

NIEKTÓRE MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA DISPERSYJNEJ SPEKTROMETRII RENTGENOWSKIEJ JAKO METODY ANALITYCZNEJ W GEOLOGII

UKD 560.84:543.422.8.062:535.32

Postęp w technologii budowy spektrometrów rentgenowskich spowodował szerokie rozpowszechnienie dispersyjnej analizy fluorescencyjnej, jako analitycznej metody instrumentalnej w wielu dziedzinach nauki i techniki. Problemy analityczne występujące w geologii są bardzo trudne, ze względu na skomplikowaną strukturę i skład chemiczny analizowanych próbek. Metoda fluorescencji rentgenowskiej oferuje możliwości rozwiązania tych problemów, a także zalety, jak nieniszczący charakter metody i szybkość są trudne do stwierdzenia jakąkolwiek inną metodą analityczną.

W artykule przedstawione zostaną ogólne zasady metody fluorescencji rentgenowskiej oraz niektóre możliwości wykorzystania jej w geologii. Znajdą się tam czytelniki z pewnymi zagadnieniami związanymi z zastosowaniem techniki fluorescencyjnej w geologii wydaje się o tyle pożyteczne, iż rozszerza poglądy na nowoczesne metody analizy instrumentalnej oraz może przyczynić się do szerszego wykorzystania ich w kraju.

ZASADA POMIARU

Jeżeli promieniowanie rentgenowskie pada na jakąś próbkę, to przy spełnieniu pewnych warunków, w poszczególnych pierwiastkach wchodzących w skład próbki wzbudzi się promieniowanie rentgenowskie o długości fali charakterystycznej dla danego pierwiastka. Natężenie tego promieniowania, zwanego charakterystycznym lub fluorescencyjnym, jest proporcjonalne do ułamka wagowego pierwiastka, w którym to promieniowanie zostało wzbudzone w analizowanej próbce. Mierząc więc natężenie promieniowania wzbudzonego w jakimś pierwiastku otrzymujemy informację o jego zawartości w próbce.

Aby móc przeprowadzić taki pomiar należy dysponować urządzeniem, które będzie w stanie „rozłożyć” promieniowanie rentgenowskie na poszczególne długości fal i umożliwi pomiar natężenia promieniowania odpowiadającego danej długości fali. Uproszczony schemat blokowy takiego urządzenia, zwanego spektrometrem rentgenowskim przedstawia ryc. 1.

Promieniowanie z lampy rentgenowskiej padające na próbkę wzbudza promieniowanie charakterystyczne w poszczególnych pierwiastkach wchodzących w jej skład. Promieniowanie to z kolei poprzez kolimator pada na kryształ analizujący (monochromator), którego zadaniem jest „rozdzielenie” promieniowania o różnych długościach fal. Promieniowanie rentgenowskie padające na kryształ ulega dyfrakcji, czyli że promieniowanie o różnych długościach fal odbija się od kryształu pod różnymi kątami. Dyfrakcją promieni rentgenowskich na kryształach rządzi prawo Bragga, które mówi, że

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

gdzie:

$n = 1, 2, 3 \dots$ liczba naturalna wskazująca rząd odbicia,

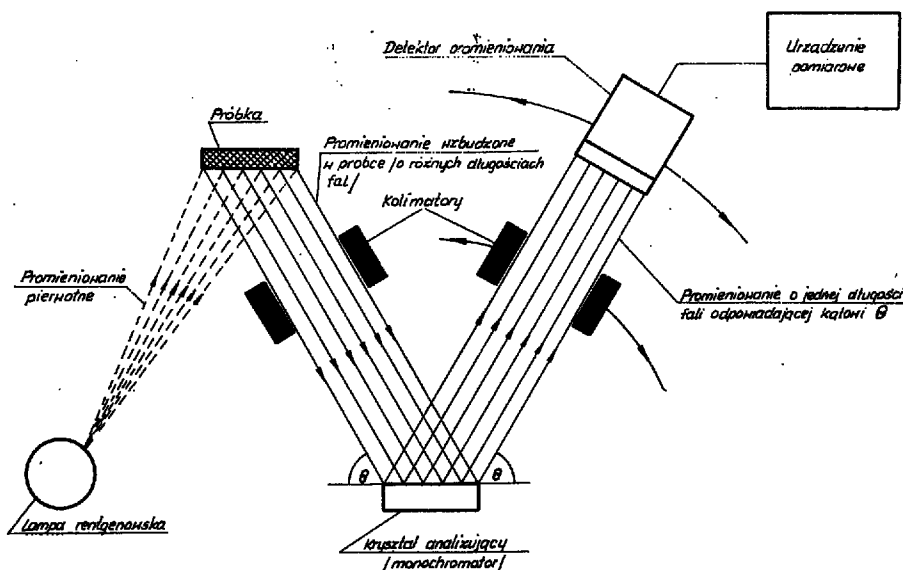
λ = długość fali,

d = stała siatki krystalicznej.

Innymi słowy, ustawiając detektor i kolimator pod różnymi kątami θ względem płaszczyzny kryształu jesteśmy w stanie rejestrować promieniowanie o różnych długościach fal odpowiadających prawu Bragga. Ponieważ, jak wynika z prawa Bragga, nie można analizować promieniowania o długości fali większej od $2d$, tym bardziej, że mechaniczny przesuw detektora i kolimatora jest ograniczony ze względów konstrukcyjnych do przedziału $0^\circ - 75^\circ$, w celu rozszerzenia zakresu mierzonych długości fal trzeba dysponować kryształami o różnych wartościach $2d$.

W tabeli I podano różne rodzaje kryształów i ich zastosowanie do analizy promieniowania charakterystycznego dla różnych pierwiastków.

Przy analizie lekkich pierwiastków krytyczny staje się problem absorpcji długofalowego promieniowania charakterystycznego w powietrzu na drodze pomiędzy próbką, kryształem a detektorem (ryc. 1). W takim przypadku z komory, gdzie znajdują się: próbka, kolimatory, kryształ i detektor wypompowuje się powietrze. Inną metodą jest napełnienie tej komory gazem słabo absorbującym miękkie promieniowanie rentgenowskie, najczęściej helem. Urządzenie do odpompowywania powietrza wchodzi najczęściej w skład standardowego wyposażenia spektrometru.



Ryc. 1. Uproszczony schemat blokowy spektrometru rentgenowskiego.

Tabela I
KRYSTAŁY NAJCHĘŚCIEJ STOSOWANE W SPEKTROMETRACH
RENTGENOWSKICH

Kryształ	2θ [\AA]	Zastosowanie
Topaz	2.712	do analizy ciężkich pierwiastków
LiF	4.023	do analizy pierwiastków cięższych niż Cl
NaCl	5.694	i.w.
kwarc	6.686	i.w.
PE	8.76	do analizy lekkich pierwiastków Al... Ca
EDDT	8.809	i.w.
ADP	10.648	do analizy Mg
Gips	15.185	do analizy Na
KAP	26.682	do analizy F... Mg

Do detekcji promieniowania używa się liczników GM, liczników proporcjonalnych lub liczników scyntylacyjnych. Nowoczesne spektrometry rentgenowskie są najczęściej wyposażane w dwa detektory: przepływowy licznik proporcjonalny stosowany do analizy lekkich pierwiastków oraz licznik scyntylacyjny wykorzystywany do pomiarów promieniowania bardziej krótkofalowego pochodzącego od pierwiastków cięższych.

Sygnal z detektora jest rejestrowany w urządzeniu pomiarowym. Ostateczny wynik otrzymuje się najczęściej na przeliczniku, w postaci ilości impulsów zarejestrowanych w stałym czasie.

