

Marian STEPNIEWSKI

Rentgenospektralne oznaczanie strontu w skałach i minerałach

WSTĘP

Spektralna fluorescencyjna analiza rentgenowska ułatwia rozwiązywanie wielu problemów w geochemii, pozwalając na uzyskanie wyników często o większej precyzji i znacznie szybciej niż innymi metodami. Ta metoda analityczna jest bardzo sprawna (jedno oznaczenie trwa od kilku minut do 1—2 godz.), pozwala na oznaczanie pierwiastków w bardzo szerokim zakresie koncentracji (od tysięcznych procentu do kilkudziesięciu procentów), nie niszczy analizowanych próbek, które mogą być wykorzystane do innych badań.

Mimo tych niewątpliwie cennych zalet analiza rentgenospektralna nie jest jeszcze stosowana masowo, głównie ze względu na wysoki koszt skomplikowanej aparatury, której produkcją zajmuje się najwyżej kilkanaście renomowanych firm na świecie.

ANALIZA RENTGENOSPEKTRALNA

Promieniowanie rentgenowskie badanej próbki wzbudzone jest bądź to wiązka rozprzeczonych elektronów (analiza emisyjna), bądź też promieniowaniem rentgenowskim o wysokiej energii (analiza fluorescencyjna). Wzbudzone w ten sposób promieniowanie polichromatyczne jest następnie rozkładane na widmo za pomocą monokrystalicznych analizatorów i rejestrowane fotograficznie względnie urządzeniami jonizacyjnymi. Najczęściej stosowanymi analizatorami są kryształy: fluorku litu, kwarcu, EDT (winian etyleno-dwuaminy), ADP (fosforan jednoamowy), dobierane w zależności od badanego zakresu widma i wymaganej rozdzielczości (wartości długości fal odpowiadające poszczególnym liniom widma rentgenowskiego są dokładnie znane).

Miarą koncentracji pierwiastka w mieszaninie jest w pewnym stopniu intensywność linii widma rentgenowskiego i dzięki temu istnieje możliwość ilościowej oceny zawartości pierwiastka. Bezwzględna wartość intensywności linii widma oznaczanego pierwiastka zależy jednakże w znacznym stopniu od składu podłoża (matrycy) badanej próbki. Z tego względu wykonanie ilościowych, dostatecznie dokładnych analiz wymaga zastosowania odpowiedniej metody analizy rentgenospektralnej,

zależnie od aktualnych możliwości technicznych i specyfiki badanych próbek.

Do seryjnych badań próbek geologicznych o podobnym składzie (piaszki szklarskie, wapienie) nadaje się metoda wzorca zewnętrznego. Metoda ta polega na porównywaniu intensywności linii analitycznej widma rentgenowskiego badanej próbki z intensywnością takiej samej linii próbek wzorcowych o znanej zawartości badanego pierwiastka. Stosunek intensywności tych linii winien być w przybliżeniu równy wagowemu stosunkowi pierwiastka w badanej próbce i we wzorcu. Przy starannym doborze i przygotowaniu wzorców błąd względny metody nie powinien przekroczyć kilkunastu procentów.

Bardziej pracochłonną jest metoda domieszek, polegająca na dodawaniu do badanej próbki różnych ilości oznaczanego pierwiastka i na wykreślaniu krzywej intensywności linii analitycznej. Krzywa ta nie przechodzi przez początek układu, ponieważ próbka „zerowa” zawiera w rzeczywistości nieznaną (szukaną) ilość pierwiastka, a odcina na osi stężenia odcinek, który (w podziale stężenia) jest miarą zawartości pierwiastka w próbce. Metoda ta najbardziej nadaje się do oznaczania małych koncentracji pierwiastków w próbkach i czystych materiałach używanych jako wypełniacze przy sporządzaniu wzorców.

Najbardziej uniwersalną i dokładną metodą badania próbek geologicznych jest metoda wzorca wewnętrznego. Wymaga ona wprowadzenia do badanej próbki, w znanej ilości, pierwiastka wzorcowego. Ponieważ stosunek intensywności linii analitycznych obu pierwiastków jest proporcjonalny do ich stężeń wagowych, można, mając do dyspozycji odpowiednie serie próbek wzorcowych i na ich podstawie wykreśloną krzywą kalibracyjną, wykonywać oznaczenia w próbkach nieznanach. Przy właściwym doborze wzorca i starannym przygotowaniu próbek błąd metody nie powinien przekraczać $\pm 5\%$.

