

Laboratorní a výpočetní technika

RENTGENOSPEKTRÁLNÍ ANALÝZA SILIKÁTŮ NA TENKÝCH VRSTVÁCH

ZDENĚK ERSEPKA, ALOISIE JAHODOVÁ, MARIE KRAJÍČKOVÁ,
BOHUMILA ŠVARDALOVÁ

Výzkumný a zkušební ústav, Nová huť K. G. n. p., 707 02 Ostrava

Došlo 25. 2. 1983

Popsaná expresní metoda dosahuje spolehlivých výsledků u homogenních materiálů, u nichž všechna zrna mají totéž složení. Splnění této podmínky lze snadno testovat na základě hodnot poměrných intenzit jednotlivých prvků na tenké/tlouště vrstvě a jejich závislosti na vlnové délce. Metoda je vhodná pro analýzu skla, keramiky, strusek, popelů, minerálů i práškových slitin. Snadno ji lze využít pro kontinuální analýzu a řízení technologie.

ÚVOD

Metoda tenké vrstvy (TV) je nejrychlejší a při dodržení podmínek i spolehlivá metoda rentgenofluorescenční analýzy práškových vzorků. Je vhodná pro oxidické materiály (přírodniny i průmyslové produkty, mineralizované biomateriály (popely) i práškové slitiny kovů. V naší laboratoři jsme ji užili k analýze strusek, dolomitů i některých feroslitin.

Celý postup pozůstává z jemného mletí vzorku, což lze s pomocí intenzifikátoru uskutečnit za 60 s, a potření samolepicí pásky neurčitým množstvím vzorku. Pro pohodlné zacházení je pásek předem nalepena na kovovou či plastikovou masku. Maska s tenkou, jednozrnnou vrstvou se ozáří a vyhodnotí. Kalibrační funkce jsou přímkové, pozadí se bliží nule a meziprvková ovlivnění se neprojevují. Vyhodnocení je proto jednoduché.

Tato zdánlivě ideální metoda má ovšem i nevýhody. První je podstatné snížení intenzit, druhou mohou být potíže s dosažením dostatečně jemného zrna, a tím i vrstvy.

TEORIE

Na základě teorie lze odvodit za jakých podmínek, v jakém rozsahu a s jakým výsledkem bude u určitého materiálu metoda TV použitelná [1, 2].

Vzorek musí být zdrobněn na velmi malou velikost zrn. Požadovaná hranice není konstantou, nýbrž je funkcí vlnové délky prvku. Tak např. pro prvky Mg a Fe odpovídá 0,2 respektive 5 μm .

Relativní tloušťka vrstvy t_r je dána poměrem:

$$t_r = t/t_k, \quad (1)$$

kde t_k je kritická tloušťka vrstvy definovaná tím, že z ní vychází přesně 99,90 % fluorescenčního záření ve srovnání s nekonečně tlustou vrstvou.

Kritická tloušťka tedy nezávisí jen na složení vzorku, ale i na vlnové délce měřeného prvku.

Pro relativní intenzitu fluorescenčního záření I_r platí podobně

$$I_r = I/I_\infty, \quad (2)$$

kde I_∞ je intenzita záření z nekonečně tlusté vrstvy.

Empiricky lze hodnoty I_r snadno vyhodnotit, ozáříme-li týž vzorek jednou ve formě tenké a podruhé ve formě nekonečně tlusté vrstvy. Na základě definice kritické tloušťky a s použitím rovnic (1), (2) dostaneme

$$t_r = 1/3 \log (1 - I_r). \quad (3)$$

Jak jsme zjistili empiricky, jsou u homogenního (jednofázového) vzorku hodnoty I_r , a tím také t_r logaritmickými funkcemi měřené vlnové délky.

Obecně to lze vyjádřit rovnicí:

$$\log I_r = a + b \cdot \log \lambda - c \cdot \log^2 \lambda. \quad (4)$$

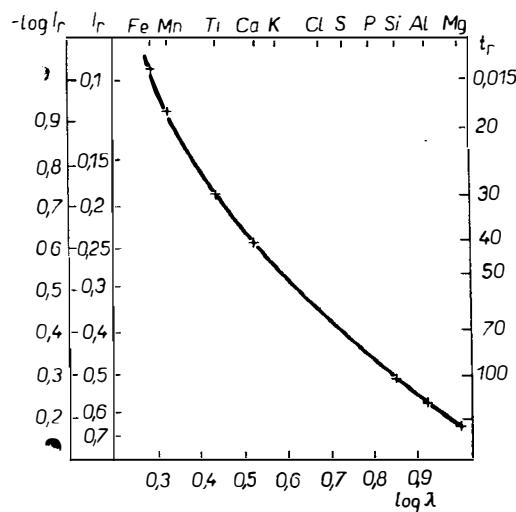
Neznámé koeficienty a , b , c můžeme určit bud na základě grafického znázornění vztahu nebo pomocí jednoduché regrese. Tak např. u určitého vzorku vysokopevní strusky byla zjištěna tato závislost: $\log I_r = 1,602 + 2,406 \log \lambda - 0,979 \log^2 \lambda$. Nalezený vztah (4) můžeme srovnat se známou [1] rovnicí:

$$\ln (1 - I_r) = -\bar{\mu} \cdot \varrho t, \quad (5)$$

kde ϱ = specifická hmotnost,

$\bar{\mu}$ = vážený průměr hmotových absorpčních koeficientů všech přítomných prvků s ohledem na jejich koncentraci.

