

ІНФОРМАЦІЙНО-ТЕХНІЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ПРАВООХОРОННОЇ ДІЯЛЬНОСТІ

УДК 549.091.5

DOI: 10.31733/2078-3566-2023-4-200-211

Халіл КАЛТАЄВ[©]

кандидат технічних наук

(Український науково-дослідний інститут
спеціальної техніки та судових експертиз СБУ,
м. Київ, Україна)

ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДУ ЕНЕРГОДИСПЕРСІЙНОГО РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ ПІД ЧАС ДІАГНОСТУВАННЯ ДІАМАНТІВ

Одним зі складних завдань судової гемологічної експертизи є діагностування діамантів, з огляду на наявність на ринку великої кількості імітуючих дорогоцінних каменів як природного походження, так і отриманих в лабораторних умовах. Розглянуто можливості діагностування діамантів, дорогоцінних каменів та скла, які використовуються як імітації діамантів, методом енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу. Рекомендовано використання методу енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу як швидкого та надійного способу діагностування діамантів тоді, коли загальноприйнятими діагностичними методами неможливо достовірно отримати параметри, необхідні для визначення назви каменя (твердість, густина, показник заломлення, оптичний характер).

Ключові слова: діаманти, гемологічні дослідження, енергодисперсійний рентгенофлуоресцентний аналіз.

Постановка проблеми. Діаманти, завдяки своїй рідкості, найвищій серед дорогоцінних каменів твердості та високому показнику заломлення, який спричиняє привабливу гру світла, мають високу питому вартість, користуються високим попитом як прикраси і як інвестиційні вкладення. Саме тому на ринку дорогоцінних каменів є велика кількість каменів та скла, які використовують як імітації діамантів [1, 2].

Зважаючи на високу вартість діамантів, для їх діагностування зазвичай використовують неруйнівні методи дослідження, такі як визначення густини, показника заломлення, оптичного характеру [3]. Проте закріплені в ювелірних виробках діаманти складно діагностувати, оскільки внаслідок особливостей закріплення неможливе визначення густини каменя, показника заломлення та оптичного характеру. З появою сучасних аналітичних приладів, принцип роботи яких заснований на використанні властивостей атома для отримання інформації про досліджуваний об'єкт, стало можливим виконувати діагностику дорогоцінних каменів за їх елементним складом.

Мета дослідження: визначення можливостей застосування методу енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу під час діагностики діамантів у вільному стані та закріплених у ювелірних виробках. Завданням дослідження було отримання та аналіз характеристичних спектрів діамантів у вільному стані та закріплених у ювелірних виробках.

Виклад основного матеріалу. На сьогодні для визначення елементного складу дорогоцінних каменів використовують методи нейтронно-активаційного аналізу [4], електронної мікроскопії [5], рентгеноспектрального мікроаналізу [6], протонного рентгенівського випромінювання [7], енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу (далі – РФА) [8, 9], молекулярної ІЧ-спектроскопії [10]. Метод

© Х. Калтаєв, 2023

ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6013-0892>

icte@ssu.gov.ua

рентгенофлуоресцентного аналізу відрізняється від інших методів неdestructивністю стосовно досліджуваного об'єкта, швидкістю аналізу, відсутністю необхідності додаткової підготовки зразків, обладнання та можливістю надання кількісної оцінки елементного складу.

Метод РФА заснований на зборі та подальшому аналізі характеристичного спектра флуоресценції атомів, що виникає під час опромінення досліджуваного матеріалу електромагнітними коливаннями рентгенівського діапазону.

Атом будь-якої матеріальної речовини має у своєму складі електронні оболонки, що позначаються літерами *K, L, M, N, O, P, Q*. Під час взаємодії електромагнітних коливань рентгенівського діапазону з атомами електрони внутрішніх оболонок атомів, розташованих ближче до ядра, на короткий час, порядку однієї мікросекунди, переходять у збуджений стан і займають більш високі енергетичні рівні. Далі, під час переходу в основний стан на нижчі оболонки, ці електрони або передають енергію, визначену різницею між енергетичними оболонками, іншим електронам зовнішніх оболонок, які покидають атом без електромагнітного випромінення (Оже-електрони), або звільняють надлишок енергії у вигляді характеристичного випромінення, максимуми енергій якого визначаються різницею енергій між орбіталями і мають суворо визначені значення для кожного елемента (рис. 1). Особливістю характеристичних спектрів рентгенівських променів є те, що кожний елемент дає свій спектр незалежно від того, збуджується цей елемент у вільному стані чи у складі хімічної сполуки. Кожен перехід між електронними орбіталями позначається великою латинською літерою, що відповідає оболонці, на яку здійснюється перехід (*K, L, M, ...*), і підрядковою грецькою буквою, що стоїть в індексі, який вказує на те, як оболонка, з якої здійснюється перехід, співвідноситься з тією, куди відбувається перехід (*α, β, γ ...*). Наприклад, K_{α} позначає перехід на *K*-оболонку з першої вищерозміщеної (тобто з оболонки *L*), K_{β} – з наступної вищерозміщеної (тобто з оболонки *M*) [11-12]. Отримане характеристичне випромінювання може бути проаналізовано або шляхом одночасного сортування фотонів за енергіями (метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії), або шляхом послідовного детектування фотонів з однією довжиною хвилі (метод рентгенівської спектроскопії з дисперсією за довжиною хвилі) [13].

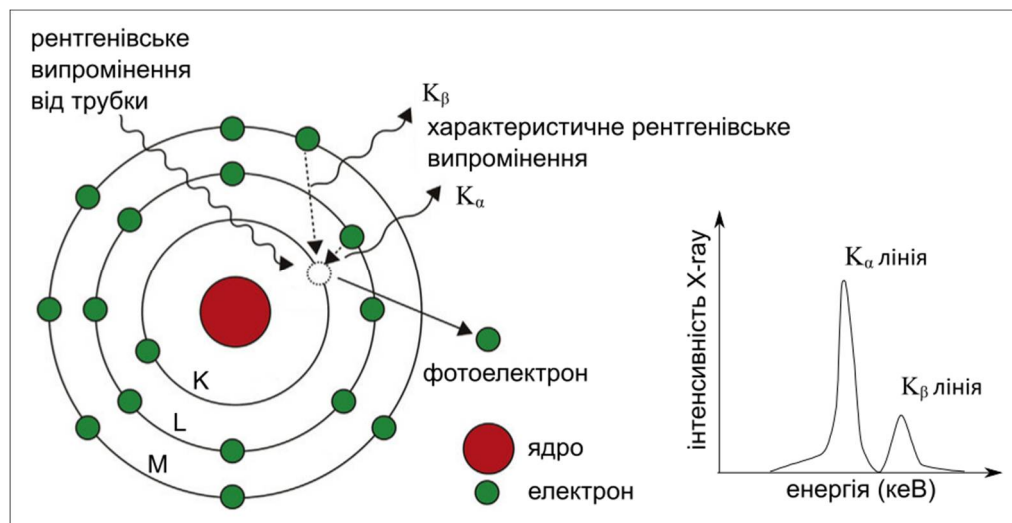


Рис. 1. Схема утворення характеристичного випромінення від збудженого рентгенівськими променями атома. Наведено електронні оболонки *K, L, M*

Сутність методу рентгенофлуоресцентного аналізу з дисперсією за енергіями полягає в тому, що він використовує широкосмугове або селективне збудження флуоресценції від зразка та широкосмугове виявлення. Аналіз здійснюється через одночасне підрахування багатоканальним детектором кількості рентгенівських фотонів з усіма можливими в діапазоні характеристичного спектра довжинами хвиль (рис. 2) [14].

