

3. ĎALŠIE FAKTORY OVPLYVNÚJÚCE KVANTITATÍVNU ANALÝZU

Ak by sme poznali údaje všetkých parametrov rovnice (2), čo je veľmi nepravdepodobné, chybnú kvantitatívnu analýzu by mohli spôsobiť iba nepresné merania intenzity reflexov, čo sa dá veľmi dobre eliminovať. Našťastie s väčšinou parametrov rovnice (2) je možné si úspešne poradiť a problémy pri riešení kvantitatívnej analýzy vznikajú iba pri niektorých z nich.

$$I = KWf(1/V^2(1/\delta)|F|^2(1 + \cos^2 2\theta)(1/\sin 2\theta)\psi(1/\mu^*) \quad (2)$$

I – integrovaná intenzita reflexu po rtg-difrakcii

K – konštanta zahŕňajúca množstvo fyzikálnych veličín napr. vlnovú dĺžku dopadajúceho rtg-žiarenia, náboj a hmotnosť elektrónu. Konštanta je tiež ovplyvnená parametrami prístroja.

Wf – hľadané množstvo minerálu vo vzorke

F – štruktúrny faktor, nameraná hodnota intenzity difraktovaného lúča, v závislosti od atómov a ich usporiadania v základnej bunke minerálu (resp. v celom minerály)

V – objem základnej bunky

δ – hustota minerálu

μ^* - absorpčný koeficient zmesi minerálov

$1 + \cos^2 2\theta$ – polarizačný faktor

$1/\sin 2\theta$ – Lorentzov faktor monokryštálu

ψ – (powder ring distribution faktor) distribučný faktor, ktorý je kontrolovaný osovou divergenciou (rozbiehavosťou na Sollerovej štrbine), difrakčným uhlom 2θ a prednostnou orientáciou kryštalografických plôch, ktoré produkujú difrakčnú intenzitu

Väčšina neílových minerálov sa skladá z veľkého množstva (stovky základných buniek) koherentne difraktujúcich domén. Šírka reflexu je preto iba výsledok optickej rozlišovacej schopnosti difraktometra. Na druhej strane ílové minerály poskytujú rôzne široké reflexy súvisiace s ich malými koherentne difraktujúcimi doménami, štruktúrnou neusporiadanosťou. Zlá kryštalinita spôsobená defektmi medzi základnými bunkami alebo malými kryštálmi zapríčiňuje pokles výšky reflexov, ale nie ich integrovanej intenzity. Tento efekt variability kryštálov je eliminovaný meraním plochy reflexu.

Hodnoty hustoty a objemu pre daný minerál sú necitlivé k variabilite zloženiu väčšiny minerálov. Výnimkou môžu byť chlority, ich hustota sa pochybuje od 2,6 do 3,3 g/cm³, preto zanedbanie vplyvu hustoty môže v tomto prípade viesť k chybným údajom o kvantite chloritu.

Absorbčný koeficient je možné eliminovať použitím vnútorného štandardu alebo normalizovaním meraných hodnôt na 100%. Problémy môžu nastať pri mineráloch s vysokou absorpciou rtg-žiarenia, hlavne keď sa jedná o veľké kryštály. Mikroabsorbcia sa vyskytuje hlavne v hrubých frakciách, ak jej zložky majú veľmi rozdielny absorpčný koeficient a zapríčiňuje podhodnotenie zložiek s vysokou absorpciou. Efekt sa zmiernuje so zjemňovaním frakcie. Absorpčné koeficienty závisia od vlnovej dĺžky rtg. žiarenia, ale aj od chemického zloženia komponentov v zmesi. Vysokú absorpciu pri použití Cu rtg. lampy majú na Fe bohaté minerály (pyrit, siderit, oxidy Fe). Na **obrázku 10** môžete vidieť nepresnosti kvantitatívnej analýzy pri použití Cu lampy aj napriek použitiu jemnej frakcie pod 10 μm . Fe alebo Co rtg. lampa by bola oveľa lepšia voľba, pretože absorpčný kontrast je nimi výrazne redukovaný.

Minerál	μ^* (cm^2g^{-1})	nameraná koncentrácia
K-živec	50.6	50
kalcit	73.4	47
siderit	151.5	39
pyrit	190	32

Obr. 10. Efekt mikroabsorbcie pri použití Cu rtg. lampy na nameranú koncentráciu minerálov v zmesi s rovnakým množstvom kremeňa ($\mu^*=36,4 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$).