Z platnosti (4 a 5) vyplývá, že, pokud hodnoty ϱ a t jsou konstantní, musí být $\log \bar{\mu}$ jednoduchou funkcí $\log \lambda$. Z literatury [1] je známo, že hodnoty μ pro jednotlivé prvky jsou v rozsahu mezi absorpčními hranami jednoduchou logaritmickou



Obr. 1. Závislost logaritmů relativní intenzity I_r a relativní tloušťky vrstvy t_r na logaritmu vlnové délky charakteristického záření určovaného prvku.

kou funkcí, u směsi prvků bychom však očekávali, že se projeví absorpční hrany. Že tomu tak není, je patrné dánou tím, že křivka vznikla subjektivním spojením objektivních bodů odpovídajících diskrétním hodnotám I K_x čar jednotlivých prvků. Hrany, jejichž poloha je mezi těmito body, se tedy na křivce neprojeví.

Jak již bylo uvedeno, může monotonní logaritmická funkce platit pouze tehdy, jsou-li hodnoty ϱ a t pro všechna zrna vrstvy konstantní, což bývá splněno, pokud jde o jedinou pevnou fázi (sklovina, slitina aj.). V takovém případě, třebaže budou velikosti jednotlivých zrn rozdílné, jejich složení a specifická hmotnost budou stejně nezávisle na velikosti zrn. Pokud velikost zrna nepřekračuje určitou hodnotu, chová se taková vrstva jako rovnoměrná vrstva určité efektivní tloušťky t , kterou lze vypočít ze vztahu (5), kde hodnoty I_r a ϱ jsou měřitelné a hodnotu $\bar{\mu}$ lze vypočít ze složení vzorku [1].

Půjde-li však např. o horninu, která je směsí nerostů o různé melitelnosti, bude složení zrn, a tím i specifická hmotnost závislá na velikosti zrna. Hodnota t pak nebude konstantou, nýbrž bude pro každou fazu jiná. Jednoduchá závislost daná vztahem (4) se pak neprojeví. Analytik tak dostává do rukou jednoduchý prostředek jak zjistit, zda je vzorek tvořen jednou nebo více fázemi.

Pomocí samolepicí fólie se snadno dosahuje toho, aby jednotlivá zrna byla vedle sebe a ne nad sebou — přehytka se setře. Rozsah velikosti zrn, v němž se určitá vrstva chová jako velmi tenká, tenká, přechodná nebo (nekonečně) tlustá je uveden v tabulce I.

Tabulka I

| Označení vrstvy | Relativní intenzita I_r | Relativní tloušťka t_r |
|------------------|------------------------------|-----------------------------|
| velmi tenká | 0 až 0,1 | 0 až 0,015 |
| tenká | 0,1 až 0,5 | 0,015 až 0,1 |
| přechodná | 0,5 až 0,9990 | 0,1 až 1,0 |
| kritická | přesně 0,9990 | přesně 1,00 |
| nekonečně tlustá | 0,9990 až 1,0 | nad 1,0 |

Rovnici (5) můžeme psát též v exponenciální formě

$$1 - I_r = \exp(-\mu t \varrho). \quad (6)$$

Podle pravidel o zacházení s malými čísly platí pro $y \rightarrow 0$

$$\exp(-y) \sim 1 - y. \quad (7)$$

Platí tedy pro $t \rightarrow 0$:

$$I = I_{100\%} \mu t \varrho. \quad (8)$$

V rozsahu platnosti rovnice (8) je tedy intenzita přímo úměrná tloušťce vrstvy t , popř. plošné hmotnosti $t \varrho$ v g cm^{-2} . Při vyhodnocování předpokládáme lineární závislost (8). Odchylku od platnosti tohoto vztahu, která je mírou relativní chyby vyhodnocování, vypočteme ze vztahu (7)

$$d_r = 100 \frac{(1 - y) - \exp(-y)}{\exp(-y)}, \quad (9)$$

Vypočtené hodnoty d_r jsou uvedeny v tabulce II, kde jsou kromě toho pro ilustraci uvedeny též hodnoty absolutní tloušťky vrstvy odpovídající vybranému vzorku ocelářské strusky a vlnovým délkám čar Mg K_a popř. Fe K_a. Kromě těchto dvou hodnot všechny ostatní platí obecně.

Spokojíme-li se s odchylkou od linearity 0,6 % rel., bude to odpovídat podle tabulky II. relativní tloušťce vrstvy $t_r = 0,015$, popř. relativní intenzitě $I_r = 0,1$, což představuje v případě určování železa v uvažovaném vzorku efektivní tloušťku 2,55 μm, kdežto při určování hořčíku pouze 0,125 μm.