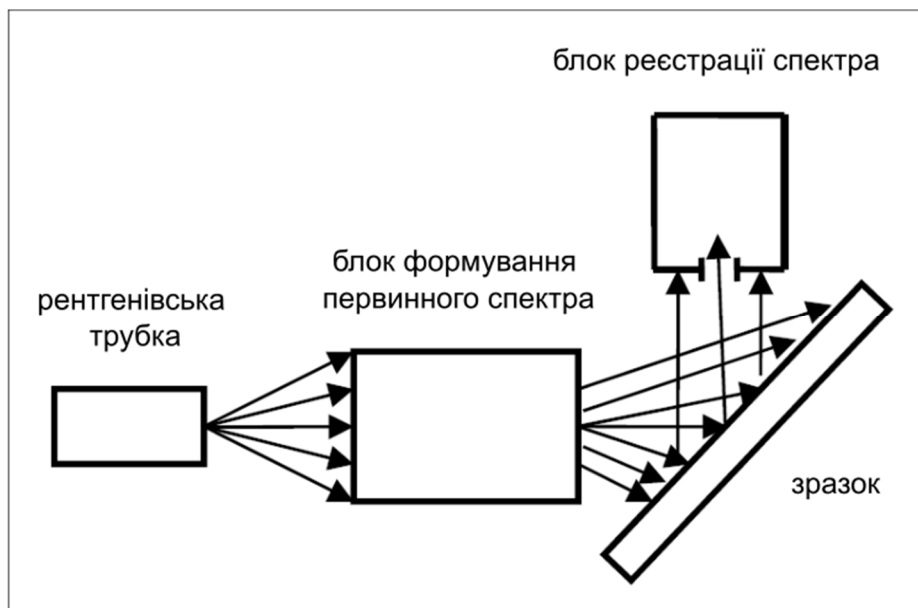


Рис. 2. Оптична схема рентгенівських променів у РФА з дисперсією за енергіями

Характеристичне випромінювання від досліджуваного об'єкта, викликане первинним випромінюванням від рентгенівської трубки, потрапляє на багатоканальний детектор, який розділяє отримані фотони за енергіями і далі підраховує кількість фотонів, що відповідають різним енергіям. Отже, відображення характеристичного спектра від зразка будується на підставі залежності інтенсивності аналітичного сигналу від енергії вторинних фотонів.

Рентгенівські спектрометри з дисперсією по енергіях використовують для швидкісного мультиелементного аналізу досліджуваних об'єктів.

Для діагностики діамантів внаслідок їх високої вартості доцільно застосовувати неруйнівний підхід дослідження з використанням неруйнуючих методів дослідження: органолептичного (визначення кольору, блиску, прозорості, оптичних ефектів) та інструментального (визначення густини, показника заломлення, наявності чи відсутності плеохроїзму, оптичного характеру, наявності чи відсутності та кольору люмінесценції, елементного складу).

Дослідження діамантів у сировині пов'язане з певними труднощами. Неправильна форма зразка значно ускладнює, а часто й унеможливує визначення показника заломлення та оптичного характеру. Внутрішні тріщини та порожнини у камені унеможливають визначення його густини. Крім того, треба враховувати суб'єктивний чинник помилки під час діагностики діамантів органолептичними методами.

Дослідження діамантів, закріплених в ювелірних виробах, значно ускладнюється внаслідок особливостей конструкції кріплення, які приховують частину каменя або виступають над його верхньою частиною. Таким способом унеможливується визначення низки головних діагностичних властивостей дорогоцінного каменя: густини, кольору (відтінку), показника заломлення, оптичного характеру. Закріплені у виробі камені складно дослідити на предмет належності до підробок типу багатшарових склейок (дублети, триплети). Тому одним із важливих завдань гемологічного дослідження, вирішення якого під час закріплення каменя у виробі практично неможливе, є ідентифікація кубічного цирконію, який широко використовується як імітація діамантів.

У цій роботі розглянуто діагностування діамантів, дорогоцінних каменів та скла, які використовують як імітації діамантів, за допомогою лабораторного рентгенофлуоресцентного спектрометра з дисперсією по енергіях ElvaX Pro [15].

У цьому спектрометрі реалізований метод визначення елементного складу за характеристичними (флуоресцентними) спектрами рентгенівського випромінювання атомів досліджуваного зразка. Як генератор первинного рентгенівського випромінювання в спектрометрі використана рентгенівська трубка МОХТЕК TUB-00999 Rh, що має родієвий анод з регульованим джерелом струму розжарення катода і регульованим

високовольтним джерелом анодної напруги та кремнієвий дрейфовий детектор КЕТЕК КС00-CGNO-H030-ML2С.

У спектрометрі реалізовані два режими роботи рентгенівської трубки – для «важких» елементів (від хлору до урану) при напрузі випромінювача 35–49 кВ і для «легких» елементів (від натрію до сірки) при напрузі випромінювача 10–15 кВ. Крім того, для унеможливлення впливу атмосферного повітря на характеристичні спектри «легких» елементів передбачена система продувки робочої камери гелієм, завдяки чому чутливість до «легких» елементів (Na, Mg, Al, Si, P, S) збільшується в кілька разів. У разі, коли зразки містять атоми і «важких», і «легких» елементів, для їх аналізу передбачена послідовна реєстрація при різній напрузі рентгенівської трубки при однаковому струмі анода.

Ідентифікація діамантів, дорогоцінних каменів та скла проводилася шляхом аналізу наявності чи відсутності піків елементів відповідних матеріалів, їх інтенсивності та взаємній пропорційності. Програмно реалізований алгоритм кількісного аналізу по спектрах еталонних зразків дозволяє оцінити вміст елементів у досліджуваному об'єкті з точністю до 0,01 %.

Дослідження виконувалися за таких умов:

- напруга на аноді трубки 35 кВ, 10 кВ;
- струм трубки 10 мкА, 25 мкА;
- коліматор 1 мм.

Розшифровка спектрів здійснювалась за допомогою програми ElvaX ver.4.7.1.

Розглянуто характеристичні спектри натрій-силікатного скла, свинцевого скла, кубічного цирконію, кварцу, лейкосафіру, ітрій-алюмінієвого граната, діаманта.

