

4. POSTUPY A PROGRAMY PRE VÝPOČET FÁZOVEJ KVANTIFIKÁCIE KOMPONENTOV

V predošlých dvoch kapitolách sme poukázali na množstvo faktorov, ktoré majú vplyv na presnosť kvantitatívnej analýzy. V nasledovnej kapitole Vám ukážeme niekoľko koncepcii kvantitatívnej analýzy a ako sa ich autori vysporiadali s uvedenými problémami.

Skupina vedcov pracujúcich pre ropnú spoločnosť Chevron, modifikovala jedno fázovú maticovo-vyrovňavajúcu techniku (single-line matrix-flushing technique), čo znamená že porovnávali integrovanú intenzitu neznámeho minerálu s vnútorným štandardom. Šrodoň *et al.* používajú vnútorný štandard ZnO (10 % z celkového množstva analyzovanej vzorky). ZnO bol vybraný ako vnútorný štandard pre jeho intenzívne a lepšie situované reflexy ako bežnejšie používaný Al₂O₃. Použitie vnútorného štandardu obchádza meranie a zisťovanie absorpčného koeficientu jednotlivých minerálov vo vzorke ako aj celej vzorky. Je to vďaka faktoru minerálnej intenzity (MIF), ktorý je nezávislým parametrom na koncentrácii minerálu X a štandardu S v zmesi, na celkovom absorpčnom koeficiente a zároveň nie je ovplyvnený prítomnosťou ďalšej fázy. Tu si môžeme ukázať ich základné rovnice, z ktorých vychádza ich kvantitatívna analýza:

$$\%X = \frac{I_x \mu_m^*}{K_x} \quad (3)$$

Hmotnostné percento minerálu X (%X) v zmesi m je úmerné intenzite reflexu tohto komponentu (I_x) na rtg. zázname tejto zmesi. μ_m^* je absorpčný koeficient zmesi a K_x je konštanta pre vybraný reflex, ktorý závisí od štruktúry, zloženia a hustoty minerálu X ako aj od experimentálnych podmienok XRD difraktometra.

Keďže sa používa vnútorný štandard (S) môžeme vyjadriť pomer štandardu a minerálu X:

$$\frac{\%X}{\%S} = \frac{K_s I_x}{K_x I_s} \quad (4)$$

Ak poznáme hodnoty %X a %S a zmeriame intenzity I_x a I_s , môžeme vypočítať faktor minerálnej intenzity (MIF – mineral intensity factor):

$$MIF = \frac{K_x}{K_s} = \frac{I_x \%S}{I_s \%X} \quad (5)$$

a rovnicu (4) prepísať ako:

$$\frac{\%X}{\%S} = \frac{I_x}{I_s MIF} \quad (6)$$

Nevýhodou tohto prístupu je potreba výpočtu MIF pre každý jeden minerál, nutnosť mať čisté štandardy minerálov. Uvedená metóda je založená na porovnávaní záznamov čistých štandardov s minerálnymi fázami meranej vzorky.

Množstvo neznámeho minerálu X (%X') vo vzorke a množstvo pridaného štandardu do vzorky je možné vyjadriť nasledovne:

$$\%X' = \frac{M_x 100}{M + M_s} \quad \text{a} \quad \%S = \frac{M_s 100}{M + M_s} \quad (7)$$

kde M_x , M_s a M sú množstvá minerálu X, štandardu S a vzorky s pridaným štandardom. Kombináciou rovníc (5, 6 a 7), pamätajúc, že $\%X = (M_x 100)/M$ dostali:

$$\frac{\%X'}{\%S} = \frac{M_x}{M_s} = \frac{\%X M}{M_s 100} = \frac{I_x}{I_s MIF}$$