ŹRÓDŁA BŁĘDÓW W ANALIZIE RENTGENOSPEKTRALNEJ

W ilościowej analizie rentgenospektralnej wyróżnia się 3 podstawowe grupy źródeł błędów:

1 — związane z niedoskonałością aparatury,

2 — związane z procesami wzbudzenia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego danego pierwiastka przez promieniowanie innych pierwiastków w próbkach o złożonym składzie,

3 — związane z metodyką przygotowania emitera, tj. próbki.

Poważne błędy mogą być spowodowane zjawiskiem selektywnego wzbudzenia i pochłaniania. Zjawisko to ma miejsce w przypadku, gdy w bezpośrednim sąsiedztwie (po stronie fal o większej długości) linii analitycznej oznaczanego pierwiastka A znajduje się próg pochłaniania innego pierwiastka B obecnego w próbce, a nie uwzględnionego w matrycy wzorca. Pierwiastek B zostaje wzbudzony promieniowaniem pierwiastka A, którego intensywność linii ulega osłabieniu, a wynik oznaczenia — zaniżeniu. Przykładem pierwiastka przeszkadzającego może być brom, którego K — próg pochłaniania (dł. fali 0,9204 Å) leży w bezpośrednim sąsiedztwie linii K_{α} strontu (dł. fali 0,8767 Å). Dublet strontu ma energię wystarczającą do wzbudzenia linii serii K bromu, co jest po-

wodem osłabienia intensywności linii analitycznej strontu, a więc i błędu ujemnego. Tak więc, jeśli nie uwzględnimy tego faktu w odniesieniu do próbek zawierających brom (np. minerały solne), otrzymamy zaniżone wyniki oznaczeń strontu.

Efekt odwrotny, a więc zawyżenie wyników, będzie zachodził, jeśli w matrycy nie uwzględnimy pierwiastka obcego w próbce, którego linia analityczna leży w bezpośrednim sąsiedztwie progu pochłaniania oznaczanego pierwiastka po stronie fal krótkich. Pierwiastkiem takim dla strontu jest itr. Jego obecność spowoduje dodatkowe wzbudzenie strontu, a przez to zwiększenie intensywności jego linii analitycznej i w rezultacie błąd dodatni.

Jeżeli nie ma innej możliwości, wpływ procesów selektywnego wzbudzenia i pochłaniania można nieco zmniejszyć, np. przez rozcieńczenie próbki związkami lekkich pierwiastków (boraks).

Specjalnej uwagi wymaga sam proces przygotowania próbek do analiz, a w szczególności właściwe ich rozdrobnienie i wymieszanie. Dla materiału jednorodnego (minerały, wapienie) wydaje się być wystarczające zmielenie próbki i przesianie jej przez sito o wielkości oczek 0,05 mm. Próbki niejednorodne (granity) wymagają dokładniejszego rozdrobnienia.

Staranne wymieszanie próbki jest również niezbędne przy wprowadzaniu do niej wzorca wewnętrznego. Wskazane jest tu mieszanie z alkoholem. Najlepszym sposobem wprowadzania wzorca wewnętrznego do próbki jest wprowadzanie go w postaci roztworu. W tym celu z próbki należy przygotować zawiesinę w niewielkiej ilości wody, wlać do niej roztwór o określonym stężeniu pierwiastka wzorcowego, po czym wytrącić go odpowiednim odczynnikiem, a następnie osad osuszyć i dodatkowo poddać normalnemu wymieszaniu.

WYNIKI OZNACZEŃ

Badania wykonano na fluorescencyjnym spektrometrze rentgenowskim produkcji japońskiej f-my Rigaku Denki Co., Ltd. Stosowano lampę z anodą wolframową, kryształ analizator — LiF, detektor — licznik scyntylacyjny, linię analityczną — $\text{SrK}\alpha_{1,2}$. Intensywność linii mierzono na wykresie otrzymanym z rejestratora, jak również bezpośrednio przez zliczanie impulsów w czasie. Próbki były proszkowane i wprasowywane ręcznie w kuwetki fabryczne.

Stron oznaczano metodą wzorca zewnętrznego, domieszek i wzorca wewnętrznego w próbkach anhydrytu, dolomitu, granitów, sjenitów i polihalitów. Jako pierwiastka wzorcowego użyto cyrkonu. Wyniki oznaczeń wraz z danymi spektralnej analizy emisyjnej zestawiono w tab. 1. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono że:

1. Próg wykrywalności strontu metodami rentgenospektralnymi w próbkach geologicznych mieści się w przedziale 0,003÷0,005%. Maksymalne oznaczalne stężenie jest praktycznie nieograniczone, z tym że przy koncentracjach wyższych konieczne jest albo stosowanie filtrów osłabiających promieniowanie, albo rozcieńczanie próbek.