Tabulka II

Závislost relativní intenzity I_r a relativní odchylky od linearity d_r na tloušťce vrstvy

| Relativní intenzita I_r | $1 - I_r$ | $\exp(-I_r)$ | d_r % | Tloušťka vrstvy | | |
|------------------------------|-----------|--------------|------------|--------------------|-----------------------|--------|
| | | | | relativní t_r | absolutní t v μm | |
| | | | | | pro Mg | pro Fe |
| 0,300 | 0,700 | 0,741 | 5,9 | 0,052 | 0,43 | 8,84 |
| 0,200 | 0,800 | 0,818 | 2,3 | 0,032 | 0,26 | 5,44 |
| 0,100 | 0,900 | 0,905 | 0,6 | 0,015 | 0,125 | 2,55 |
| 0,090 | 0,910 | 0,914 | 0,4 | 0,014 | 0,117 | 2,38 |
| 0,070 | 0,930 | 0,932 | 0,2 | 0,010 | 0,084 | 1,70 |

Určení hodnot I_r je pro praxi důležité zejména pro posouzení chyb způsobených možným kolísáním granulometrického složení. Dosahujeme-li např. u uvažovaného vzorku strusky (tab. II.) obvykle efektivní tloušťky $t = 2,38$ μm, zatím co u dalšího vzorku se následkem lepší melitelnosti tloušťka sníží na 1,70 μm, projeví se to různou měrou u těžkých a lehkých prvků. Jak je vidět, z odpovídajících hodnot I_r popř. t_r z hlediska měření Fe K_a pracujeme v oblasti velmi tenké, kdežto z hlediska Mg K_a v oblasti přechodné vrstvy. Zatím co intenzita Fe K_a klesne z $I_r = 0,09$ na 0,07, tj. o 22 %, klesne intenzita Mg K_a z $I_r = 0,86$ na 0,76, tedy jen o 12 %. Použijeme-li k vyhodnocení poměrové metody nebo normalizace a byl-li program kalibrován při $t = 2,38$ μm, bude poměr koncentrací Mg/Fe při snížení tloušťky na $t = 1,7$ μm zatížen relativní chybou 13 %.

ZPŮSOBY VYHODNOCOVÁNÍ

Vzhledem k tomu, že v rozsahu TV jsou kalibrační křivky lineární, platí

$$C_i = K_i(I_m - I_0), \quad (10)$$

kde C_i — koncentrace složky i ,

I_m — naměřená intenzita korigovaná na mrtvou dobu,

I_0 — intenzita pozadí (extrapolovaná hodnota pro $C_i = 0$),

K_i — koeficient složky i .

Intenzity pozadí se většinou blíží nule. Nahradíme-li v rovnici (10) výraz v závorce hodnotou čisté intenzity, podle vztahu

$$I_i = I_m - I_0 \quad (11)$$

dostaneme rovnici kalibrační přímky ve tvaru

$$C_i = K_i I_i. \quad (12)$$

Speciálně pro složky (např. oxidy) A resp. B můžeme psát:

$$C_A = K_A I_A, \quad C_B = K_B I_B,$$

odtud pro koncentrační poměr vyplývá:

$$C_A/C_B = I_A/I_B \cdot K_A/K_B = I_A/I_B \cdot K_{AB}, \quad (13)$$

kde

$$K_{AB} = K_A/K_B. \quad (14)$$

Budeme-li u určitého vzorku měnit nanesené množství nebo velikost zrn, budou se měnit jak hodnoty intenzit, tak nepřímo úměrně, i hodnoty kalibračních koeficientů. Pokud se však budem pohybovat v mezích velmi tenké vrstvy, budou relativní změny koeficientů u všech složek stejné, takže

$$K_{AB} = K'_{AB} \quad K_A \neq K'_A. \quad (15)$$

Za těchto okolností můžeme použít normalizace výsledků nebo poměrové metody. Podmínkou je, aby $i_r \leq 0,1$ pro nejlehčí určovaný prvek, přičemž je ovšem nutno určovat všechny prvky s výjimkou stopových a kyslíku, pokud tento vytváří pouze jeden typ kysličníku s každým měřeným prvkem. Je-li nejlehčím měřeným prvkem hořčík, značí to mlet na zrno cca $0,1 \mu\text{m}$. Při stanovení obsahu Mn ve FeMn však stačí zrno $2 \mu\text{m}$. Při rozborech silikátů, kde je nutno určovat velmi lehké prvky Mg, Al, Si, se obvykle musíme spokojit pouze s tenkou vrstvou, mletí na podmikronovou velikost je příliš zdlouhavé. I v tomto případě je průběh kalibračních křivek přibližně lineární, ale změny směrnic K_A , K'_A a K_B , K'_B s kolísáním velikosti zrn si nejsou úměrné, pročež smíme použít normalizace nebo poměrové metody jen za ohraničených podmínek:

- A) Určované prvky mají blízké vlnové délky (ferochróm, feromangan, ferovanad, SIAL).
- B) Granulometrické složení se mění nepatrně.
- C) Normalizace se užívá v malém rozsahu.
- D) Velikost zrn, popř. tloušťka vrstvy se současně měří některou z RFA metod a odtud určují korekce.

Normalizační metoda: Tato metoda je založena na kalibračních přímkách typu rovnic (12). Vyžaduje měření všech složek kromě stopových, ale připouští nanášení kolísavého, neurčitého množství vzorku, což je provozně výhodné. Po vyhodnocení všech hodnot C_i se provede jejich sumace. Víme-li, že suma koncentrací má obnášet např. 99 %, korigujeme všechny výsledky faktorem $F = 99\% / \sum \%$. Celý postup je naprogramován.

Poměrová metoda: je založena na funkci (13). Jeden z hlavních prvků se použije jakožto referenční. Podle poměrových kalibračních přímek (13) se v prvním kroku poměry intenzit přepočtou na poměry koncentrací. V grafickém znázornění poměrových kalibračních funkcí je výhodou, že rozptyl bodů kolem přímek je i při kolísavém množství vzorku malý. Předpokládáme opět, že součet koncentrací všech určovaných složek je konstantní a známý, může být ovšem menší než 1.

$$C_A + C_B + \dots + C_x + \dots + C_s + \dots + C_N = \sum_{i=A}^N C_i, \quad (16)$$

kde C_S koncentrace referenční složky,
 C_X koncentrace složky X .