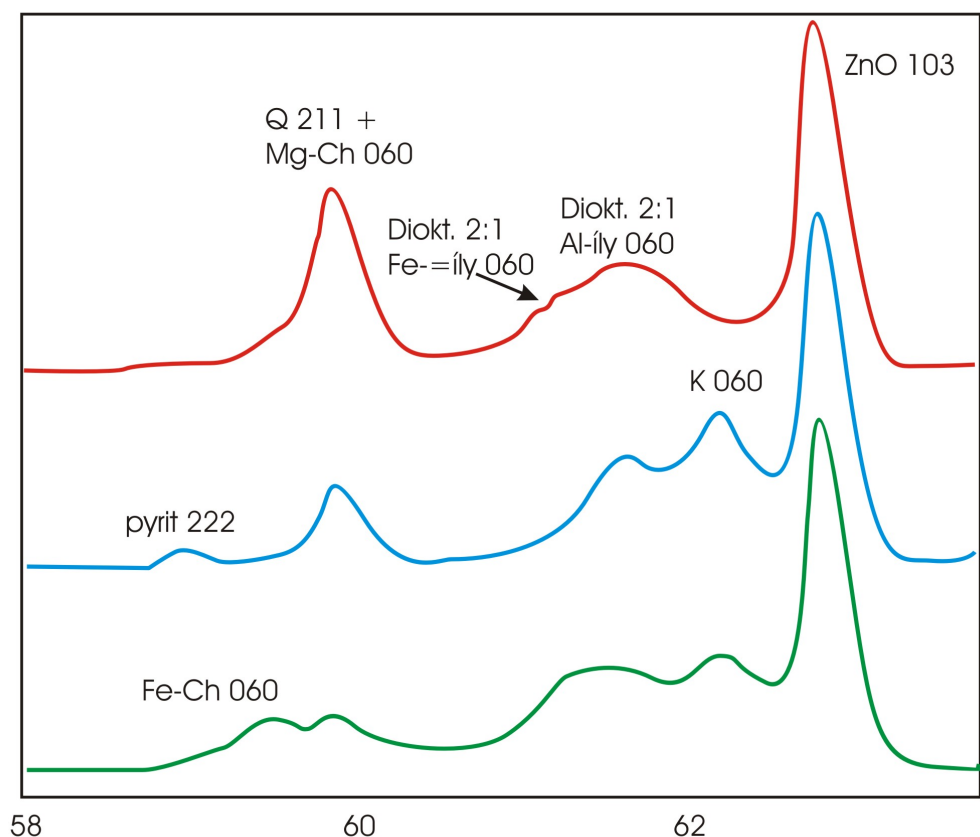
a konečnú rovnicu:

$$\%X = \frac{I_x M_s 100}{M_s MIF} \quad (8)$$

Kde I_x a I_s sú intenzity reflexov patriacich minerálu X a štandardu S vo vzorke so štandardom a %X je aktuálne množstvo minerálu vo vzorke bez štandardu.

Dostatočnú homogenitu jemnej frakcie zabezpečili mlynom McCrone Micronizing Mill. Zrnitostná homogenita pomáha spolu s bočným vkladáním vzorky do držiaka difraktometra, eliminovať prednostnú orientáciu predovšetkým vrstevnatých silikátov. Autori tejto práce sa vysporiadali s variabilným chemickým a štruktúrnym zložením mnohých minerálov selekciou najmenej senzitívnych rtg. difrakčných reflexov na tieto fenomény. Pre jeden minerál bol vybraný jeden reflex (napr. reflex 100 kremeňa $d = 4,27 \text{ \AA}$, všetky vrstevnaté silikáty reflex 060, dolomitový reflex plochy 104 ($d = 2,89 \text{ \AA}$)). Difrakčné záznamy vybraných (na základe identifikácie minerálnych fáz v študovanej vzorke pozri kurz Röntgenová difrakčná analýza kap. 5) čistých minerálnych štandardov sa fitujú s reálnym záznamom v programe QUANTA (žiaľ tento program nie je komerčne dostupný). Tento program porovnáva celé záznamy so zosilnenou váhou na diagnostické oblasti a zoslabenou alebo žiadnou váhou pre oblasti viac senzitívne na štruktúrne a chemické rozdiely ako napr. oblasť pri nízkych uhloch 2θ , kde sú silné bazálne reflexy vrstevnatých silikátov.

Ílové minerály sú veľkou komplikáciou pre kvantitatívnu analýzu a výber oblasti reflexov 060 pre ich stanovenie je veľmi prospešný (**Obr.13**). Napriek tomu nie je možné touto metódou stanoviť obsah viacerých dioktaedrických vrstevnatých silikátov (smektity, sludy a zmiešanovrstevnaté illit-smektity) jednotlivo ale iba celkovo. Keďže reflexy 060 dioktaedrických ílov sa prekrývajú je treba túto metódu kombinovať so štúdiom orientovaných záznamov ílovej frakcie. Autori tohto prístupu sú schopný dostať veľmi presné analýzy, o čom svedčí aj získanie Reynoldsovho pohára.

