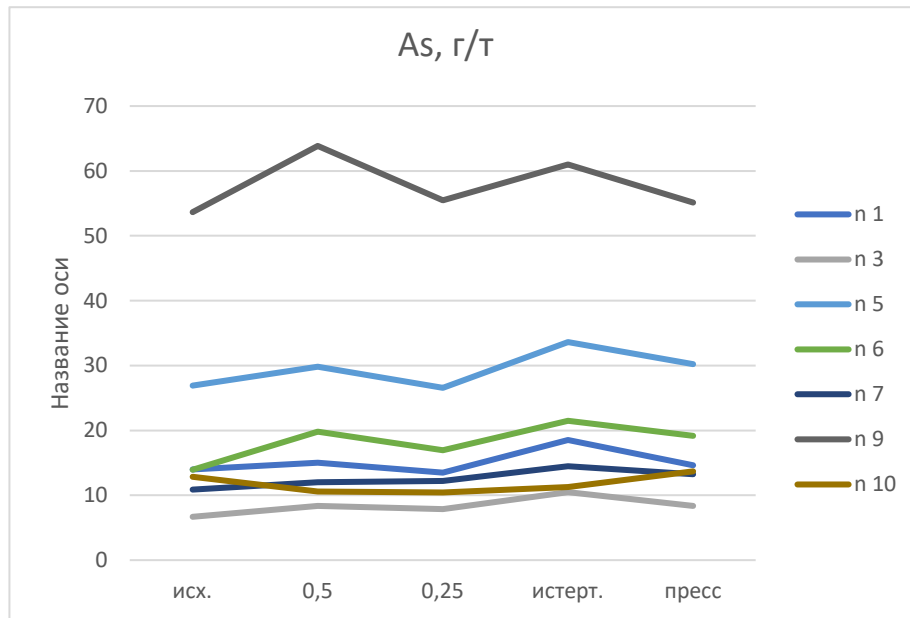
Результаты измерений концентраций мышьяка в пробе ГСО при истирании и прессовании находятся в пределах погрешности и имеют незначительные отклонения, однако выявлен тренд на занижение данных при прессовании.

Результаты измерений концентрации меди в пробах ГСО показали, что в пробе СГ 4 измеренное значение отличается от аттестованного. Все остальные в пределах погрешности.



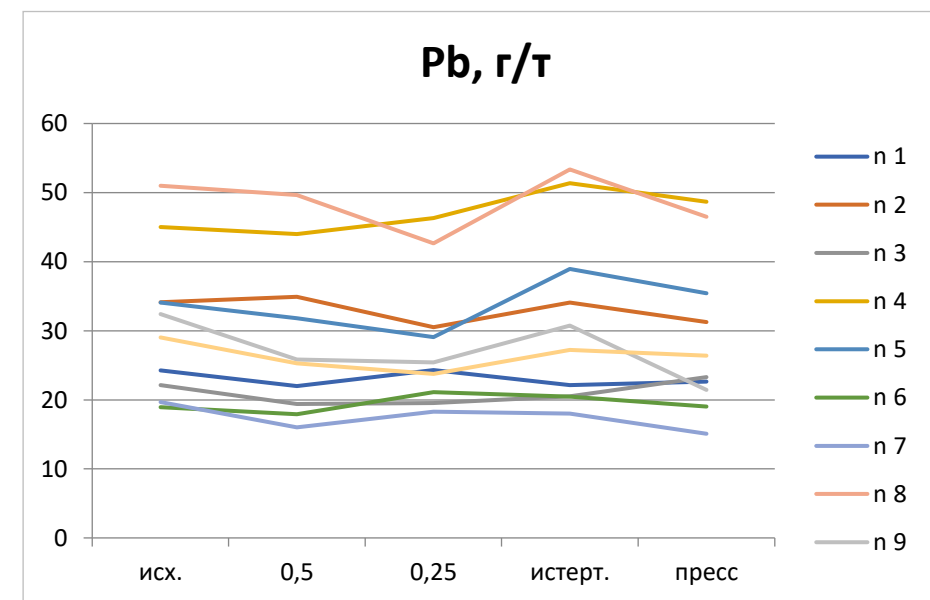
Прессование проб не улучшает результаты анализа, а времени занимает значительно больше

Результаты измерения 10 литогеохимических проб разной крупности (1мм; 0,5 мм; 0,25 мм; 0,044 мм) и прессованном виде



Из графиков содержаний As, Cu и Pb отмечается однозначное занижение данных при прессовании (кроме нескольких «вылетевших» проб), а также в большинстве случаев наличие пиков концентраций на 0.5 мм и на 0.1 мм, что свидетельствует о том, что результаты при таких пробоподготовках близки.