Úpravou dostaneme pro koncentraci referenční složky

$$C_S = \frac{\sum C_i}{C_A/C_S + C_B/C_S + \dots C_X/C_S + \dots 1 + C_N/C_S}, \quad (17)$$

kde jsou jen známé hodnoty. Po vyhodnocení C_S určíme ostatní složky podle

$$C_X = C_S \cdot \frac{C_X}{C_S}. \quad (18)$$

Předností poměrové metody není jen eliminace vlivu kolísání plošné hmotnosti hned v prvním výpočetním kroku, ale i možnost přímého využití určitého koncentračního poměru, který může být někdy postačitelnou informací, a zejména, jde-li o prvky blízkých atomových čísel může být vyhodnocen přesněji nežli absolutní hodnoty (např. u FEMN).

Na druhé straně je nevýhodou poměrové metody, že s prvním krokem ztrácíme informace o absolutních hodnotách intenzit. Někdy je výhodné vyhodnotit vhodně vybraný prvek jak metodou poměrovou, tak podle absolutní hodnoty intenzity (bez normalizace). Z porovnání obou výsledků lze usuzovat na to zda byla dodržena velikost zrn. Bude-li $C_i^{\text{abs}} \gg C_i^{\text{rel}}$, značí to příliš hrubé zrno. (19)

STATISTICKÉ HODNOCEŇ VZORKŮ

Směrodatné odchylky a vzorkovací konstanty

Za předpokladu, že rozptyl poměrů intenzit není dán samotným měřením ani kolísáním velikostí zrn, ale pouze heterogenitou vzorků, platí (2):

$$s_{\text{rel. } C_X/C_S} = s_{\text{rel. } I_X/I_S}. \quad (20)$$

Pro relativní směrodatnou odchylku stanovení prvku X vyplývá z (18):

$$s_{\text{rel. } C_X} = \sqrt{s_{\text{rel. } C_X/C_S}^2 + s_{\text{rel. } C_S}^2}. \quad (21)$$

Pokud jako referenční složku volíme jednu z hlavních a spolehlivě stanovitelných složek bývá druhý člen pod odmocninou ve srovnání s hodnotou prvého člena zanedbatelný, takže přibližně platí

$$s_{\text{rel. } C_X} \doteq s_{\text{rel. } C_X/C_S} = s_{\text{rel. } I_X/I_S}. \quad (22)$$

Pro přesné vyhodnocení potřebujeme určit hodnotu $s_{\text{rel. } C_S}$, kterou vypočteme podle rovnice (17), kde v čitateli je konstanta, takže je třeba určit pouze směrodatnou odchylku jmenovatele:

$$s_{\Sigma C_i/C_S} = \sqrt{\sum s_{C_i/C_S}^2}$$

$$s_{\text{rel. } C_S} = s_{\text{rel. } \Sigma C_i/C_S} = \frac{\sqrt{\sum s_{C_i/C_S}^2}}{\sum C_i/C_S} = \frac{C_S}{\sum C_i} \sqrt{\sum s_{C_i/C_S}^2}. \quad (23)$$

Podle (23) se zdá, jakoby relativní směrodatná odchylka byla přímo úměrná koncentraci C_S . Ve skutečnosti tomu tak není, protože s rostoucí C_S klesají hodnoty s_{C_i/C_S} . Proto se hodnota $s_{\text{rel. } C_S}$ s koncentrací C_S příliš nemění.

Po vyčíslení $s_{\text{rel. } C_S}$ můžeme podle (21) určit hodnoty $s_{\text{rel. } C_i}$ ostatních složek.