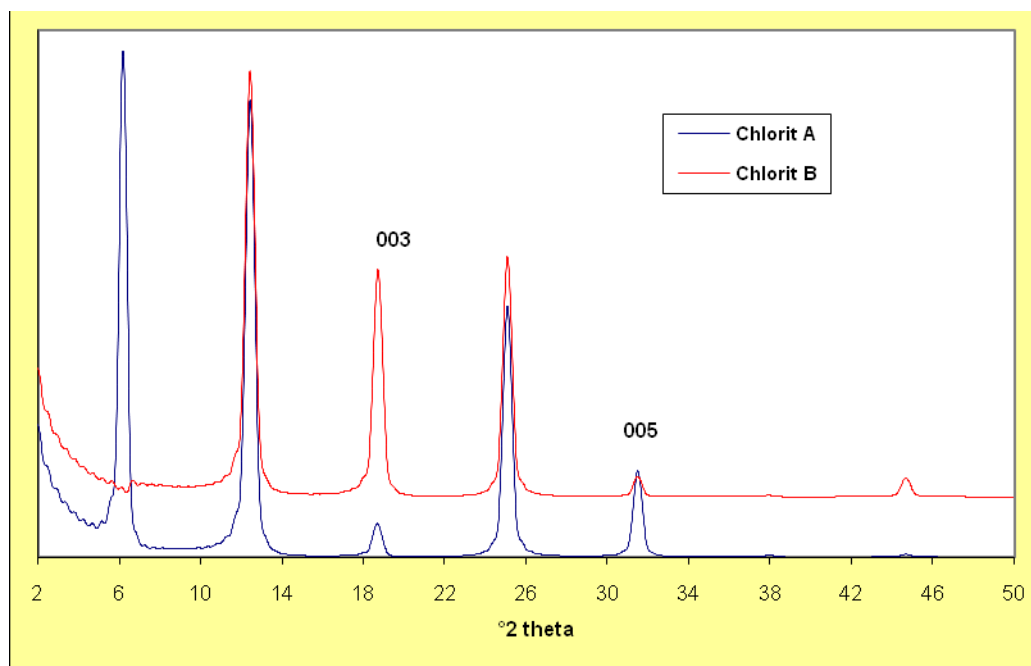
Variabilita štruktúrneho faktora F od vzorky ku vzorke, môže byť hlavným zdrojom nepresností pri kvantitatívnej analýze. F je kontrolovaný chemickým zložením a usporiadaním atómov v základnej bunke. Ak sa stred symetrie premieta na os Z , čo je pre väčšinu ílov, F je možné vyjadriť nasledovne:

$$F(001) = \sum_n P_n f_n \cos(2\pi l z_n / c)$$

Rovnica ukazuje rozšírenú formu, kde fázový uhol $\varnothing = 2\pi l(z_n/c)$. P_n je počet atómov typu P pre atómovú vrstvu, f_n je rozptylová sila každého z nich, l je poradie reflexu, z_n je posun atómovej vrstvy a c je výška základnej bunky.

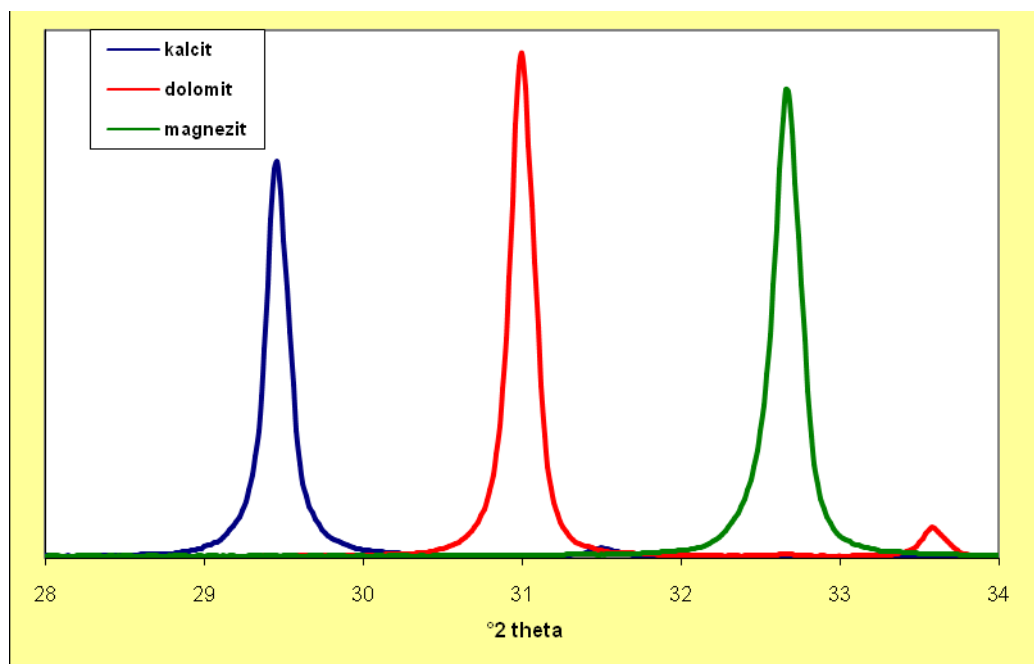
Zatiaľ čo zmeny v pozíciách atómov sú napr. pri ílových mineráloch malé a majú malý efekt na F , variabilita chemického zloženia môže spôsobiť veľké zmeny v F . Rozptyl rtg-lúča na atóme súvisí s počtom jeho elektrónov. Malé zmeny nastanú pri substitúcii Mg^{2+} za Al^{3+} alebo Al^{3+} za Si^{4+} , pretože všetky tieto katióny majú rovnaký počet elektrónov. Na druhej strane substitúcia Fe a Al spôsobí značné zmeny štruktúrneho faktora. Fe^{2+} má 24 elektrónov v porovnaní s 10 elektrónmi Al^{3+} . Podobne aj veľké atómové číslo K ako medzivrstevného katiónu pri sľudách, spôsobuje, že množstvo K ovplyvňuje F . Vplyv oboch iónov znásobuje ich pozícia v strede symetrie kolmej na Z . Glaukonit je z tohto pohľadu najhorší variant,