Натрій-силікатне скло діагностується за наявністю піків натрію, кремнію, кальцію (рис. 3, 4). Спектри скла характеризуються відсутністю піків елементів з енергіями вище 4 кеВ.

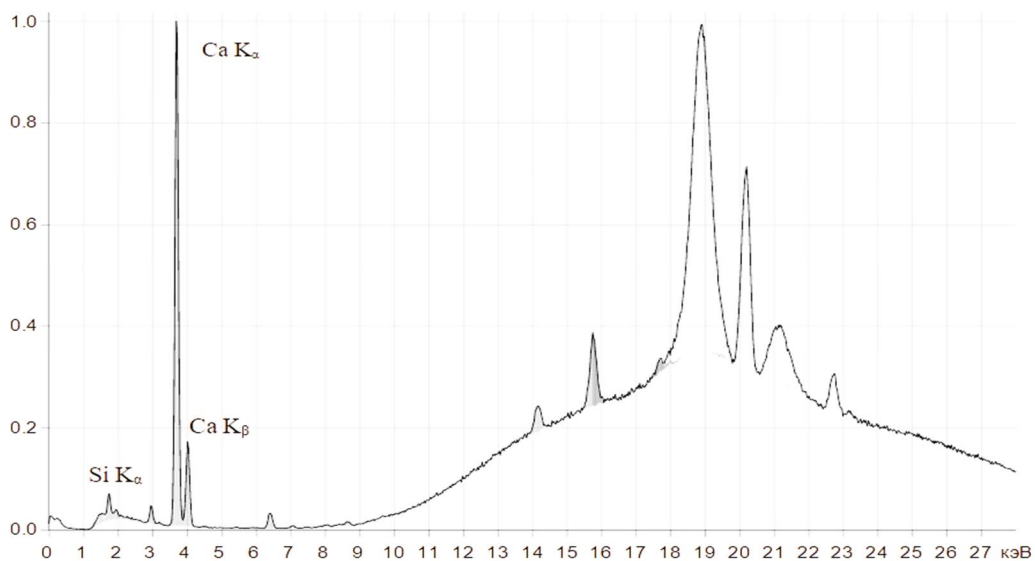


Рис. 3. Спектр натрій-силікатного скла у незакріпленому стані.
Режим для «важких» елементів

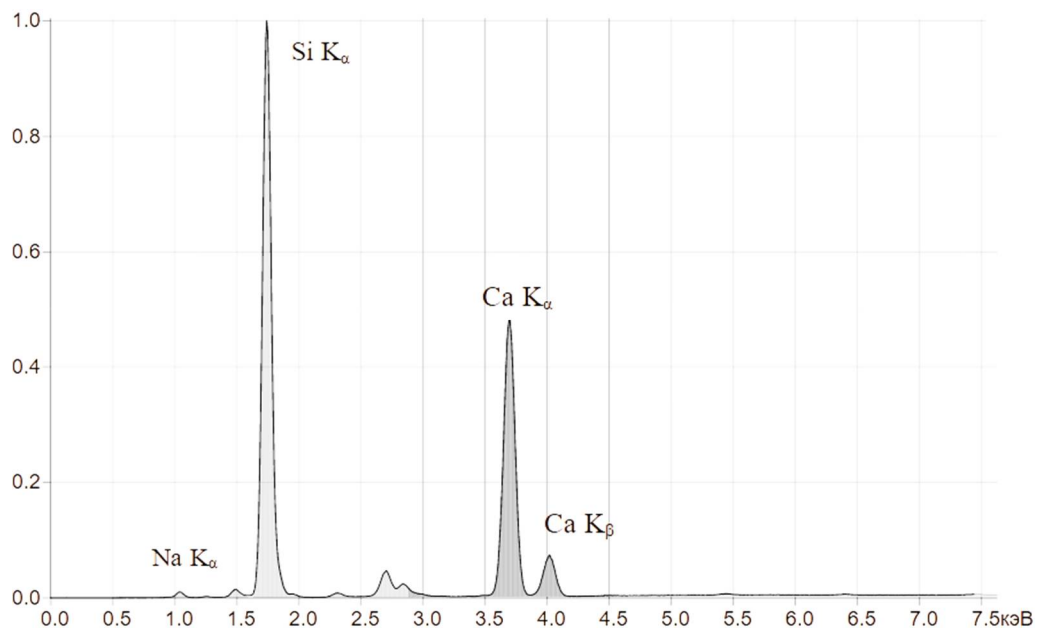


Рис. 4. Спектр натрій-силікатного скла у незакріпленому стані.
Режим для «легких» елементів

Свинцеве скло діагностується за наявністю піків свинцю, кремнію, кальцію (рис. 5, 6). Треба зазначити, що піки свинцю Pb L_α та Pb L_β за енергіями збігаються з піками K-серії арсену. Характеристичний спектр свинцю відрізняється від спектра арсену наявністю третього піку Pb L_γ з енергією 14,8 keV (рис. 5).

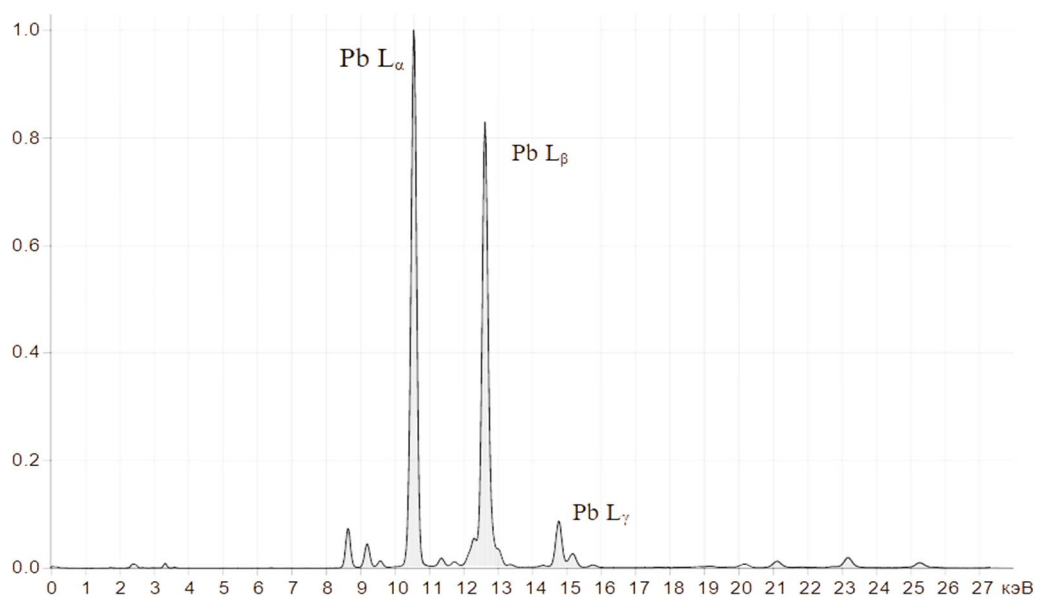


Рис. 5. Спектр свинцевого скла у незакріпленому стані.
Режим для «важких» елементів