W celu przeprowadzenia analizy jakiegoś pierwiastka w próbce, należy mieć do dyspozycji kilka standardów, czyli próbek o zbliżonym składzie chemicznym do analizowanych i o znanej zawartości oznaczonego pierwiastka. Wykreślając zależność ilości zliczeń z przelicznika w funkcji zawartości oznaczanego pierwiastka dla standardów otrzymuje się tzw. krzywą kalibracyjną, która najczęściej ma charakter linii prostej. Mierzac na spektrometrze ilość zliczeń pochodzących od próbki o nieznanym składzie, można ze znalezionej uprzednio krzywej kalibracyjnej odczytać bezpośrednio wynik w procentach zawartości oznaczanego pierwiastka. Niektóre zautomatyzowane spektrometry rentgenowskie same przeprowadzają proces kalibracji i podają ostateczny wynik w procentach.

PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Jak już wspomniano, natężenie promieniowania rentgenowskiego wzbudzonego w oznaczanym pierwiastku jest proporcjonalne do ułamka wagowego tego pierwiastka w analizowanej próbce. Zależy ona jednak również od pewnych właściwości fizycznych i chemicznych próbki, jak: gęstość, niejednorodność, stopień granulacji i różnice w absorpcji promieniowania między oznaczanym pierwiastkiem a pozostałymi pierwiastkami wchodzącymi w skład analizowanej próbki (tzw. efekt matrycy). Zmiany tych właściwości pomiędzy różnymi próbkami powodują powstawanie systematycznych błędów pomiaru. Niektóre z tych błędów można zmniejszyć lub wyeliminować przez właściwe przygotowanie próbek, które w rentgenowskiej analizie fluorescencyjnej jest najważniejsze.

Próbki geologiczne do rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej najczęściej przygotowuje się dwoma sposobami: przez prasowanie drobno zmielonego proszku na prasie hydraulicznej lub też metodą rozpuszczania próbki w stałym topniku w temperaturze ok. 1000 °C.

Przygotowanie próbek metodą prasowania pozwala jedynie na uniknięcie błędu wywołanego zmianami gęstości analizowanych próbek. Zaletą tej metody jest szybkość i prostota w przygotowywaniu próbek.

Metoda rozpuszczania próbki w stałym rozpuszczalniku (ang. „fusion method”) pozwala na wyeliminowanie błędów spowodowanych niejednorodnością oraz stopniem granulacji próbki, a nawet w pewnych przypadkach na znaczne zmniejszenie efektu matrycy. Ponieważ jednak te zalety są uzyskane kosztem zmniejszenia czułości pomiaru, w tak przygotowanych próbkach można oznaczać jedynie pierwiastki cięższe,

Tabela II
DOKŁADNOŚCI UZYSKIWANE PRZY ANALIZIE FLUORESCENCYJNEJ
PIERWIĄSTKÓW W SKAŁACH

Pierwiastek jako tlenek	Zawartość %	δ %
Fe jako Fe_2O_3	8 — 17	1,6 C
CaO	2 — 7	1,1 B
	7 — 12	2,4 C
K_2O	2 — 5	1,0 B
	0,4 — 2	4,4 C
TiO_2	3 — 6	1,8 B
	1 — 2	8,0 C
	0,2 — 1	2,0 B
MnO	0,1 — 0,8	10,0 C
SiO_2	39 — 45	1,1 C
	56 — 70	0,4 B
Al_2O_3	11 — 14	4,6 C
	15 — 22	3,7 B
MgO	6 — 10	3,5 C
	0,2 — 7	2,8 B
Na_2O	2 — 5	1,2 B

δ względne odchylenie standardowe,
 C względne odchylenie standardowe liczone od wyników analiz chemicznych.

B względne odchylenie standardowe liczone z wielokrotnych powtórzeń pomiarów.

występujące w dużych zawartościach (powyżej 0,1%), natomiast do analizy pierwiastków lekkich i w analizie śladowej ten sposób przygotowywania próbek jest nieodpowiedni.