Исходная проба (1 мм) оказывается недораскрытой (концентрации занижены), а с ситовкой на 0,25 мм зачастую идут явные потери.



Сопоставление эффективности мультиэлементного анализа методами ICP AES и XRF при проведении геопоисковых работ (на примере цинка)

Содержание цинка в стандартных образцах

Стандарт	ИСП	Погр. ИСП*	Аттест. значение	РФА	Погр. Рфа**
СЧС-1	78,00	19,50	96,00	100,00	9,68
СГХМ-3	156,00	39,00	140,00	121,00	8,81
СГ-4	154,00	38,50	145,00	136,50	8,31
СГ-3	162,50	40,63	140,00	128,80	8,55

Данные при определении концентрации Zn обладают удовлетворительной сходимостью, при этом нельзя сказать, что ICP-AES обеспечивает большую точность по сравнению с XRF.

Содержание цинка в образцах литогеохимических проб

Шифр	Zn, г/т			
	ИСП	Погр. ИСП	РФА	Погр. рфа
0250-0060	98,00	19,60	103,00	9,54
0100-0110	122,00	24,40	119,00	8,88
0520-0020	131,50	26,30	117,90	8,93
0150-0150	165,50	33,10	141,00	8,18
0370-0080	108,50	21,70	87,90	10,31
0500-0060	76,00	15,20	66,69	11,80
0650-0170	26,50	5,30	28,14	18,01
0110-0100	53,00	10,60	86,99	10,36
0240-0060	129,50	25,90	124,65	8,69

Результаты измерений являются близкими, поэтому при построении и интерпретации карт распределения концентраций выводы будут совершенно аналогичными.

О «сложностях» анализа методом ИСП-АЭС

Навеска 0,2 г (из стандартной пробы массой около 500 г)



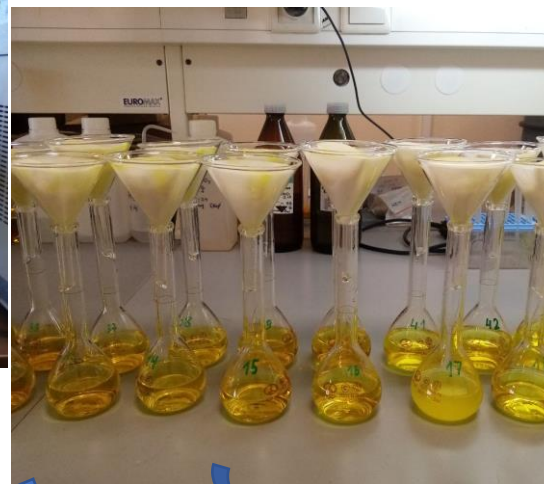
Добавление к навеске 1 мл HNO_3 , 3 мл HCl , 1 мл HF , 1 мл H_2O_2



Разложение от 30 минут до нескольких часов



Фильтрация до нескольких часов



Измерение



Необходимые расходники: кислота серная, кислота соляная, вода дистиллированная, ацетилен (или пропан)

1. Навески пробы 5г + 20 мл царской водки => отстаивание 1 час под крышкой
2. Нагревание в вытяжном шкафу под крышкой (не менее 1,5 часов)
3. Снятие крышек + 5 мл царской водки => выпаривание до влажных солей около 30 мин
4. + 10 мл HCl (конц.) => выпаривание до влажных солей около 1 часа
5. + 20 мл HCl (1:10) => отстаивание до поднятия осадка
6. Фильтрация в колбы (не менее 1 часа)
7. Промывка осадка и стаканов (во избежание потерь)
8. Доведение раствора до метки
9. Измерение