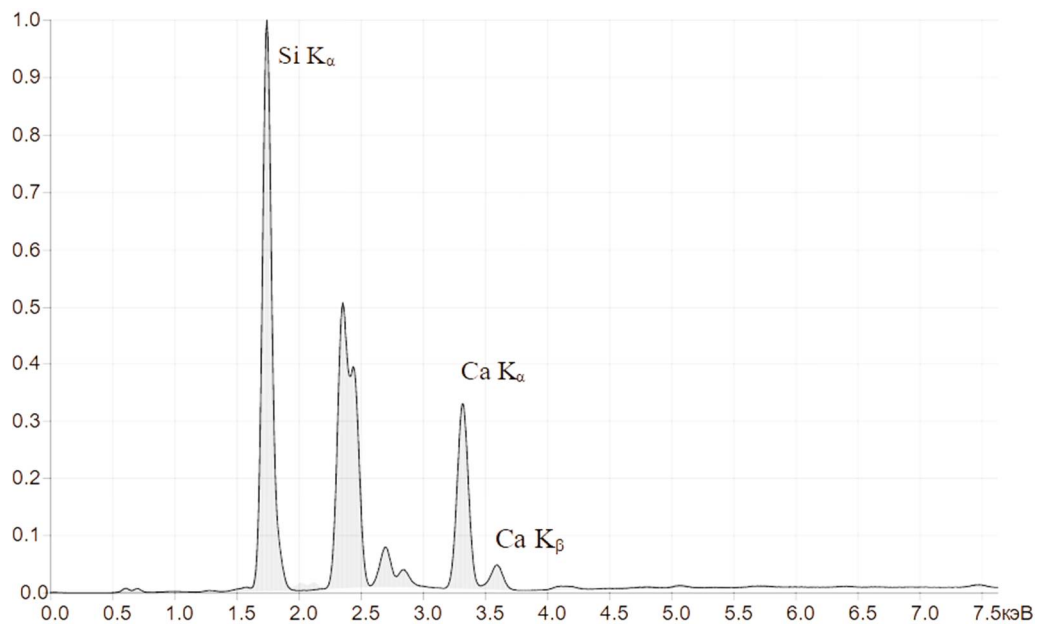


Рис. 6. Спектр свинцевого скла у незакріпленому стані.
Режим для «легких» елементів

Кубічний цирконій діагностується за піками К-серії ітрію та цирконію (рис. 7). Треба зазначити, що спектр кубічного цирконію обов'язково містить одночасно два піки – ітрію на 15 кеВ та цирконію на 15,8 кеВ. Наявність лише піка цирконію на 15,8 кеВ вказує на цирконійвмісне скло.

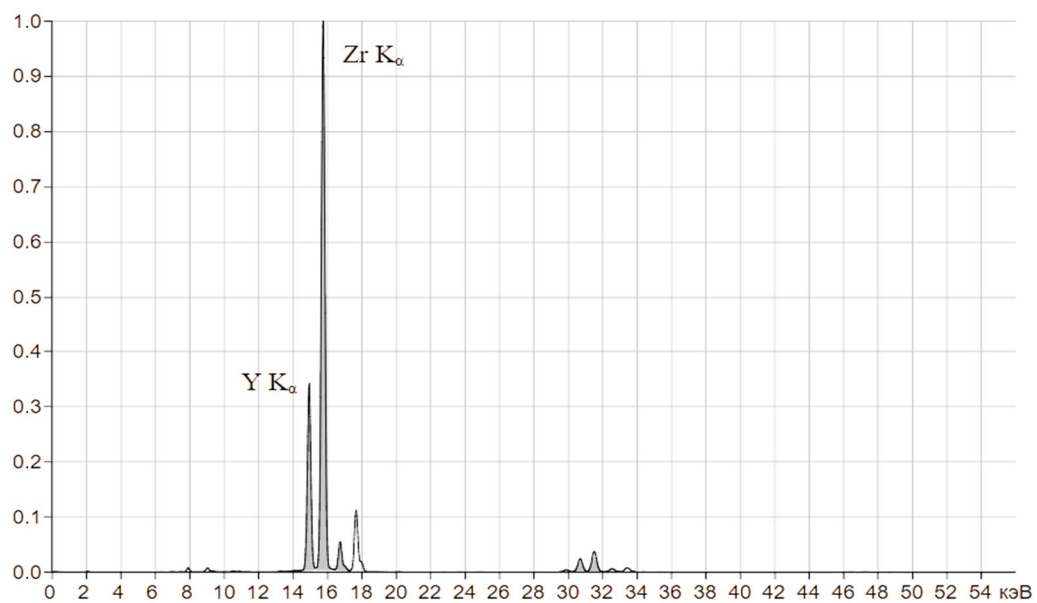


Рис. 7. Спектр кубічного цирконію у незакріпленому стані.
Режим для «важких» елементів

Кварц діагностується по одиночному інтенсивному піку кремнію на 1,8 кеВ (рис. 8-9).

