

Место курса «Методы исследования минералов»

В СИСТЕМЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

- Все методы изучения вещественного состава по фундаментальной основе делятся на 3 группы:
 - физические (оптические, гранулометрические, морфометрические, радиационные, магнитные, электрические, механические, термические и т.д.),
 - физико-химические (спектральный, масс-спектрометрия, рентгено - флюоресцентный и др.) и
 - химические (силикатный анализ, растворимость в кислотах и др.)

Методы исследования так же называют прецизионные

- По получаемым результатам среди методов исследования вещества различают:
 - качественные (например, качественные химические реакции при диагностике минерала),
 - приближенно-количественные, или полуколичественные (например, полуколичественный спектральный анализ),
 - количественные (например, количественный спектральный анализ),
 - прецизионные (от англ. термина «precision» - точность).

К прецизионным относят такие методы определения состава и свойств веществ, которые отличаются особо высокой точностью и чувствительностью (наивысшей в настоящее время).

Какие методы можно отнести к прецизионным

- К числу прецизионных методов можно отнести:
 - Электронную микроскопию,
 - Микрозондовый анализ,
 - Синхронный термический метод,
 - Атомно-абсорбционный анализ,
 - Масс-спектрометрический анализ,
 - Нейтронно-активационный анализ

Атомно-абсорбционный анализ, основа метода

- Атомно-абсорбционный анализ является самым распространенным селективным методом определения содержания металлов, используемым в современной аналитической практике при выполнении массовых анализов.
- Атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией (ЭТААС) отличается наиболее высокой чувствительностью, позволяет определять более 50 элементов на уровне содержаний 10^{-9} – 10^{-12} г.
- Область использования: геологические исследования, анализ особочистых веществ, реактивов, металлов и сплавов, геоэкология, биологических и клинических объектов, продовольствия, лекарств и т.д.

Особенности пробоподготовки

- Атомно-абсорбционный анализ производится по навеске анализируемого вещества массой порядка 1 г. Эта навеска должна быть полностью переведена в раствор, с тем, чтобы атомы определяемого элемента находились в растворе не будучи связанными друг с другом никакими силами.
- Перевод вещества в раствор производится разными способами в зависимости от его состава. Сред них растворение в кислотах, щелочах, сплавление и др. При этом для многих проб требуется операция диспергации, т.е. размельчения вплоть до разделения породы на отдельные мельчайшие частички. С этой целью применяют ультразвуковые диспергаторы.
- Другой операцией пробоподготовки является разложение образцов под давлением в закрытых сосудах (автоклавах). Образец в растертом состоянии смешивают с азотной кислотой или со смесью кислот. Температура нагрева составляет 250°C. Масса навески может быть увеличена до 2-3 г.

Пробоподготовка (продолжение)

- Вообще объем анализируемого образца подбирается с учетом ожидаемой концентрации в нем определяемого элемента. Существует специальная таблица для такого выбора, обеспечивающая наилучшую точность анализа. Если концентрация элемента в растворе окажется слишком велика, то потребуются его разбавление, а если низка, то, наоборот, дополнительное концентрирование с помощью экстрагентов или сорбентов. Разбавление допускается не более, чем в 100 раз.
- Для однократного определения содержания элемента в полученном растворе используется капля объемом от 0,005 до 0,1 мл (от 5 до 100 мкл), отбираемая с помощью автопипетки. Можно затем многократно отбирать такие капли из приготовленного раствора, повторять анализ и получать средний результат для многократных измерений.

Аппаратура для анализа

- Используется два главных направления атомно-абсорбционного анализа, которые зависят от способа определения содержания элемента и соответствующей аппаратуры (атомизатора).
- Одним из направлений является использование графитовой печи, в которой при высокой температуре происходит мгновенное испарение вводимого раствора. Такая печь является основным элементом конструкции атомно-абсорбционного спектрометра.
- В графитовой трубчатой печи испарение пробы происходит в замкнутом объеме при ее нагревании электрическим током. Атомный пар определяемого элемента удерживается в полости графитовой печи в течение достаточно длительного времени (около 1 с).
- Оптимальная температура анализа выбирается в зависимости от определяемого элемента. Например, для кадмия – 1300°C, меди – 2100°C и для ванадия – 2700°C.

Процедура измерения

- Измерение содержания каждого элемента производится по очереди. При этом в приборе для каждого элемента имеется отдельная лампа, которая играет роль эталонного измерителя и обеспечивает сравнение замеренной концентрации с эталонной.
- В процессе испарения введенного в прибор раствора и доведения его до стадии атомизации на получаемом графике формируется отчетливо выраженный пик. Концентрация определяемых элементов в пробе отражается на высоте и площади этого пика. И то, и другое может быть измерено автоматически с помощью специальной программы.
- Внедрение в практику исследований графитовых атомизаторов позволило анализировать пробы не только в жидком, но и в порошкообразном состоянии, а также твердые образцы без предварительного растворения.