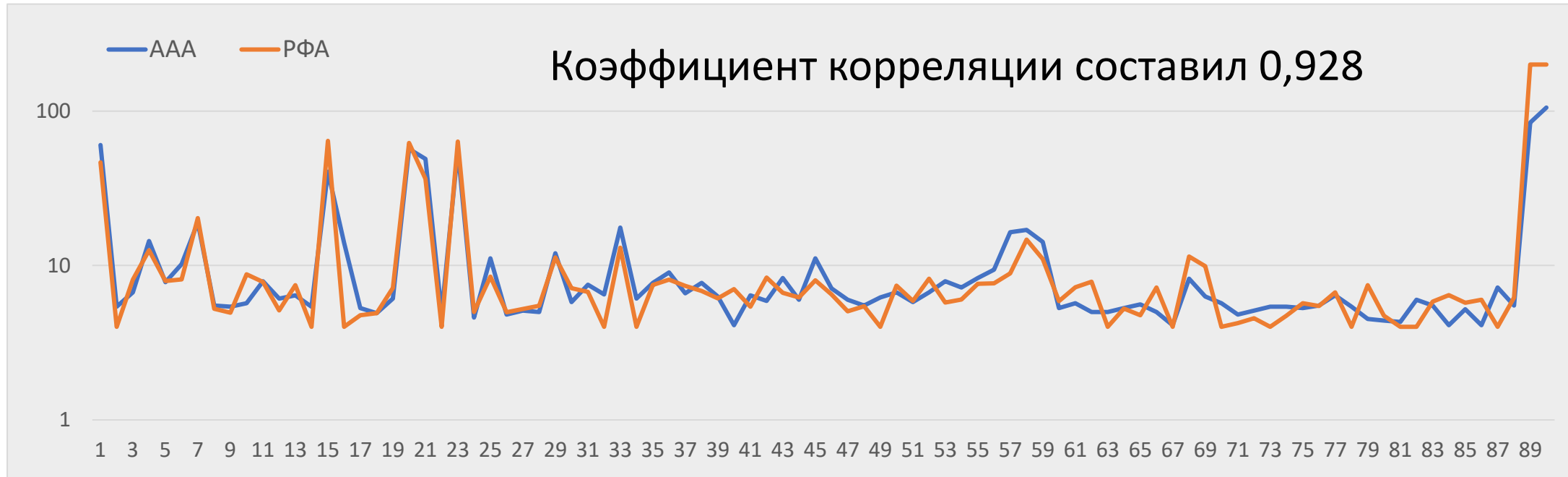
Длительный процесс, занимает несколько часов!