Rentgenospektrální analýza silikátů na tenkých vrstvách

Tabulka III
Porovnání výsledků chemické a RTG analýzy

| Ozn. | Fe | MnO | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | Cr ₂ O ₃ | TiO ₂ |
|-----------------------|-------|-------|------------------|-------|-------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|
| 141 ch. tav. TV | 21,41 | 10,98 | 22,46 | 25,48 | 4,02 | 2,82 | 2,08 | 0,84 | 0,63 |
| | 21,57 | 10,91 | 22,49 | 25,92 | 4,15 | 2,80 | 2,18 | 0,75 | 0,63 |
| | 21,30 | 10,87 | 22,53 | 25,83 | 4,03 | 2,83 | 2,09 | 0,88 | 0,63 |
| 142 | 16,64 | 12,09 | 22,10 | 29,53 | 5,36 | 3,13 | 2,05 | 0,56 | 0,70 |
| | 17,19 | 11,75 | 22,39 | 29,35 | 5,36 | 3,00 | 2,19 | 0,58 | 0,66 |
| | 16,59 | 12,06 | 22,03 | 29,50 | 5,39 | 3,15 | 2,06 | 0,56 | 0,70 |
| 143 | 14,53 | 2,84 | 4,80 | 42,90 | 5,29 | 0,50 | 16,71 | 0,97 | 0,15 |
| | 13,98 | 2,60 | 4,77 | 42,97 | 5,35 | 0,50 | — | 1,01 | 0,18 |
| | 14,50 | 2,84 | 4,83 | 42,97 | 5,32 | 0,50 | — | 0,97 | 0,15 |
| 144 | 28,47 | 9,66 | 22,18 | 20,50 | 2,83 | 2,42 | 2,00 | 1,32 | 0,56 |
| | 28,26 | 9,61 | 21,93 | 20,54 | 2,87 | 2,30 | 2,05 | 1,32 | 0,56 |
| | 28,41 | 9,65 | 22,31 | 20,50 | 2,85 | 2,43 | 2,01 | 1,32 | 0,56 |
| 145 | 27,97 | 9,23 | 22,46 | 20,93 | 2,71 | 2,39 | 2,02 | 0,99 | 0,57 |
| | 27,81 | 9,65 | 22,18 | 20,81 | 2,94 | 2,50 | 2,07 | 1,03 | 0,57 |
| | 27,97 | 9,32 | 22,51 | 20,94 | 2,72 | 2,40 | 2,03 | 0,99 | 0,57 |
| 146 | 20,30 | 5,52 | 11,38 | 40,44 | 5,47 | 4,33 | 2,15 | 0,69 | 0,39 |
| | 19,18 | 5,36 | 11,26 | 40,14 | 5,40 | 4,30 | 2,02 | 0,65 | 0,36 |
| | 20,17 | 5,49 | 11,34 | 40,91 | 5,46 | 4,31 | 2,14 | 0,68 | 0,39 |
| 147 | 19,52 | 5,51 | 12,87 | 40,29 | 5,20 | 4,40 | 2,44 | 0,48 | 0,51 |
| | 19,09 | 5,24 | 12,74 | 39,58 | 5,15 | 4,30 | 2,48 | 0,48 | 0,46 |
| | 19,52 | 5,51 | 12,93 | 40,30 | 5,23 | 4,43 | 2,45 | 0,48 | 0,51 |
| 148 | 18,44 | 3,78 | 6,52 | 39,87 | 4,94 | 1,62 | 10,48 | 0,86 | 0,25 |
| | 17,73 | 3,63 | 6,71 | 40,72 | 4,86 | 1,60 | — | 0,86 | 0,25 |
| | 18,45 | 3,76 | 6,55 | 39,94 | 4,97 | 1,63 | — | 0,87 | 0,25 |
| 149 | 14,09 | 3,74 | 8,25 | 9,84 | 2,82 | 3,36 | 0,028 | 53,81 | 0,22 |
| | — | 4,02 | 8,28 | 9,92 | 3,05 | 3,40 | 0,013 | — | 0,30 |
| | 14,07 | 3,93 | 8,20 | 9,83 | 2,86 | 3,33 | 0,027 | 53,80 | 0,22 |
| 150 | 24,23 | 8,16 | 15,63 | 21,77 | 14,46 | 3,30 | 0,62 | 1,74 | 0,15 |
| | 24,90 | 8,51 | 15,38 | 22,20 | 14,26 | 3,20 | 0,54 | 1,87 | 0,18 |
| | 23,64 | 7,93 | 16,15 | 21,89 | 14,88 | 3,40 | 0,64 | 1,71 | 0,15 |
| 151 | 14,94 | 8,50 | 15,97 | 34,83 | 5,10 | 2,06 | 7,92 | 0,65 | 0,53 |
| | 15,26 | 8,31 | 16,04 | 34,75 | 5,27 | 2,10 | 7,95 | 0,87 | 0,49 |
| | 14,96 | 8,47 | 15,95 | 34,74 | 5,10 | 2,17 | — | 0,65 | 0,53 |
| 152 | 14,40 | 4,85 | 15,91 | 21,95 | 6,17 | 2,60 | 0,12 | 28,67 | 0,37 |
| | — | 4,89 | 15,84 | 22,19 | 5,92 | 2,70 | 0,11 | — | 0,41 |
| | 14,38 | 4,84 | 15,97 | 21,92 | 6,20 | 2,61 | 0,12 | 28,63 | 0,37 |
| 153 | 7,12 | 4,55 | 12,22 | 15,17 | 16,68 | 3,37 | 0,013 | 36,41 | 2,26 |
| | 7,00 | 4,78 | 12,24 | 15,64 | 16,87 | 3,40 | 0,020 | — | — |
| | 6,80 | 4,34 | 12,14 | 15,85 | 16,71 | 3,37 | 0,013 | 36,35 | 2,25 |
| 154 | 10,65 | 28,00 | 48,67 | 1,15 | 2,34 | 3,72 | 0,036 | 1,54 | 0,27 |
| | — | — | 48,67 | 0,65 | 2,15 | 3,80 | 0,018 | 1,82 | 0,34 |
| | 10,53 | 27,86 | 49,06 | 1,14 | 2,36 | 3,75 | 0,037 | 1,53 | 0,27 |
| 155 | 13,17 | 3,83 | 19,24 | 34,35 | 4,70 | 10,20 | 4,21 | 0,68 | 0,38 |
| | 13,66 | 3,88 | 19,59 | 33,76 | 4,65 | 10,20 | 4,08 | 0,68 | 0,38 |
| | 14,17 | 3,75 | 18,91 | 33,64 | 4,62 | 10,06 | 4,14 | 0,67 | 0,37 |
| 156 | 16,34 | 3,81 | 15,26 | 34,66 | 4,60 | 7,80 | 6,02 | 0,77 | 0,36 |
| | 16,79 | 3,86 | 15,43 | 34,90 | 4,56 | 7,80 | 5,95 | 0,75 | 0,35 |
| | 16,24 | 3,81 | 15,31 | 34,68 | 4,61 | 7,83 | — | 0,77 | 0,38 |

ch... chem. analýza

tav.... RTG analýza tavením

TV... RTG analýza tenkou vrstvou

Určení vzorkovací konstanty

Metoda tenké vrstvy je vhodná k určení vzorkovací konstanty K_s jemně mletých materiálů.

$$K_s = s_{\text{rel.}}^2 \cdot w, \quad (24)$$

kde s = relativní směrodatná odchylka obsahu určitého prvku v %,

w = navážka vzorku k analýze v gramech.

