

1. ÚVOD

Minerálne zloženie a kvantitatívne zastúpenie jednotlivých minerálnych fáz determinuje kvalitu, a tým aj technologické aplikácie nerudných surovín. Pre tento účel až donedávna chýbala rýchla a presná metóda. V súčasnosti jedinou takou metódou je rtg-difrakčná kvantitatívna analýza minerálneho zloženia, s podporou programov na báze Rietveldovej analýzy, pri ktorých sa počíta difrakčný záznam každej minerálnej fázy alebo s použitím prírodných monominerálnych štandardov, ktoré sa fitujú s minerálmi v meranej vzorke. Snaha používať rtg-difrakčnú analýzu pre kvantitatívnu analýzu je tu už desiatky rokov a vyplýva z predpokladu, že intenzita difrakčného reflexu je závislá od množstva daného minerálu v študovanej zmesi. Pravdepodobne prvý použil rtg. práškovú difrakciu (XRD –X-ray powder diffraction) na kvantifikáciu mullitu v jemnej keramike Navias v roku 1925. Žiaľ predstava o lineárnom vzťahu intenzita vs. množstvo je často idealizovaná a môže viesť k veľmi zlým výsledkom. Intenzita reflexu, dokonca aj jeho poloha, je ovplyvnená množstvom faktorov: od chemickej a štruktúrnej variability jedného minerálu, cez heterogénnu distribúciu veľkosti častíc v celej vzorke až po prípravu vzorky a nastavenie prístroja.

Cieľom tohto kurzu je ukázať, že kvantitatívna analýza nie je ľahká, ale zvládnuteľná. Naším záujmom je poukázať na čo najširšie spektrum možných problémov pri kvantitatívnej analýze s použitím XRD, aby ste si ich uvedomili a predchádzali im pri Vašej práci. Za posledné obdobie, aj vďaka progresu výpočtovej techniky, sa rozšírila ponuka komerčných i voľne šíriteľných programov pre fázovú kvantifikáciu komponentov. Pre dobre vykryštalizované fázy by dnes, pri dodržaní zásad prípravy vzorky a potrebnom nastavení difraktometra, nemala byť kvantifikácia problém. Oveľa náročnejšia kvantitatívna analýza je pre vzorky, ktoré sú zložené zo zle usporiadaných alebo neusporiadaných štruktúr, ktoré sú ťažko definovateľné, prípadne nie je k nim čistý prírodný štandard. Takéto problémy nastávajú, ak sú vo vzorke napríklad íly a špeciálne zmiešanovrstevaté ílové minerály. Tieto komplikácie nie sú neriešiteľné, ich riešenie zaznamenalo veľký pokrok a stále prebieha.

Pre rozvoj kvantitatívnej analýzy vzoriek obsahujúcich ílové minerály vznikla na začiatku tretieho milénia myšlienka poriadat' súťaž o Reynoldsov pohár. Od roku 2002 je možné sa každé dva roky do tejto súťaže prihlásiť a overiť si svoje schopnosti ako aj možnosti použitých techník na troch umelo pripravených vzorkách. Vzorky sú zmesou približne 15 čistých prírodných

kryštalických i rtg. amorfných fáz, ktorých ekvivalent je možné nájsť v sedimentárnych horninách. Na **obrázku 1** môžete vidieť rovnorodú distribúciu použitých techník v celej výsledkovej škále. Znamená to, že kvalita výsledku nezáleží ani tak od filozofie kvantitatívnej analýzy, ale skôr od šikovnosti a vedomostí užívateľa! Za povšimnutie tiež stojí veľmi nízky celkový Bias víťaza. Toto číslo hovorí, že v priemere sa jeho výsledky odlišovali od reálneho množstva výrazne pod 1 hmotnostné % na každú prítomnú fázu. Treba zdôrazniť, že od kvantitatívnej XRD analýzy pri chemickej a štruktúrnej rôznorodosti minerálnych fáz nemožno očakávať presnosť v intenciách chemickej analýzy. Za dobrú kvantitatívnu analýzu sú považované výsledky s chybou ± 10 % pre hlavné zložky z obsahom nad 20 hm. % a ± 20 % pre minerály s koncentráciou pod 10 hm. %. V Reynoldsovom pohári sú za dobré ešte akceptované výsledky s biasom pod 100.

Číslo účastníka	Bias	XRD single line	celo - záznamové fitovanie XRD	XRD Rietveld	Číslo účastníka	Bias	XRD single line	celo - záznamové fitovanie XRD	XRD Rietveld
P05	35.2				P47	171.3			
P16	57.4				P27	178.6			
P07	59.0				P33	178.6			
P06	65.5				P41	180.2			
P11	67.9				P50	185.2			
P17	67.9				P26	190.9			
P21	69.1				P19	191.1			
P42	71.2				P32	192.0			
P04	75.5				P29	197.0			
P34	91.6				P44	200.9			
P02	104.3				P38	207.2			
P12	106.8				P40	211.5			
P31	125.0				P30	218.8			
P03	127.2				P23	221.5			
P13	139.5				P24	230.2			
P36	139.7				P09	255.1			
P51	141.2				P20	257.5			
P08	146.3				P15	300.0			
P28	146.9				P18	302.0			
P01	158.7				P25	322.9			
P39	164.0				P45	399.0			
P14	165.7				Priemer	162.3			

Obr. 1. Výsledková listina Reynoldsovho pohára 2008. Bias je suma odchýlok od reálneho množstva fáz vo všetkých troch vzorkách.