pretože obsahuje aj Fe aj K. Zlepšiť kvantitatívnu analýzu na Fe bohatých ílových minerálov je možné použitím štandardu s rovnakým zložením, čo je dosť problematické. Pre názornosť ako môže chemické zloženie ovplyvniť intenzitu i pozíciu reflexu je možné ukázať si dva príklady: intenzita bazálnych chloritových reflexov je silne ovplyvnená obsahom Fe (**Obr. 11**); pozícia karbonátových reflexov sa pohybuje medzi koncovými členmi v závislosti od substitúcie katiónov (Ca, Mg, Fe) v štruktúre (**Obr. 12**).



Obr. 11. Porovnanie modelov dvoch orientovaných rtg. difrakčných záznamov. Tri-trioctaedrické chlority majú rovnaké množstvo Fe v štruktúre, ale rôzne rozložené. Chlorit A má prevahu Fe v oktaedrickej sieti vo vrstve 2:1 a chlorit B má Fe predovšetkým v oktaedrickej sieti v medzivrství. Modely boli pripravené v programe Newmod (Reynolds, 1985).

Polarizačný ($1 + \cos^2 2\theta$) a monokryštálový ($1/\sin 2\theta$) faktor sú nezávislé od prístroja a vzorky, a preto nerobia problém pri kvantitatívnej analýze. Distribučný faktor ψ však závisí od vzorky i od prístroja. Faktor ψ sa týka frakcie kryštálov, ktoré sú vo vzorke orientované tak, že difraktujú do vstupnej štrbiny pri danom uhle 2θ . ψ je konštantný pre monokryštál a proporčný k $1/\sin 2\theta$ pre neorientovaný preparát, ale tieto prípady sú takmer nikdy nepoužiteľné pre ílové minerály. Distribučný faktor je možné vypočítať pre orientované ílové minerály, ak je meraná prednostná orientácia. Takáto procedúra je však nepraktická z hľadiska rutínnej analýzy a zložitá až nemožná, ak nie sú ílové minerály v agregátoch dobre orientované a nie je prístup k dvojkruhovému difraktometru.



Obr. 12. Ukážka posunu rtg. difrakčných reflexov 104 kalcitu, dolomitu a magnezitu. Rtg. difrakčné záznamy sú zo štandardov v programe RockJock (Eberl, 2003).

σ^* je štandardná odchýlka odklonu kryštálov od povrchu vzorky. Pre monokryštál je σ^* rovná 0 a pre neorientovaný preparát rovná nekonečnu. Teoreticky ideálne orientovaný preparát by mal hodnotu tiež nula. Bežné merania, ale ukazujú pre orientované preparáty σ^* hodnoty od 4 do 30°. Dobrá orientácia produkuje intenzívne 00l reflexy a zlá orientácia je príčinou zlého záznamu obsahujúceho reflexy hkl.

Akákoľvek snaha o spoločnú akceptovateľnú rtg-difrakčnú kvantitatívnu analýzu pre neílové (kremeň, živce, karbonáty...) a íly z orientovaného preparátu je zbytočná, pretože nikdy nedosiahneme rovnakú orientáciu. Z rovnakého hľadiska nie je možné kvantifikovať vláknité alebo trubičkovité íly, halloysit a palygorskit, z orientovaných preparátov.

Prednostná orientácia má ďalší významný vplyv na intenzitu, pretože robí intenzitu závislú od difrakčného uhla. Hodnota intenzity bazálnych reflexov klesá zo vzrastajúcim uhlom 2θ , s ktorým sa prednostná orientácia zhoršuje (σ^* sa zväčšuje). Efekt orientácie na intenzitu je tiež ovplyvňovaný usporiadaním Sollerovej štrbiny v difraktometri.

Iba dve metódy môžu byť použité pre elimináciu chýb zapríčinených rôznorodosťou každej vzorky v prednostnej orientácii. Prvou je používať neorientované preparáty, avšak za cenu citlivosti a presnosti, pretože bazálne reflexy ílových minerálov budú slabé. Druhou možnosťou je použiť orientované preparáty, ale používať pri porovnávaní intenzít iba reflexy, ktoré majú veľmi blízku pozíciu 2θ . Pretože takéto reflexy sú v podstate nezávislé od kolimácie Sollerovej štrbiny a prednostnej orientácie. Z toho vyplýva, že napríklad pomer

reflexov chlorit 001/illite 005 je jedna z najhorších možností. Oveľa lepšie možnosti sú chlorit 003/illit 002 alebo chlorite 004/illit 003.