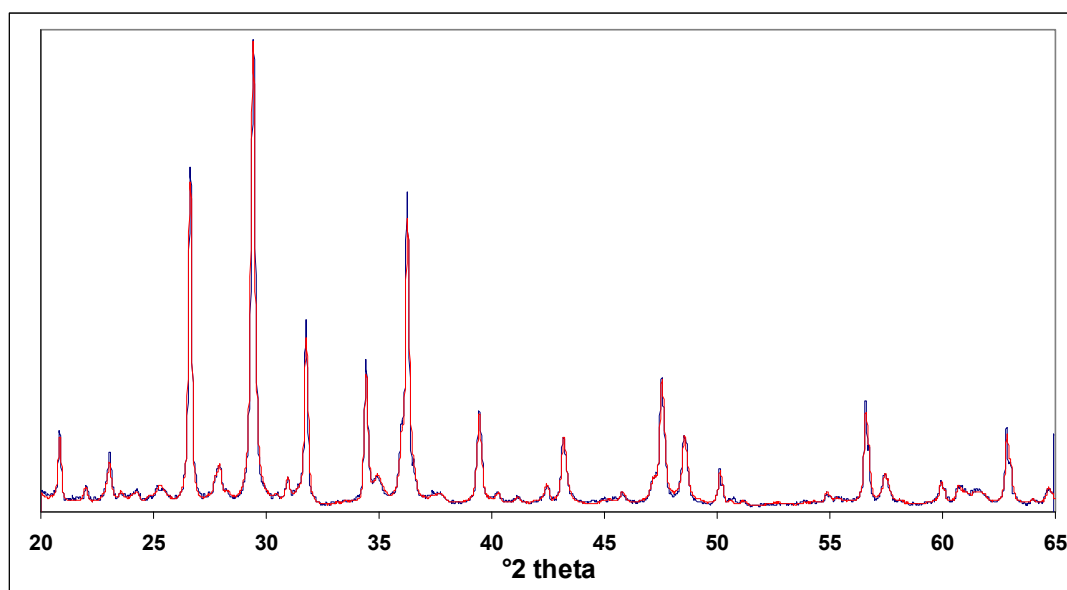


Obr. 13 Ukážka oblasti reflexov 060 vrstevnatých silikátov z troch reprezentatívnych bridlíc.

Na rozdiel od predošlého programu je ďalší program pre kvantitatívnu analýzu voľne dostupný (<ftp://brrcrftp.cr.usgs.gov/pub/ddeberl/RockJock>). Je to program RockJock, ktorý pracuje v prostredí Excel MS Office a bol napísaný Dennisom Eberlom na základe predošlých prác. Využíva porovnávanie integrovanej intenzity neznámych minerálov so štandardom, celo záznamové fitovanie záznamov čistých minerálov s nameraným záznamom a poznatky práce vedcov so Chevronu – prípravu vzoriek a použitie 060 reflexov pre kvantifikáciu ílových minerálov.

Pred samotnou analýzou v programe RockJock je potrebné si určiť kvalitatívne zloženie študovanej vzorky, na základe ktorého sa v programe RockJock vyberú z viac ako stovky prírodných štandardov, tie minerály, ktoré sa nachádzajú v študovanej vzorke. RockJock ponúka široké spektrum minerálov od bežných nerudných minerálov (napr. kremeň, kalcit, muskovit, kaolinit, barit, albit) cez rudné minerály (rutil, ilmenit, pyrit) až po amorfné fázy (rašelina,

vulkanické sklo). Program RockJock prostredníctvom excelovského podprogramu Solver hľadá a vyhodnocuje najlepšie kombinácie vybraných minerálov tak, aby výsledný namodelovaný záznam sa čo najviac podobal pôvodne nameranému (**Obr. 14**). Prekrytie oboch záznamov sa hodnotí číslom prekrytia, ktoré by nemalo byť väčšie ako 0,1. Presnosť programu RockJock bola overená na pripravených zmesiach so známym množstvom. Rozdiel v množstve jedného minerálu bol maximálne 3 %. Autor sa so svojim program umiestňuje pravidelne na stupňoch víťazov v Reynoldsovom pohári.



Obrázok 14. Fitovanie rtg. difrakčného záznamu vápnitého prachovca (modrý) s modelovým záznam (červený) získaným z programu RockJock ako príklad dobrého prekrytia.