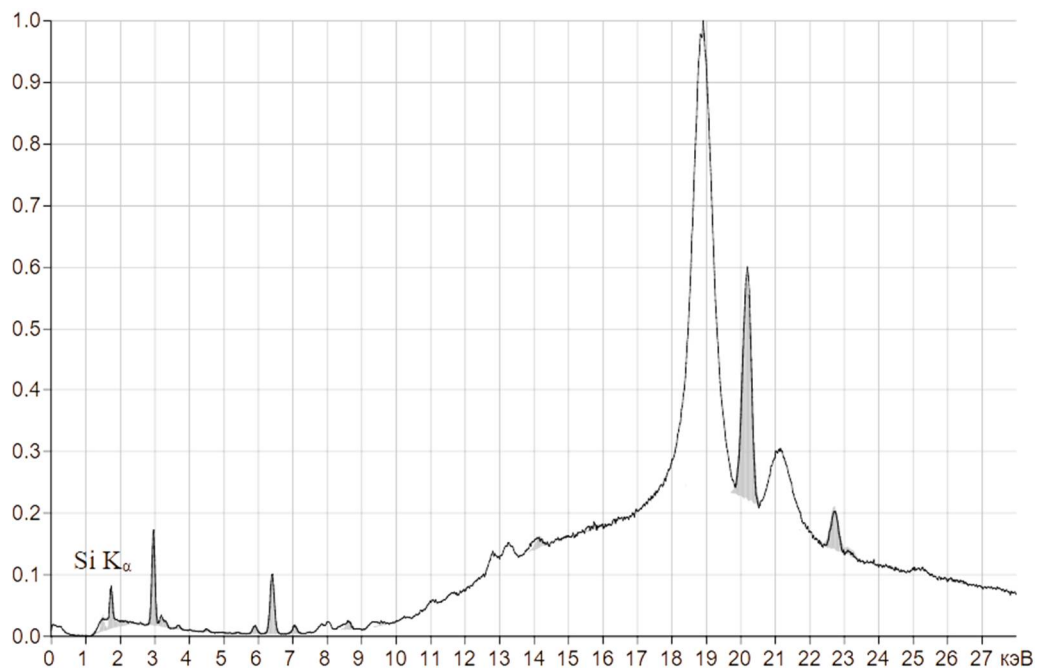


Рис. 8. Спектр кварцу у незакріпленому стані.
Режим для «важких» елементів

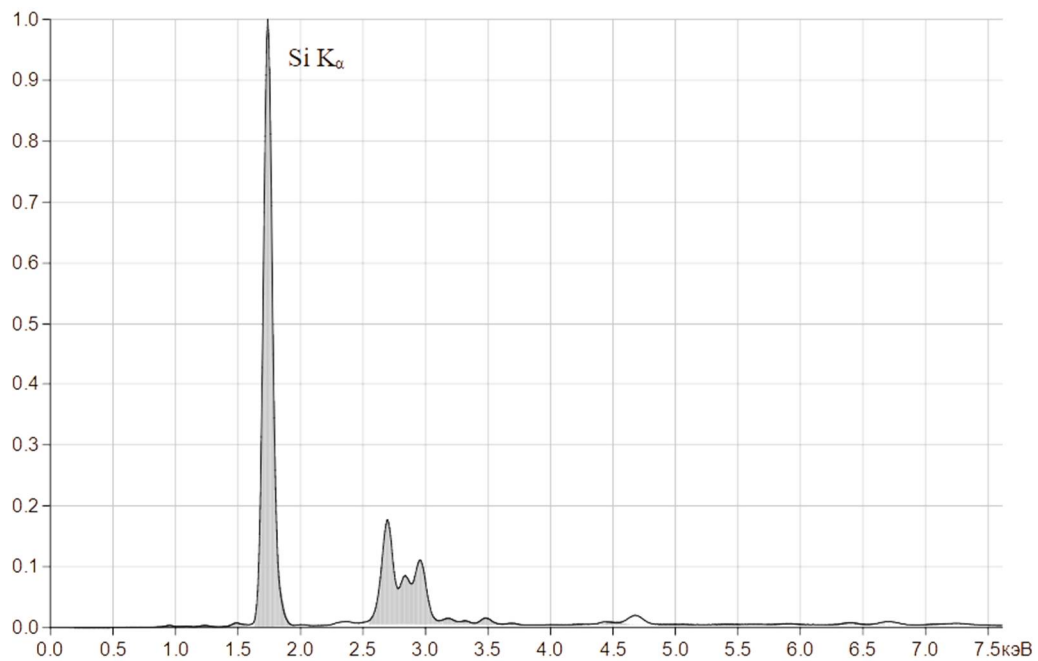


Рис. 9. Спектр кварцу у незакріпленому стані.
Режим для «легких» елементів

Лейкосапфір діагностується по одиночному інтенсивному піку алюмінію на 1,5 кеВ (рис. 10).

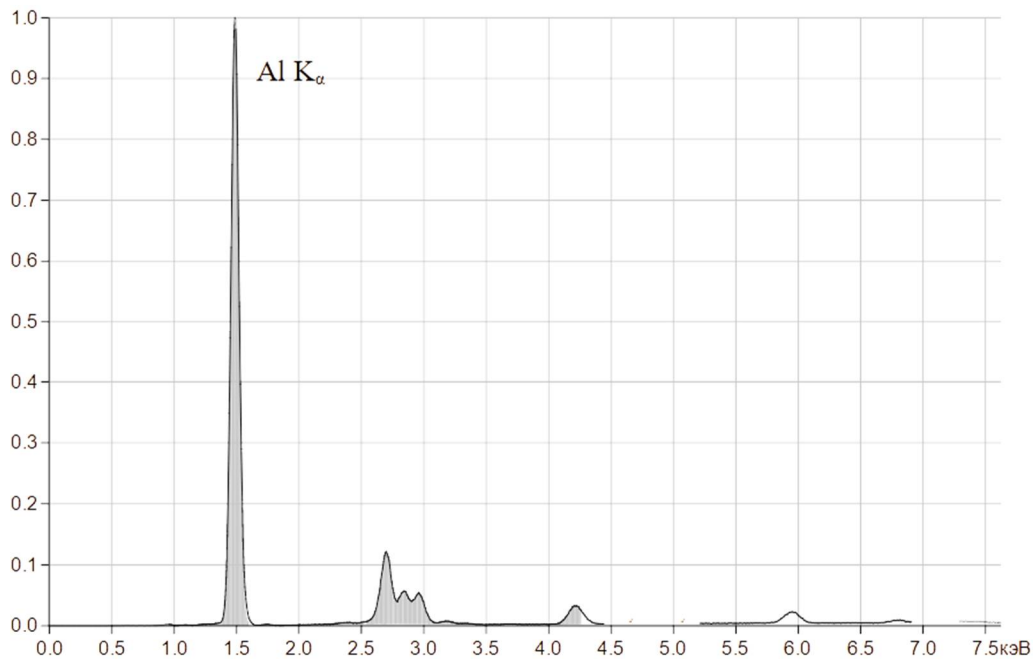


Рис. 10. Спектр лейкосафіру у незакріпленому стані.
Режим для «легких» елементів

Ітрій-алюмінієвий гранат діагностується по піках ітрію та алюмінію (рис. 11-12).

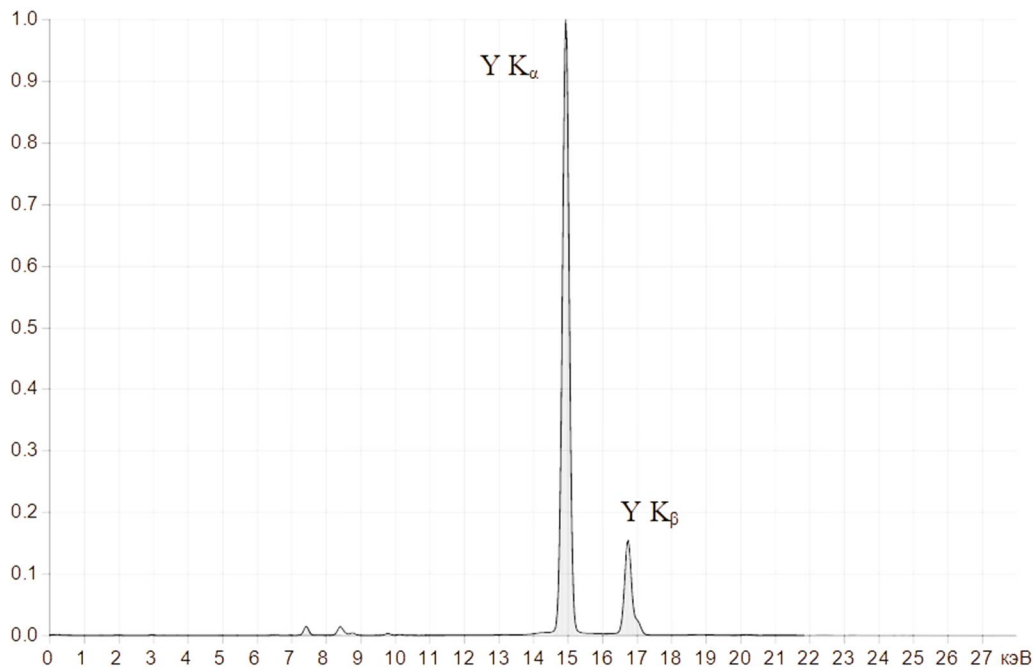


Рис. 11. Спектр ітрій-алюмінієвого граната в незакріпленому стані.
Режим для «важких» елементів