Jak vyplývá z definice (24), odpovídá druhá odmocnina z laboratorní vzorkovací konstanty hodnotě relativní směrodatné odchylky obsahu určitého prvku při navážce 1 g [5]. Jinak řečeno, představuje hodnota K_s navážku, pro niž nabývá relativní směrodatná odchylka obsahu hodnoty 1 % [6].

Znalost laboratorní vzorkovací konstanty umožnuje vypočít k žádané hodnotě relativní směrodatné odchylky potřebnou navážku nebo naopak vypočít odchylku odpovídající dané navážce. Relativní směrodatná odchylka samotné analytické metody použité pro stanovení hodnoty K_s musí být alespoň 3krát nižší nežli relativní směrodatná odchylka daná heterogenitou vzorku. Tuto skutečnost nutno předem ověřit.

DISKUSE VÝSLEDKŮ

V tabulce III. uvádíme porovnání výsledků stanovení u sady referenčních materiálů ocelářských strusek třemi metodami. V první řadce jsou uvedeny zaručované hodnoty, tj. průměry výsledků chemických stanovení provedených v 6 laboratořích. V druhém řádku jsou výsledky stanovení rtg-spektrální metodou perel. Ve třetím řádku jsou uvedeny průměry výsledků stanovení metodou tenké vrstvy. Reprodukovatelnost stanovení metodou TV je patrná z tabulky IV. Vynechané hodnoty ve sloupcích P_2O_5 a Cr_2O_3 byly mimo rozsah analytického programu, postaveného pouze pro strusky s nízkým obsahem Cr.

Tabulka IV

Hodnoty relativních směrodatných odchylek a vzorkovacích konstant

| Označení | Fe | MnO | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ |
|-----------------------|--------------|--------------|------------------|--------------|--------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 141 s_r K_s | 3,28 0,09 | 2,83 0,07 | 5,01 0,22 | 1,55 0,02 | 6,30 0,34 | 5,97 0,31 | 5,46 0,26 |
| 142 | 4,61 0,23 | 3,63 0,14 | 6,08 0,40 | 2,02 0,04 | 7,61 0,63 | 7,27 0,58 | 0,96 0,38 |
| 145 | 2,41 0,05 | 1,80 0,03 | 6,77 0,40 | 1,13 0,01 | 5,23 0,24 | 5,00 0,22 | 4,99 0,21 |
| 146 | 1,67 0,02 | 0,94 0,01 | 3,02 0,07 | 1,17 0,01 | 5,85 0,28 | 5,02 0,20 | 3,62 0,11 |
| 150 | 4,44 0,17 | 4,27 0,15 | 5,42 0,24 | 1,31 0,01 | 5,48 0,25 | 5,94 0,30 | 7,32 0,45 |
| 155 | 4,01 0,13 | 3,20 0,08 | 4,60 0,17 | 3,03 0,07 | 4,47 0,16 | 6,94 0,40 | 4,22 0,16 |

s_r ... relativní směrodatná odchylka %

K_s ... vzorkovací konstanta g %²

Rentgenospektrální analýza silikátů na tenkých vrstvách

V tabulce IV jsou uvedeny hodnoty relativních směrodatných odchylek stanovení metodou tenké vrstvy a odtud vypočtené hodnoty vzorkovacích konstant v gramech. Pro úsporu místa není tabulka úplná.

Uvedené výsledky dokumentují použitelnost metody TV pro expresní analýzu homogenních (jednofázových) materiálů.

Tabuľka V.

Adhezní pásky vhodné pro rozbor na tenké vrstvě.