Заключение

- Другим вариантом атомизации является использование горелки с открытым пламенем.
- Атомно-абсорбционная спектроскопия является наиболее эффективным по производительности методом анализа различных материалов, в т.ч. сложных геологических образцов.
- Для анализа сложных многокомпонентных смесей используется предварительное групповое разделение и концентрирование элементов различными методами (химическими, экстракционными или хроматографическими).
- Те же операции применяются при определении малых концентраций элементов.
- Методом атомной абсорбции невозможно определение концентраций инертных газов, галогенов, С, Н, О, S и Р.

Нейтронно-активационный анализ

- Нейтронно-активационный анализ основан на способности большинства изотопов при их бомбардировке нейтронами, протонами, α -частицами или γ -квантами испытывать ядерные превращения, сопровождающиеся излучениями γ -кванта, электрона, позитрона или α -частицы. При этом происходит специфическое для данного изотопа освобождение энергии и фиксируется определенная скорость превращения (период полураспада).
- Перед проведением измерения исходные образцы истираются до состояния пудры или растворяются. Иногда допускается изготовление специальных мишеней. Дополнительно к этому исходные навески могут быть подвергнуты предварительному химическому разделению или обогащению.

Аппаратура для анализа

- Источником элементарных частиц или атомных ядер могут служить атомные реакторы с потоком тепловых нейтронов в канале облучения, импульсные реакторы с преобладанием быстрых нейтронов, генераторы нейтронов, ускорители заряженных частиц, а также отдельные изотопы высокой активности.
- В качестве детекторов излучения наиболее часто применяются полупроводниковые счетчики на основе кремния (для регистрации заряженных частиц) и германия (для регистрации γ -квантов). В последнее время в эксплуатацию запущены полупроводниковые счетчики из теллурида кадмия, обладающие повышенной чувствительностью к γ -квантам и высоким разрешением линий спектра.

Области применения анализа

- Нейтронно-активационный анализ применяется для высокоточных определений содержания элементов и их изотопного состава.
- Масса используемой навески составляет порядка 1 г вещества.
- Чувствительность определения элементов зависит от условий облучения, выбранного метода регистрации и способа выделения анализируемого элемента. Обычно она лежит в пределах от 10^{-4} - 10^{-6} г для легких элементов (Al, Si, Mg) до 10^{-11} – 10^{-12} г для наиболее тяжелых элементов.
- В частности, метод применяется для определения содержания золота и платиноидов в сульфидных рудах, породах черносланцевой формации и др.

Для получения нейтронов могут быть использованы различные источники :

- **Реакторы**

- Некоторые реакторы используются для нейтронного облучения образцов при производстве радиоизотопов для различных целей. Образец для облучения может быть помещён в контейнер, который затем помещают в реактор. Если нет эпитепловых нейтронов, необходимых для облучения, то [кадмий](#) может быть использован для фильтрации тепловых нейтронов.

- **Фузор**

- Относительно простой [фузор Фансуорта-Хирша](#) может быть использован для создания нейтронов при экспериментах НАА. Преимуществом такого аппарата является то, что он компактен (настольный размер), и то, что его можно просто выключить и снова включить. Недостатком является то, что этот тип источника не будет производить поток нейтронов, которые могут быть получены с использованием реактора.

- **Изотопный источник**

- Очень часто в области реактора используется дорогой элемент, и его заменяют сочетанием источников α -излучения и [бериллия](#). Эти источники, как правило, гораздо слабее, чем реакторы.

- **Газоразрядные трубки**

- Они могут быть использованы для создания импульсов нейтронов, и там, где распад целевого изотопа происходит очень быстро. Например, в нефтяных скважинах.

Детекторы

- Существует целый ряд детекторов, используемых в НАА. Большинство из них предназначены для обнаружения испускаемого гамма-излучения. Наиболее распространёнными типами детекторов: газ-ионизирующие, сцинтилляционные и полупроводниковые. Из них сцинтилляционные и полупроводниковые являются наиболее широко используемыми.

Аналитические возможности

- НАА может обнаружить до 74 элементов в зависимости от экспериментальной процедуры. Чувствительность определения элементов лежит в пределах от 10^{-4} до 10^{-6} г для легких элементов (Al, Si, Mg) до 10^{-11} – 10^{-12} для наиболее тяжелых элементов. Более тяжелые элементы имеют большее ядро, поэтому они имеют большую площадь сечения захвата нейтрона и, скорее всего, будут активированы. Некоторые ядра могут захватывать нейтроны и остаются относительно стабильными, не подвергаясь трансмутации или распаду в течение многих месяцев или даже лет. Другие ядра мгновенно распадаются, и образуются только стабильные изотопы, которые и могут быть идентифицированы по НАА.