Należy podkreślić, że czas przygotowywania próbek do analizy fluorescencyjnej jest znacznie dłuższy od czasu poświęcanego na sam pomiar. Można przyjąć, że szybkość wykonywania analiz jest limitowana nie pomiarem w spektrometrze, lecz właśnie czasem poświęconym na przygotowywanie próbek.

NIEKTÓRE PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ FLUORESCENCJI RENTGENOWSKIEJ DO ANALIZY PRÓBEK GEOLOGICZNYCH

Nowoczesny spektrometr rentgenowski produkowany seryjnie (np. Phillips PW 1540) umożliwia przeprowadzenie analiz pierwiastków od sodu ($Z = 11$) aż do końca okresowej tablicy pierwiastków. Próg detekcji, czyli najmniejsza zawartość pierwiastka, którą jeszcze można zmierzyć jest różna dla różnych pierwiastków. Dla pierwiastków lekkich wynosi ok. 0,1%, natomiast dla cięższych można osiągać wartość ok. 10⁻⁴%.

Metoda fluorescencji rentgenowskiej znalazła bardzo szerokie zastosowanie do analizy skał. W tabeli II (2) podano dokładności pomiaru uzyskiwane przy pomiarach zawartości różnych pierwiastków w skałach metodą fluorescencji rentgenowskiej.

Inne bardzo ważne zastosowanie metody fluorescencji rentgenowskiej w geologii, to analiza pierwiastków ziem rzadkich. Ponieważ analiza chemiczna tych pierwiastków jest utrudniona z powodu ich zbliżonych właściwości chemicznych metoda fluorescencyjna, umożliwiającą ich oznaczenie z dokładnością względną kilku procent, oddaje tu nieocenione usługi.

Analiza pierwiastków śladowych w skałach metodą fluorescencji rentgenowskiej jest również bardzo wygodna. Wykorzystując te same próbki, co do analizy pierwiastków głównych można oznaczać niektóre pierwiastki śladowe w próbkach geologicznych już w zakresie zawartości od kilku części milionowych (10⁻⁶%). Jako przykład podano na ryc. 2 widmo chromu z próbki granitu, zdjęte za pomocą spektrometru rentgenowskiego Phillips PW 1540. Zawartość chromu w próbce wynosiła ok. 0,016%.

WNIOSKI

Omówienie wszystkich możliwości wykorzystania analizy fluorescencyjnej w geologii przekracza ramy tej pracy. Szersze omówienie tych problemów znaleźć można w specjalistycznej literaturze (1, 3, 4, 5).

Bardzo szeroki zakres stosowania techniki fluorescencyjnej wynika z możliwości przeprowadzenia na jednym urządzeniu analiz pierwiastków od sodu aż do końca okresowej tablicy pierwiastków Mendelejewa. Pomiar ma charakter nieniszczący, tzn. próbka może być wielokrotnie używana do pomiarów. Jest to szczególnie istotne w przypadku standardów, które raz przygotowane nie ulegają zniszczeniu.

Tabela III

ZESTAW CEN URZĄDZEŃ DLA RÓŻNYCH METOD ANALIZ INSTRUMENTALNYCH
(w tysiącach guldenów holenderskich)

Metoda analityczna	Aparatura prosta	Aparatura standardowa	Aparatura automatyczna	Przyczyna zwiększenia ceny
Fluorescencja rentgenowska	—	60	100—200	Automatyzacja pomiaru
Spektrometria emisyjna	5	20	40—200	Automatyzacja pomiaru
Spektrometria płomieniowa	2	8	24	Możliwość absorpcji atomowej
Spektrofotometria (ultrafioletowa i widzialna)	2	12	20—120	Automatyzacja pomiaru
Spektrofotometria (podczerwona)	—	20	30—160	Wysoka dokładność
Analiza termiczna (D.T.A.)	12	20	—	—
Chromatografia gazowa	8	25	40—100	Urządzenie do korekty wyników i przygotowania próbek
Spektrometria masowa	40	200	200—600	Zdolność rozdzielcza
Analiza aktywacyjna	—	100	150—600	Źródło neutronów