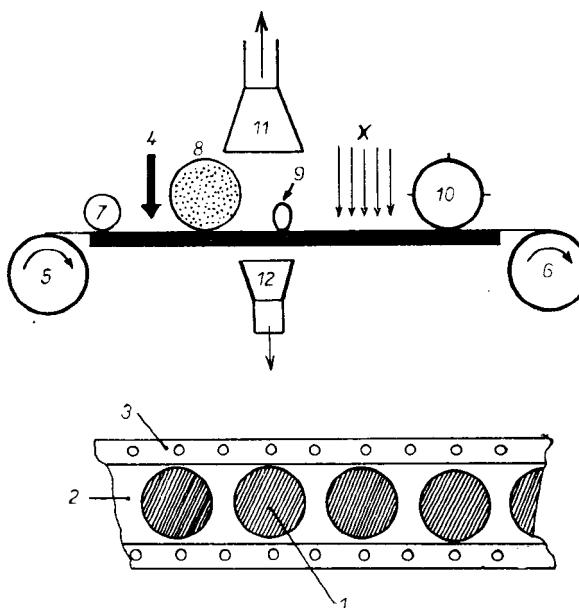
| Obchodní název | Výrobce | Rozměry mm | Podklad: Základní materiál | Změkčovadla Stabilizátory | Lepidlo | Sepátor | Znečišťující prvky od AČ 11 výše. Vyšší obsah nízký | Poznámka |
|----------------|--------------------------|------------|----------------------------|---------------------------|---|---------|---|---|
| Che-mofol | Chemo-farma — Ústí n. L. | 50 × 0,1 | PVC | | | | Cl 56 % | P, S, Ba, K, Ca, Si, Fe, Mn |
| Izo-lepa | Fatra Napa-jedla | 40 × 0,1 | PVC měkčený | 0,4% stearan olovnatý | Dio-ktylftalát, kala-funa xylen, cyklo-hexanon, lak. benzín | vosky | Cl 56 % Pb 0,1 % | P, S, Ba, Cd, K, Ca, Al, Si, Fe, Mn, Cr, Ti, Zn |
| Le-pex | Chemo-svit Poprad | 40 × 0,1 | Celofán | Ø | Polyvinyl eter | vosky | Ø | S, Ca, Al, Si, K, Cr, Ti, Fe, Pb, Mn, Zn |
| | Chemo-svit | | Celofán + polyethylén | | | vosky | | |
| Pro-lex | Chemo-svit | 40 × 0,03 | Polypropylen | | Akronal 85 D | | | |

KONTINUÁLNÍ ANALÝZA

Při běžném způsobu dopravy (pneumatická pošta) a úpravy (vibrační mlýnek) vzorku činí celkové zpoždění od odběru do nahlášení analýzy na tabuli ocelářské pece (signaltron) asi 3 min. Analýza strusky je tedy známa téměř současně s analýzou předzkoušky oceli.

Dalšího zkrácení, potřebného pro kontinuální řízení výroby např. v cementárnách je možno dosáhnout automatizací analytického procesu. Výhodou kontinuální analýzy není jen dosažení minimálního zpoždění, ale současně i zvýšení spolehlivosti výsledků eliminací interelementárních a granulometrických vlivů uplatňujících se u lisovací metody, snížení poruchovosti celého zařízení, protože odpadají tři operace (vážení vzorku a pojídla, homogenizace vzorku s pojidlem, lisování tablet) a snížení investičních nákladů na linku.

Postup znázorněný na obr. 2 je chráněn čs. patentem [3, 4]. Vzorek jemně pomletý na vibračním nebo tryskovém mlýnku se nanáší na pásek tvořený perforovaným filmem, zespodu podlepeným samolepicí páskou. Vzorek se zachycuje na



Obr. 2. Zařízení pro kontinuální analýzu na tenké vrstvě,

- 1 — tenká vrstva nanesená na volnou ploše ulhezní pásky, 2 — adhezní lepicí páiska,
- 3 — krycí plasticková páiska s otvory a perforaci, 4 — přívod vzorku vibračním podavačem,
- 5 — brzděný zásobní buben s páskou, 6 — navíjecí buben, 7 — přitlačný váleček,
- 8 — vtírací váleček, 9 — šikmo položený stírací váleček, 10 — krokový posun pásky,
- 11 — odtah, 12 — odpad, X — svazek primárního rig. záření.

lepisné vrstvě v kruhových otvorech krycí fólie a vtírá do vrstvy roztažacím válečkem. Přebytek vzorku smete příčný rotační kartáč. Vysavač odsává prach. Další pohyb pásky je krokový jako u kinofilmu. Po dobu expozice pásek stojí a přitlačná destička přitlačuje otvor v masce s naneseným vzorkem ke vstupnímu okénku spektrometru. Po analýze se film posouvá o poličko vpřed. Spotřeba vzorku na analýzu je několik jednotek miligramu, takže potrubí pro pneumatickou dopravu může mít malý průřez. Dopravní rychlosť může být značná.

Rentgenospektrální analýza silikátů na tenkých vrstvách

Literatura

- [1] E. P. Bertin: *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*; 1080 s., Plenum Press, London 1975.
- [2] K. Kuboň: Vývoj kvantometrických metod...; VÚ P-203-78-0533—VZÚ—NHKG, Ostrava.
- [3] Z. Ersepke, K. Kuboň: *Zkušební vzorek pro rentgenspektrální analýzu práškových látok a způsob jeho výroby*; PV 53-81.
- [4] K. Kuboň a Z. Ersepke: *Způsob kontinuální rentgenspektrální analýzy práškových kovových a oxidických látok*. PV 73-81.
- [5] Z. Ersepke: Výroba standardních referenčních materiálů. U-0303-123/0607, VZÚ—NHKG, Ostrava.
- [6] C. Ingamells: A proposed Sampling Constant. *Talanta* 20, 547; *Ibid.* 21, 141.

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СИЛИКАТОВ НА ТОНКОМ СЛОЕ

Зденек Эрсепке, Алоисие Яходова, Марие Краичкова, Богумила Швардалова

Научно-исследовательский и испытательный институт,
Новая Гута Клемента Готвальда,, нац. предпр.,
707 02 Острава

Получение надежных аналитических результатов при анализах порошковых материалов, втираемых в виде тонкого слоя в адгезионные полосы, зависит от двух условий, из которых общезвестным является толщина слоя, отвечающая размеру зерна пробы. Вторым, до сих пор пренебрегаемым условием является требование, чтобы материал содержал только одну фазу, т. е. чтобы все зерна, независимо от размера, имели одинаковый химический состав. Выполнение данного условия можно проверить с помощью выведенного уравнения (4). Возможность получения надежных результатов в широком диапазоне состава демонстрируется набором стандартных опробования стalenствильных шлаков.