2. Istotny wpływ na wyniki i ich precyzję ma stopień rozdrobnienia i wymieszania próbek. Na podstawie serii pomiarów stwierdzono, że próbki utarte niedostatecznie (wielkość ziarn do 200 μ) dają w porównaniu z próbkami dobrze utartymi (ziarna poniżej 50 μ) wyniki zaniżone do 5%

Tabela 1

Zestawienie wyników spektralnych i rentgenospektralnych oznaczeń strontu

Rodzaj i numer próbki	% Sr oznaczony spektralnie	% Sr oznaczony rentgenospektralnie		
		metodą wzorca zewnętrznego	metodą domieszek	metodą wzorca wewnętrznego
Granit G.120	0,050	0,0445 ± 0,0023 a 0,0425 ± 0,0032 b	0,045	—
Granit G.140	0,033	0,032	0,035	—
Granit G.160	0,008	0,005	—	—
Sjenit S.260	0,240	0,279 ± 0,014 a 0,273 ± 0,015 b	0,17	0,27
Sjenit S.280	0,041	0,0541 ± 0,0031 a 0,0532 ± 0,045 b	0,050	—
Sjenit S.300	0,014	0,020	0,020	—
Anhydryt A.161	—	0,1082 ± 0,0033 a 0,1024 ± 0,027 b	0,135	—
Dolomit KP.30	—	0,158 ± 0,0072 a 0,156 ± 0,011 b	0,115	—
Polihalit Ch. 11	—	0,13	—	—
Polihalit M.75	—	0,23	—	—

Objaśnienia: — a próbki utarte dobrze, b — próbki utarte niedostatecznie.

i wyraźnie gorszą precyzję. Jest to szczególnie jaskrawe w przypadku anhydrytu i dolomitu, w których stront występuje w postaci skupisk własnych minerałów.

3. Wyniki oznaczeń zależą od grubości preparatu i stopnia sprasowania proszku. Dlatego przy pomiarach seryjnych trzeba stosować pojemniki identyczne, a preparaty przygotowywać z jednakowej ilości materiału.

Zakład Geochemii
Instytutu Geologicznego
Warszawa, ul. Rakowiecka 4
Nadesłano dnia 23 grudnia 1966 r.

Мариан СТЕПНІЕВСКИ

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ
В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

Резюме

Рентгеновыми флуоресцентный анализ по сравнению с другими физико-химическими методами отличается большей быстротой, редко уступает другим методам по точности определений, позволяет определить химические элементы в весьма широких пределах концентраций, при этом не разрушаются пробы, которые могут быть использованы для других

исследований. Последнее особенно важно при изучении кернa, уникальных минералогических образцов и др.

Приводятся результаты определений стронция по порошкообразным пробам (табл. 1) с помощью разных методов рентгеноспектрального анализа.

Было установлено, что порог чувствительности метода для стронция содержится в интервале 0,003—0,005%. Степень измельчения проб весьма существенно влияет на результаты анализов. Пробы измельченные в недостаточной степени, обладающие неодинаковыми зернами, дают малоточные, заниженные результаты. Кроме того, на результаты оказывает резкое влияние также глубина контейнеров и степень спрессования пробы. Исследования производились с помощью флюоресцентного спектрометра японской фирмы Rigaku Denki Co., Ltd.

Marian STĘPNIEWSKI

DETERMINATION OF STRONTIUM IN ROCKS AND MINERALS BY X-RAY SPECTROMETRY

Summary

As compared with other physical and chemical methods, the X-ray fluorescence analysis is more rapid and as concerns accuracy, rarely gives way before them. Thus, it allows to determine chemical elements that occur in a very wide range of concentration, and does not cause destruction of samples that can be of avail in other researches. This is particularly important in elaboration of drill cores, of unique mineralogic specimens, and others.

The article presents the results of determination of strontium in powder samples (Table 1), which have been obtained by means of various methods of X-ray spectral analysis.

It has also been ascertained using this method that Sr detecting edge ranges from 0,003 to 0,005 per cent. Grinding degree of samples is of considerable importance for the results of the analyses, and samples insufficiently grinded, characterized by various grain size, give decreased results of small preciseness. Moreover, the results depend also upon the compression degree of samples. The researches were made using fluorescence X-ray spectrometer produced by the firm Rigaku Denki Co., Ltd.