Analýzou rovnakých vzoriek na dvoch rôznych difraktometroch (Siemens D500, Boulder, US – na tomto prístroji boli prevedené všetky merania štandardov používajúcich v programe RockJock a Phillips, GÚ SAV, Bratislava) bolo overené (**Obr. 15**), že chyba ktorá sa vnáša použitím iného difraktometra, ako toho na ktorom bolo prevedené merania zo štandardami je zanedbateľná a je možné používať všetky vložené štandardy v programe RockJock. Takto je program RockJock prístupný bez potreby tvorby vlastných štandardov, čo si vyžaduje veľa času i finančných prostriedkov pri získavaní čistých minerálnych fáz.

Vzorka	ULI-L15	K15 ZnO	ULI-K15	K15 ZnO	ULI-T3	T3 ZnO
Difraktometer	Siemens D500	Phillips PW 1710	Siemens D500	Phillips PW 1710	Siemens D500	Phillips PW 1710
Full pattern degree of fit:	0.0945	0.0794	0.0886	0.0724	0.1192	0.0826
Mineral	Hm. %	Hm. %	Hm. %	Hm. %	Hm. %	Hm. %
Kremeň	5.0	6.1	6.35	6.53	7.02	7.75
Mikroklin	1.1	0.0	0.00		0.82	2.01
Ortoklas	9.7	11.8	8.54	6.90	0.57	
Albit	0.0	0.0	0.00	0.00	2.02	2.00
Pyrit	0.1	0.0	0.00	0.00	0.04	0.21
Vulkanické sklo	13.5	15.1	9.07	8.69		
Cristobalit	3.2	3.2	0.36	0.51	0.37	3.86
Organické hmota (rašelina)					45.06	48.16
neusporiadaný kaolinit	8.6	7.4	2.68	1.06	13.90	12.53
Na-smektit (Wyo)	2.1	0.0	2.09	0.00		
Ca-smektit (Wyo)	43.6	48.9	56.93	60.74	11.70	12.58
1Md illit (+ diokt. sfuda & smektit)	10.6	6.6	9.55	6.97	18.49	0.06
Smektit (suma 3 predošlých r.)	56.2	55.5	68.6	67.7		
Biotit (2M1)	1.3	0.8	0.43	1.07		
Muskovit (2M1)/ 2M1 illit (SG4)				0.70		10.73
TOTAL	98.7	99.9	96.01	93.16	100*	100*

Obr. 15. Porovnanie kvantitatívnych analýzy z programu RockJock troch identických vzoriek (bentonitov L15 a K15 a alginitu T3), ktoré boli analyzované na dvoch difraktometroch. * -prepočet na 100%.

Ďalší program, ktorý je voľne dostupný je FULLPAT (<http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/fullpat/>). Rovnako pracuje v prostredí Excel MS Office a používa vnútorný štandard (Al_2O_3) a porovnávanie prírodných štandardov s nameraným záznamom. Žiaľ v programe je iba malé množstvo prírodných štandardov, predpokladá sa že užívateľ si vloží vlastné štandardy.

Kvantitatívna analýza založená na použití prírodných štandardov ako bolo uvedené v predošlých príkladoch sú alternatívou programov na báze Rietveldovej analýzy. Rietveld koncom 60-tych rokov využil zvyšovanie kapacity výpočtovej techniky na zostrojenie programu na výpočet rtg-difrakčných záznamov. Program počítal postupne individuálne intenzity celého záznamu, pričom zohľadňoval parametre difrakčného profilu (pozíciu, polšíрку, možnú asymetriu reflexu ako aj prednostnú orientáciu v práškovej vzorke) a štruktúrne parametre.

Rietveldová metóda umožnila efektívnu separáciu prekrývajúcich sa dát (reflexov), ktoré sú prítomné pri práškovej difrakčnej analýze materiálov pozostávajúcich z veľmi malých kryštálov. Metóda bola tak úspešná, že prášková analýza poskytuje veľmi blízke alebo identické výsledky ako monokryštalová analýza.