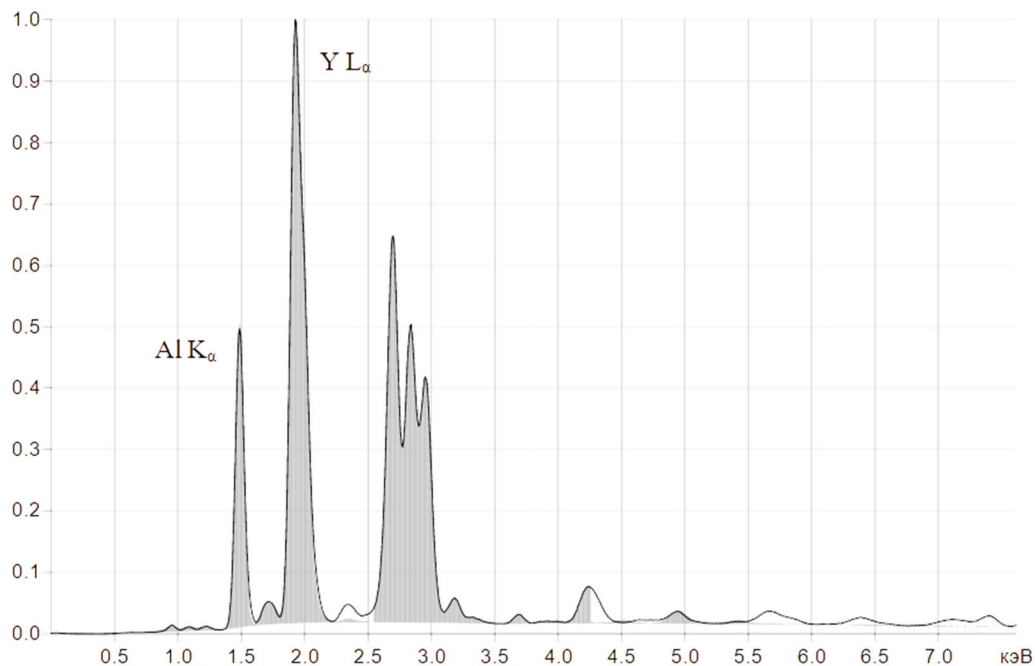


Рис. 12. Спектр ітрій-алюмінієвого граната в незакріпленому стані.
Режим для «легких» елементів

Спектр діаманта у вільному стані характеризується повною відсутністю піків елементів з енергіями більше ніж 0,27 кеВ (вуглець) (рис. 13). Безперервний спектр у діапазоні 14-32 кеВ та піки на 20,16 кеВ, 22,72 кеВ, 17,44 кеВ, 19,60 кеВ зумовлені власним випромінюванням родієвого анода трубки та молібденової мішені (рис. 14).