Множество промежуточных операций повышают вероятность ошибки



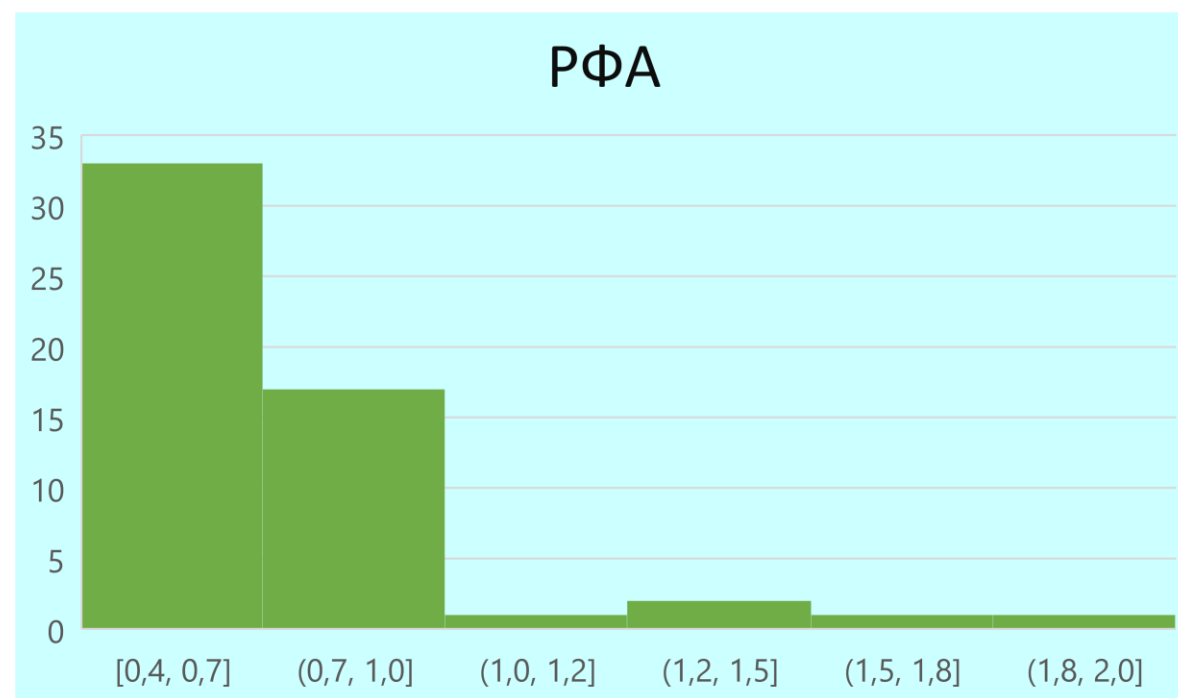
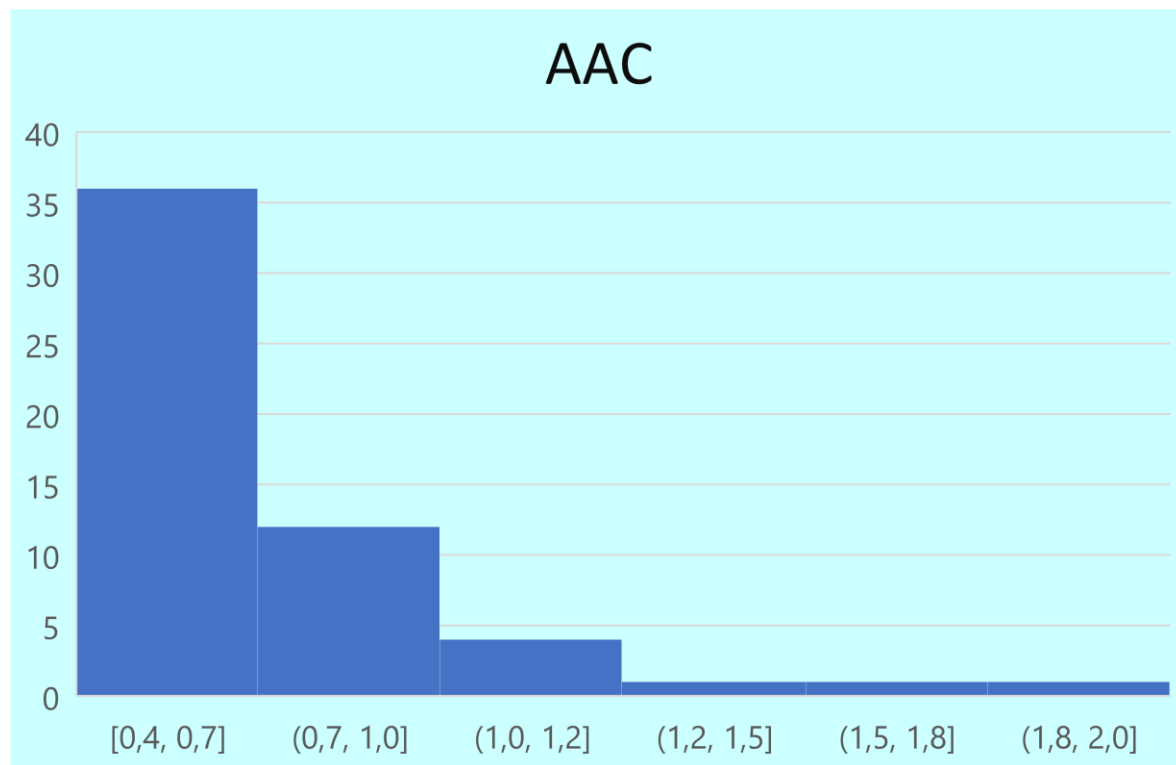
Сопоставление эффективности ААС и РФА на содержание серебра при сопровождении эксплуатационной разведки