Czas pomiaru jest bardzo krótki (około minuty lub kilku), co umożliwia przeprowadzenie dużej ilości analiz w stosunkowo krótkim czasie. Przy dobrze zorganizowanej procedurze przygotowywania próbek, na prostym spektrometrze rentgenowskim można przeprowadzić rocznie ok. 4000 kompletnych analiz próbek na 9 podstawowych składników skał (tab.III).

W tabeli III podano zestaw cen różnej aparatury stosowanej do przeprowadzania analiz chemicznych. Stosunkowo wysoka cena aparatury do rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej może być w pełni skompensowana przez jej zalety, a szersze zainteresowanie się tą techniką pomiaru może przynieść bardzo duże korzyści zarówno w badaniach naukowych, jak i w przypadku analiz rutynowych.

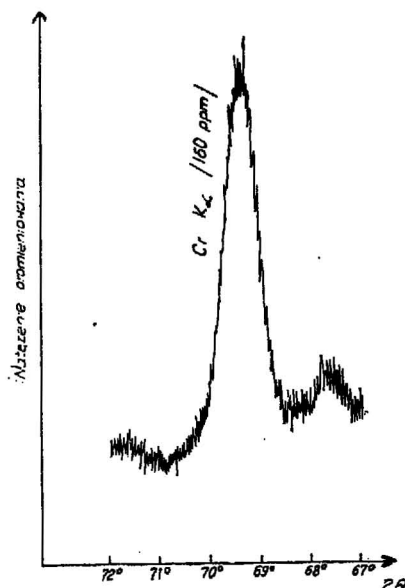
Opisana metoda jest bardzo powszechnie stosowana za granicą, zwłaszcza tam, gdzie występują problemy szybkiej analizy dużej ilości próbek. Szybkość wykonywania analiz, nieniszczący charakter, duża dokładność i możliwość przeprowadzenia oznaczeń większości pierwiastków za pomocą jednego urządzenia, stawiają tę metodę na czele instrumentalnych metod analiz chemicznych i decydują o coraz powszechniejszym zastosowaniu jej w praktyce.

LITERATURA

1. Adler I. — X-Ray Emission Spectrography in Geology — Methods in Geochemistry and Geophysics. Elsevier Publishing Co., 1966.

SUMMARY

The article deals with the general principles of dispersion X-ray spectroscopy, preparation of samples and measurement technique. Some examples concerning the possibilities of using this analytical method in geology are given.



Ryc. 2. Widmo śladowej zawartości chromu w próbce granitu (0,016%) zdjęte za pomocą spektrometru rentgenowskiego Phillips PW 1540.

- Chodos A. A. — Rock Analysis by Fluorescent X-Ray Spectrography. Encyclopedia of X-Ray and Gamma Rays. Edited by G. L. Clark, Reinhold Publishing Corporation, 1963.
- Jenkins R., De Vries J. L. — Practical X-Ray Spectrometry, Philips Technical Library, 1967.
- Liebhaufsky H. A., Pfeiffer H. G., Winslow E. H., Zemany P. D. — X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry. John Wiley and Sons, Inc.
- Norrish K., Chappel B. W. — X-Ray Fluorescence Spectrography, Physical Methods in Determinative Mineralogy. Edited by J. Zuzman, Academic Press, 1968.
- Philips Scientific Reports from the application laboratory for X-rays analysis. Modern methods of instrumental analysis. Part I and II.

РЕЗЮМЕ

В статье рассмотрены общие принципы дисперсионной рентгеноспектроскопии, подготовки образцов и техники измерений. Приведено также несколько примеров применения этого метода для геологических целей.