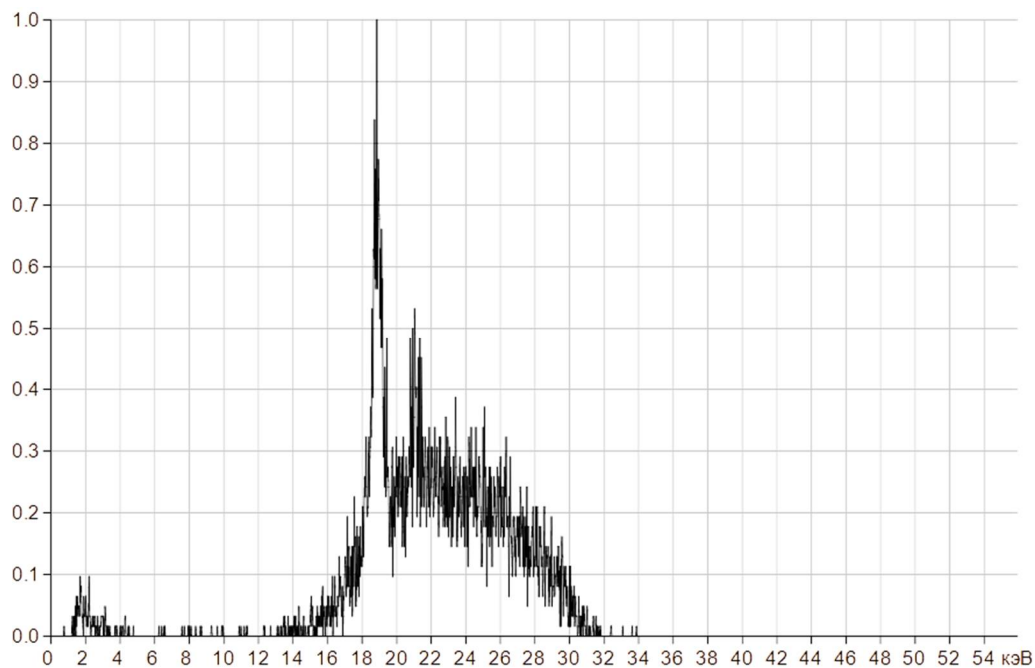


Рис. 13. Спектр діаманта у незакріпленому стані.
Режим для «важких» елементів

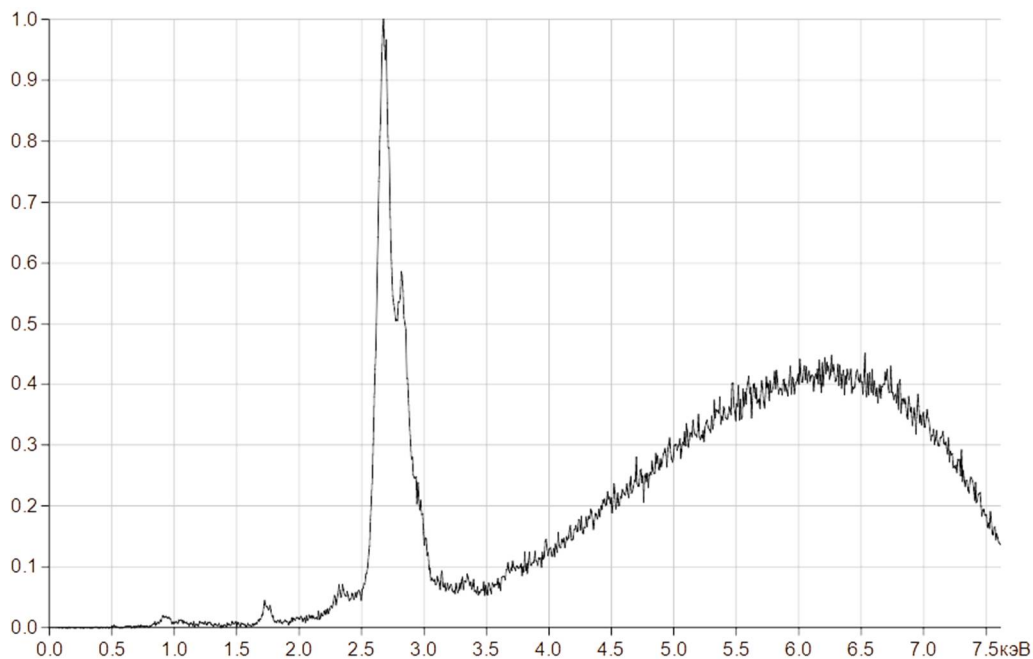


Рис. 14. Спектр діаманта у незакріпленому стані.
Режим для «легких» елементів

На спектрі, отриманому від діаманта, закріпленого в ювелірному виробі, можуть бути наявні лише піки елементів, що входять до складу сплаву (цинк, мідь, золото) (рис. 15).

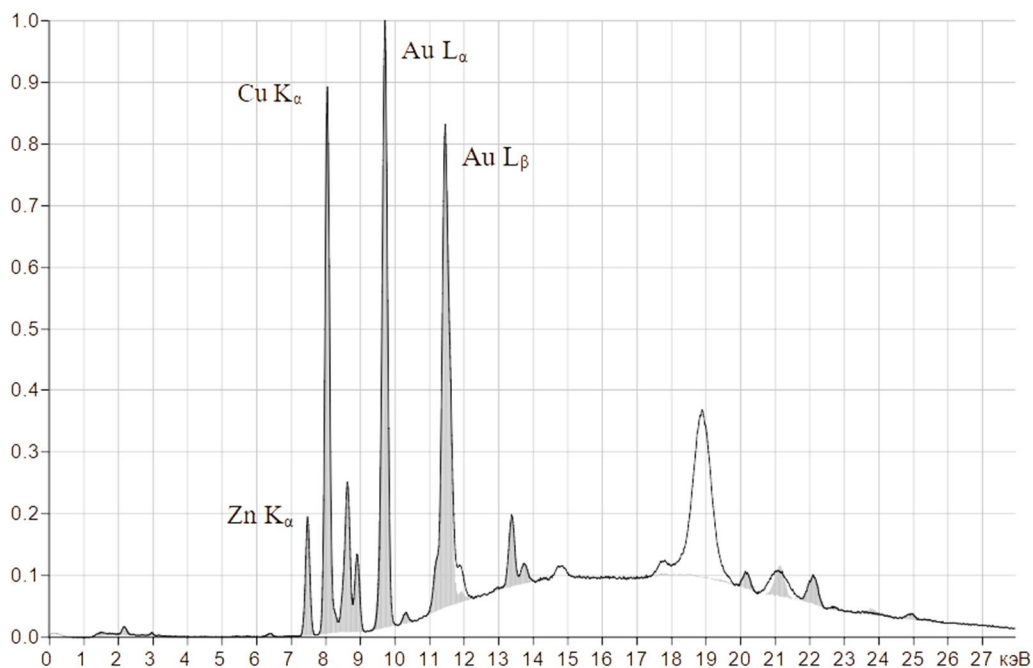


Рис. 15. Спектр від діаманта у виробі. Режим для «важких» елементів

Висновки. За результатами виконаного дослідження встановлено, що за допомогою методу енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу можливе діагностування діамантів як у вільному стані, так і закріплених у ювелірних виробках. Розрізнення діамантів від дорогоцінних каменів та скла, які використовують якості їх імітації, достовірно відбувається за наявності на характеристичних спектрах піків елементів, що входять до складу досліджуваних каменів та скла.

Використання методу енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу рекомендується для діагностики діамантів та їх імітацій у випадках, коли загальноприйнятими діагностичними методами (визначення густини, показника заломлення, оптичного характеру) неможливо достовірно отримати параметри, необхідні для визначення назви каменя.

Список використаних джерел

1. Оболенцева-Красивська О. С. Судова гемологічна експертиза: генеза та сучасний стан. *Актуальні проблеми правового забезпечення протидії злочинності* : тези доповідей учасників науково-практ. семінару (14 травня 2020). Харків : Науково-дослідний інститут публічної політики і соціальних наук, 2020. С. 48–50.
2. Open database of minerals, rocks, meteorites and the localities they come from. URL: <https://www.mindat.org/>.
3. ТУ У 36.2-21587162.001-2002.
4. Nangeelil K., Dimpfl P., Mamtimin M., Huang S., Sun Z. Preliminary study on forgery identification of Hetian Jade with Instrumental Neutron Activation Analysis. *Applied Radiation and Isotopes*. 2023. Vol. 191. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2022.110535>.
5. Bieler E., Franz L., Phyo M. M., Krzemnicki M. S., Balmer W. A. Spinel from Mogok, Myanmar – A Detailed Inclusion Study by Raman Microspectroscopy and Scanning Electron Microscopy. *The Journal of Gemmology*. 2019. Vol. 36 (5). S. 418–435. URL: <https://doi.org/10.1142/S012908351000205110.15506/JoG.2019.36.5.418>.
6. Сурова В. М., Гелета О. Л., Рибнікова О. А. Комплексні спектральні дослідження бірюзи та її основних імітацій. *Коштовне та декоративне каміння*. 2017. № (2). С. 4–9.
7. Daisy J. (2010). Characterization a few Gemstones by X-ray Emission Techniques (EDXRF and EXTERNAL PIXE). *International Journal of PIXE*. 2010. Vol. 21(20). URL: <https://doi.org/10.1142/S0129083510002051>.
8. Dharmendrakumar S. Chauhan, Nanddeep N. Keer, Vinay V. Ghanekar, Prajakta P. Bujade, Mahesh P. Gaonkar, R. Acharya, Hemlata K. Bagla, A. V. R. Reddy. Development and validation of energy dispersive x-ray fluorescence method for quantification of cubic zirconia in diamond matrix. *X-Ray Spectrometry*. 2023. URL: <https://doi.org/10.1002/xrs.3376>.
9. Shen J. Nondestructive identification of gemstones by using a portable XRF–XRD system: an illuminating study for expanding its application in museums. *SN Appl. Sci*. 2020. № 2. 372 s. URL: <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2183-8>.
10. Zhen W., Hiroshi T. Development of Mid-Infrared Absorption Spectroscopy for Gemstone Analysis. *Minerals*. 2023. № 13(5). 625 s. URL: <https://doi.org/10.3390/min13050625>.
11. Beckhoff B., Kanngießner B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H. Handbook on Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Springer, Berlin, 2006. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-36722-2>.
12. Mudgal P., Chieng R., Nel M. Characteristic radiation. *Reference article, Radiopaedia.org*. URL: <https://doi.org/10.53347/rID-25429>.
13. Henry D., Goode J. Wavelength-Dispersive X-Ray Spectroscopy (WDS). *The Science Education Resource Center at Carleton College*. 2018. URL: https://serc.carleton.edu/msu_nanotech/methods/wds.html.
14. Scimeca M., Bischetti S., Lamsira H. K., Bonfiglio R., Bonanno E. Energy Dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis. *European Journal of Histochemistry*. 2018. 62(1):2841. URL: <https://doi.org/10.4081/ejh.2018.2841>.
15. Представляємо професійний РФА-спектрометр. URL: https://elvatech.com/uk/products-3/elvax-pro/?utm_source=google&utm_medium=cpc&utm_campaign=elvatech.com_analyzer_pmax_max_conv_ua&utm_content=&utm_term=&gclid=CjwKCAjw5_GmBhBIEiwA5QSMxBkXvzwVjej_4IOEb8CrmhMg3jq3PUdY5WuZm2Elej03SgQ7POaQ_xoC92YQAvD_BwE.