аас	± аас	±рфа	рфа		аас	± аас	±рфа	рфа		аас	± аас	±рфа	рфа		аас	± аас	±рфа	рфа		аас	± аас	±рфа	рфа
6,7	2,3	0,8	8,1		4,9	1,9	0,5	4,9		9,0	3,2	0,8	8,1		5,8	2,0	0,6	5,9		5,0	1,8	0,7	7,2
14,4	4,2	1,3	12,5		6,1	2,1	0,7	7,2		6,6	2,3	0,7	7,4		6,7	2,3	0,8	8,2		4,8	1,9	0,4	4,2
7,8	2,7	0,8	7,9		4,6	1,8	0,5	5,0		7,7	2,7	0,7	6,8		7,9	2,8	0,6	5,7		5,1	1,8	0,5	4,6
10,2	3,0	0,8	8,1		11,1	3,2	0,8	8,5		6,3	2,2	0,6	6,1		7,2	2,5	0,6	6,0		5,4	1,9	0,5	4,7
19,0	5,5	2,0	20,3		4,8	1,9	0,5	5,0		6,4	2,2	0,5	5,4		8,3	2,9	0,8	7,6		5,3	1,9	0,6	5,7
5,5	1,9	0,5	5,2		5,1	1,8	0,5	5,2		8,3	2,9	0,7	6,7		9,4	3,3	0,8	7,7		5,5	1,9	0,5	5,5
5,4	1,9	0,5	5,0		5,0	1,8	0,5	5,5		6,0	2,1	0,6	6,2		17,0	4,9	1,5	14,7		6,4	2,2	0,7	6,7
7,9	2,8	0,8	7,8		12,0	3,5	1,1	11,3		7,1	2,5	0,6	6,5		5,3	1,9	0,6	5,9		4,2	1,6	0,5	4,7
6,1	2,1	0,5	5,1		5,8	2,0	0,7	7,1		6,0	2,1	0,5	5,0		5,7	2,0	0,7	7,2		5,5	1,9	0,6	5,8
6,4	2,2	0,7	7,5		7,5	2,6	0,7	6,7		5,5	1,9	0,5	5,4		5,3	1,9	0,5	5,3		5,2	1,8	0,6	5,7
5,3	1,9	0,5	4,8		7,7	2,7	0,7	7,5		6,7	2,3	0,7	7,4		5,6	2,0	0,5	4,8		5,5	1,9	0,6	6,2



Распределение частоты встречаемости определенных концентраций серебра по результатам анализов

Большинство проб для обоих методов сосредоточено в первом интервале с наименьшими концентрациями от 4,2 до 6,9, что говорит нам о возможности применения РФА для достоверного определения и отбраковки проб по нижнему значимому для заказчика пределу концентраций.



Во-первых, очевидно отсутствие необходимости трудоемкой подготовки литохимических проб (истирание, прессование) для исследований в соответствии с ГОСТ так как с точки зрения получения правильного результата:

- при прессовании проб происходит искажение результатов анализа (завышение/занижение);
- истирание проб до крупности меньше 0,5 мм не улучшает результат исследования.

Поэтому измерение проб с помощью SciAps X200 можно проводить на месте (в поле), отситовывая пробы до крупности 0,5 мм, без дорогостоящего их вывоза в лабораторию.

Во-вторых, результаты, полученные на SciAps X200 при проведении мультиэлементного анализа в полевых условиях при проведении гепоисковых работ не будут уступать результатам традиционного для такого рода работ ИСП-АЭС в лабораторных условиях.

В-третьих, SciAps X200 эффективен и для задач сопровождения эксплуатационной разведки (как минимум проводя с высокой достоверностью разбраковку проб (меньше/ больше минимально необходимо содержания в пробах серебра) непосредственно на фабрике.



**Спасибо за
внимание!**