Okrem získania štruktúrnych a mikroštruktúrnych informácií umožňuje Rietveldova metóda aj kvantitatívnu fázovú analýzu. Z viacerých programov na báze Rietveldovej analýzy môžeme spomenúť GSAS (voľne šíriteľný program: <http://www.ncnr.nist.gov/xtal/software/gsas.html>),

BGMN/AutoQuan, TOPAS. O programoch BGMN/AutoQuan si povieme niečo viac. BGMN je vyvíjaný od roku 1993, ale je výsledkom štúdií, ktoré začali už v roku 1980. Základom je modelovanie tvaru reflexov pomocou dekonvolúcie distribúcie vlnových dĺžok, prístrojovej funkcie a funkcie závislej od samotnej vzorky. Počas Rietveldovej analýzy distribúcia vlnových dĺžok a prístrojová funkcia sú konštantné. Výhoda BGMN je, že všetky zmienené parametre sú numericky oddelené. Preto distribúcia vlnových dĺžok a prístrojová funkcia sa stanoví pred samotnou analýzou. Rietveldova kalkulácia sa zaoberá už iba určovaním parametrov krivky súvisiacich so vzorkou. Následkom čoho je fitovanie presnejšie. Funkcia vzorky zohľadňuje vplyv veľkosti kryštálov na rozširovanie reflexov, mikroabsorpciu a štruktúrny faktor. Zároveň samotná analýza berie do úvahy pozadie záznamu a prednostnú orientáciu častíc. Rietveldova analýza je optimalizačný algoritmus. Rozdiel medzi zmeraným a vypočítaným záznamom je optimalizačné kritérium. Hodnoty R, ktoré sa počítajú z rozdielov medzi zmeranými a vypočítanými intenzitami, poukazujú na kvalitu analýzy. Čím menšia hodnota, tým lepšia analýza. Treba však pamätať na to, že R je len matematická hodnota. Napríklad za predpokladu, že záznam má postupne vysokú hodnotu pozadia je možné tiež dosiahnuť nízku hodnotu R hoci prekrytie kryštalografického modelu je relatívne zlé.

Aplikácia Rietveldovej analýzy pre kvantifikáciu ílových minerálov bola v minulosti limitovaná zložitou definovanou štruktúrou neusporiadaných fylosilikátov. V súčasnosti sa Rietveldova analýza z pohľadu ílových minerálov neustále zlepšuje, existenciou modelov pre charakterizovanie ich neusporiadanosti. Hlavný limitujúci faktor používania Rietveldovej analýzy je odbornosť potrebná pre výber vhodného modelu a jeho parametrov. AutoQuan ponúka príjemné užívateľské prostredie, k čomu sa však adekvátne zvyšuje cena za samotný program. BGMN pracuje na rovnakom princípe, ale je menej užívateľsky príjemný. Na druhej strane je 5-krát lacnejší. Užívatelia AutoQuanu/BGMN získali prvé i iné popredné umiestnenia v Reynoldsovom pohári.

Na záver tejto kapitoly si ešte ukážeme jeden postup ako získať informáciu o kvantitatívnom zložení ílovej frakcie z orientovaného preparátu. Keď ešte neviete ako pripraviť vhodný preparát na fázovú kvantifikáciu pozrite si kap. 4.1. v kurze Röntgenová difrakčná analýza. Najčastejšie používanou metódou pre kvantitatívnu analýzu je použitie pomerov intenzít reflexov, takáto metóda poskytuje normalizovanie obsahu ílových minerálov na 100 %. Pre túto procedúru je potrebné zjednodušiť rovnicu (2). Moore a Reynolds vybrali hodnoty, ktoré charakterizujú

špecifický reflex minerálu so známym zložením a ich výsledok dali rovný konštante U (9). Zároveň uvažovali o neusporiadanej orientácii, aby mohli vylúčiť komplikácie vplyvu distribučného faktora ψ . Toto zjednodušenie je platné, ak pozorované reflexy majú blízku pozíciu (viď kap. 2).

$$U = (1/V^2(1/\delta)|F|^2(1 + \cos^2 2\theta)(1/\sin 2\theta)\psi \quad (9)$$

Po dosadení konštanty U do rovnice (2), pričom U_1 bude zohľadňovať parametre pre minerál 1, ktorý je zmiešaný s minerálom 2, dostaneme rovnicu:

$$I_1 = KWf_1U_1(1/\mu^*) \quad (10)$$

Podobnú rovnicu je možné dostať aj pre minerál 2 a následným pomerom dvoch intenzít dostali:

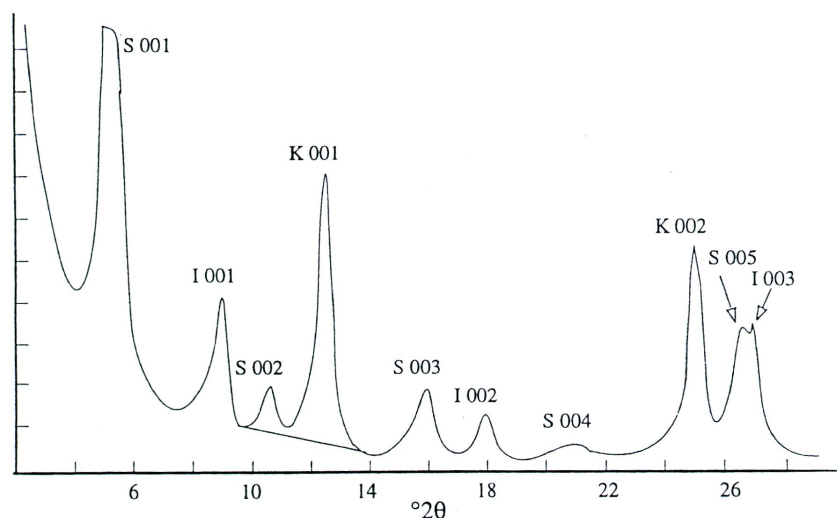
$$I_1/I_2 = (Wf_1/Wf_2)(U_1/U_2) \quad (11)$$

Po vykrátení K a μ^* sa pomer intenzít rovná podielu hmotností krát pomer (U_1/U_2). U_1 a U_2 sú konštanty, takže aj ich pomer je konštanta a získava sa tak dobre známa rovnica, že hmotnostný podiel dvoch minerálov je proporčný k ich pomeru intenzít difrakčných reflexov. Moore a Reynolds uvažovali ďalej o zmesi dvoch minerálov s rovnakým váhovým podielom. Takže ich váhový pomer je rovný 1. Ak minerálu 2 prisúdime rolu referenčného minerálu, alebo normalizácia vychádza z toho, že $U=1$, rovnicu (11) je možné napísať nasledovne:

$$I_1/I_2 = MIF_1/1 \quad (12)$$

MIF je už vyššie spomenutý faktor minerálnej intenzity, ktorý je konštantou pre difrakčný reflex minerálu 1. To umožňuje kvantitatívny odhad množstva minerálu 1 prítomného v zmesi s minerálom 2. Keďže získavanie MIF pre širokú škálu prírodných ílových minerálov je prácne, autori tohto postupu dali prednosť počítaniu difrakčných záznamov čistých fáz programom Newmod. Kvôli predídaniu komplikácii (viď kap. 2) autori odporúčajú nepoužívať reflexy pri nízkych uhloch, používať pre porovnávanie intenzít čo najbližšie reflexy a hľadať čo najmenej

prekrývajúce sa reflexy. Niekedy je to dosť ťažké držať sa všetkých doporučení, ale ukážeme si jeden príklad. Na **obr. 16** je zmes minerálov s rovnakým zastúpením. Doporučený výber reflexov je smektitový 002, illitový 002 a kaolinitový 001 alebo 002 reflex. Illitový 003 reflex sa prekrýva so smektitovým 005 reflexom, preto oba reflexy nie sú veľmi vhodné na vzájomné porovnávanie, (museli by sme spraviť ich dekompozíciu). Ako normalizačný reflex bol vybraný illitový 001. Na **obrázku 17** je postup výpočtu. Výsledok je veľmi dobrý, ale treba mať na pamäti, že k prírodným vzorkám nie je vždy možné namodelovať adekvátny ekvivalent. Menší problém je tiež s programom Newmod, staršia verzia bola písaná pre operačný systém MS-DOS a je ho problém úspešne používať v nových operačných systémoch. Nová verzia pracuje vo Windows a je komerčne dostupná.



Obr. 16. Vypočítaná zmes illitu (I), kaolinitu (K) a etylén glykolom sýteného smektitu (S).

Minerál	Reflex	MIF	Intenzita (cps)	Intenzita/MIF	wt %*
illit	002	0.51	1920	3765	33
smektit	003	0.81	3174	3919	35
kaolinit	001	2.19	11174	3628	32
illit	001	1			
			Suma =	11312	

Obr. 17. Kalkulácia množstva prítomných fáz z obr. 16. * wt % = 100*(intezita/MIF)/suma.