С точки зрения весьма небольшого расхода образца (10^{-3} г) метод тонкого слоя оказывается пригодным для определения лабораторных констант образцов тонко молотых материалов.

Метод тонкого слоя можно использовать для непрерывного анализа материалов непосредственно на поточной линии, где свою роль играет применение несложной установки и незначительно опаздывание анализа (приблизительно 2 мин.). В работе описывается непрерывная установка согласно чехословакскому патенту.

Рис. 1. Зависимость логарифма относительной интенсивности l_r и относительной толщины слоя t_r от логарифма длины характеристического излучения определяемой пробы.

Рис. 2. Установка для непрерывного анализа на тонком слое; 1 — тонкий слой, нанесенный на свободной поверхности адгезионной полосы, 2 — адгезионная клейкая лента, 3 — покровная пластиковая полоса с отверстиями и перфорацией. 4 — подача пробы вибрационным питателем, 5 — тормозящийся запасной барабан с полосой, 6 — моталочный барабан, 7 — нажимный ролик, 8 — обтирательный ролик, 9 — наклонно расположенный обтирательный ролик, 10 — шаговое смещение полосы, 11 — оттягивание, 12 — отходы, 13 — пучок первичных рентгенографических лучей.

X-RAY SPECTRAL ANALYSIS OF SILICATES IN THIN LAYERS

Zdeněk Ersepke, Aloisie Jahodová, Marie Krajičková, Bohumila Švardalová

Research and Testing Institute, Klement Gottwald's New Steel Works, National Corporation,
707 02 Ostrava

The obtaining of reliable analytical results in the analyses of powdered materials spread in the form of a thin layer into an adhesive tape depends on compliance with two conditions, the first of which, generally known, is the layer thickness corresponding to the sample grain size.

The other condition, which has so far been neglected, is the requirement that the material should contain one phase only, that is that all the grains should have the same chemical composition regardless of their size. Conformity to this condition can be verified by means of equation (4) derived within the framework of the present study. The possibility of attaining reliable results within a wide range of composition is demonstrated on a set of standard samples of steelmaking slags.

In view of the very low sample consumption (10^{-3} g) the thin layer method is very suitable for determining the laboratory sampling constants for finely ground materials. The thin layer method can be utilized for continuous analyses of materials directly at the manufacturing line, where the simplicity of the instruments and the considerable speed of the analysis (approx. 2 minutes) is particularly appreciated. A continuous equipment covered by a Czechoslovak patent is described.

Fig. 1. Logarithm of relative intensity I_r and the relative layer thickness t_r vs. the logarithm of wavelength of characteristic radiation of the element being determined.

Fig. 2. Instrument for continuous thin-layer analysis;

1 — A layer applied to the free side of an adhesive tape, 2 — Adhesive tape, 3 — Covering plastic tape with openings and perforation, 4 — Sample feeding by a vibrating hopper, 5 — Braked stock drum with the tape, 6 — Winding drum, 7 — Compression roller, 8 — Spreading roller, 9 — Obliquely situated wiping roller, 10 — Step-wise tape feed, 11 — Exhaustion, 12 — Waste, X — Beam of primary X-radiation.

GLASSY METALS II (Kovy ve skelném stavu) Topics in Applied Physics, Volume 53. (Atomic Structure and Dynamics, Electronic Structure, Magnetic Properties). Editors: H. Beck and H. J. Güntherodt, 395 str., 186 obr. cena US dol 42,30, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio 1983.

Dokladem prudkého rozvoje poznatků o struktuře a vlastnostech kovových skel je, že pouhé dva roky po vydání prvního svazku Glassy Metals I vychází svazek následující. Nový svazek obsahuje příspěvky širšího kolektivu autorů než svazek předešlý a tematicky navazuje a v některých částech se překrývá se svazkem prvním.

Nově je pojata především kapitola o struktuře kovových skel. Vychází z poznání, že žádná z používaných experimentálních technik neposkytuje úplný obraz o způsobu rozložení iontů v prostorové struktuře. Prostředkem k doplnění těchto informací je vývoj a postupné zpřesňování modelové struktury za pomocí počítačové techniky. Rovněž kapitola pojednávající o transportu atomů, který je vyvolán defekty ve struktuře kovových skel, přináší zajímavé náměty pro interpretaci transportních procesů v materiálech se skelnou strukturou. Podobně i magnetické vlastnosti jsou zkoumány především z hlediska možností získání dalších informací o struktuře kovových skel.

Podstatný pokrok byl zaznamenán i v technice rychlého ochlazování taveniny, která je pro vznik skla u materiálů se značnou kryštalační rychlosťí rozhodující. Dosažená rychlosť ochlazování 10^{10} K/s podstatně rozšířila oblast chemického složení kovových skel.

Oba svazky dokumentují nejen intenzívní zájem o kovové materiály se skelnou strukturou, ale jsou i svědectvím zájmu teoretických fyziků o poznání struktury a souvislostí mezi strukturou a vlastnostmi skel v nejširším slova smyslu. V tomto směru jsou prezentované vědecké práce velmi přesvědčivé a ukazují, jak objev nového materiálu může vyvolat zájem teoretického výzkumu o oblast amorfních látek.

J. Matoušek