Надійшла до редакції 20.11.2023

References

1. Obolientseva-Krasyvska O. S. Sudova hemolohichna ekspertyza: heneza ta suchasnyi stan. Aktualni problemy pravovoho zabezpechennia protydii zlochynnosti [Forensic hemological examination: genesis and current status. Actual problems of legal protection against crime] : tezy dopovidei uchasnykiv naukovo-prakt. seminaru (14 travnia 2020). Kharkiv : Naukovo-doslidnyi instytut publichnoi polityky i sotsialnykh nauk, 2020. S. 48–50. [in Ukr.].
2. Open database of minerals, rocks, meteorites and the localities they come from. URL: <https://www.mindat.org/>.
3. TU U 36.2-21587162.001-2002.
4. Nangeelil K., Dimpfl P., Mamtimin M., Huang S., Sun Z. Preliminary study on forgery identification of Hetian Jade with Instrumental Neutron Activation Analysis. *Applied Radiation and Isotopes*. 2023. Vol. 191. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2022.110535>.
5. Bieler E., Franz L., Phyo M. M., Krzemnicki M. S., Balmer W. A. Spinel from Mogok, Myanmar – A Detailed Inclusion Study by Raman Microspectroscopy and Scanning Electron Microscopy.

The Journal of Gemmology. 2019. Vol. 36 (5). S. 418–435. URL: <https://doi.org/10.1142/S012908351000205110.15506/JoG.2019.36.5.418>.

6. Surova V. M., Heleta O. L., Rybnikova O. A. Kompleksni spektralni doslidzhennia biriuzy ta yii osnovnykh imitatsii [Complex spectral studies of turquoise and its main imitations]. Koshtovne ta dekoratyvne kaminnia. 2017. № (2). S. 4–9. [in Ukr.].

7. Daisy J. (2010). Characterization a few Gemstones by X-ray Emission Techniques (EDXRF and EXTERNAL PIXE). International Journal of PIXE. 2010. Vol. 21(20). URL: <https://doi.org/10.1142/S0129083510002051>.

8. Dharmendrakumar S. Chauhan, Nanddeep N. Keer, Vinay V. Ghanekar, Prajakta P. Bujade, Mahesh P. Gaonkar, R. Acharya, Hemlata K. Bagla, A. V. R. Reddy. Development and validation of energy dispersive x-ray fluorescence method for quantification of cubic zirconia in diamond matrix. X-Ray Spectrometry. 2023. URL: <https://doi.org/10.1002/xrs.3376>.

9. Shen J. Nondestructive identification of gemstones by using a portable XRF–XRD system: an illuminating study for expanding its application in museums. SN Appl. Sci. 2020. № 2. 372 s. URL: <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2183-8>.

10. Zhen W., Hiroshi T. Development of Mid-Infrared Absorption Spectroscopy for Gemstone Analysis. Minerals. 2023. № 13(5). 625 s. URL: <https://doi.org/10.3390/min13050625>.

11. Beckhoff B., Kanngießler B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H. Handbook on Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Springer, Berlin, 2006. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-36722-2>.

12. Mudgal P., Chieng R., Nel M. Characteristic radiation. Reference article, Radiopaedia.org. URL: <https://doi.org/10.5334/rID-25429>.

13. Henry D., Goodge J. Wavelength-Dispersive X-Ray Spectroscopy (WDS). The Science Education Resource Center at Carleton College. 2018. URL: https://serc.carleton.edu/msu_nanotech/methods/wds.html.

14. Scimeca M., Bischetti S., Lamsira H. K., Bonfiglio R., Bonanno E. Energy Dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis. European Journal of Histochemistry. 2018. 62(1):2841. URL: <https://doi.org/10.4081/ejh.2018.2841>.

15. Predstavlyayemo profesiynny RFA-spektrometr. [Introducing a professional X-ray spectrometer]. URL: https://elvatech.com/uk/products-3/elvax-pro/?utm_source=google&utm_medium=cpc&utm_campaign=elvatech.com_analyzer_pmax_max-conv_ua&utm_content=&utm_term=&gclid=CjwKCAjw5_GmBhBIEiwA5QSMxBkXvzwVjej_4IOEb8CrnhMg3jq3PUdY5WuZm2Elej03SgQ7POaQ_xoC92YQAvD_BwE.

ABSTRACT

Khalil Kaltaiev. The use of energy-dispersive X-ray fluorescence analysis in the diagnosis of diamonds. One of the difficult tasks of the forensic gemological examination is the diagnosis of diamonds, given the presence on the market of a large number of imitation precious stones, both of natural origin and obtained in laboratory conditions. Due to the high value of diamonds, a non-destructive approach is usually used to diagnose them, which excludes the use of such research methods as determination of hardness, fracture, brittleness, cleavage, etc. Diamonds embedded in jewelry are difficult to diagnose, as it becomes impossible to determine such important diagnostic properties as density, refractive index, and optical character. The possibilities of diagnosing diamonds, precious stones and glass used as imitations of diamonds, using a laboratory energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer ElvaX Pro with a solid-state semiconductor X-ray detector, are considered.

It is shown that according to the strictness of such criteria as the number of elements to be determined, the accuracy of the results, the laboriousness and duration of each determination, the method of energy-dispersive X-ray fluorescence analysis is a powerful non-destructive tool for diagnosing diamonds both in the free state and encased in jewelry. It is recommended to use the energy-dispersive X-ray fluorescence analysis method as a fast and reliable instrument for diagnosing diamonds in cases where it is impossible to reliably obtain the parameters necessary for determining the name of the stone (hardness, density, refractive index, optical character) by conventional diagnostic methods.

Keywords: diamonds, gemological research, energy-dispersive X-ray fluorescence analysis.