

Rentgenová fluorescenční spektrometrie XRF

- Příprava vzorku k analýze XRF
 - Rozdělení materiálů (problematika, fyzikální forma, vlnový a konc. rozsah)
 1. Kovy, slitiny
 2. Minerály, rudy (rozsah složení, nehomogenita, granulometrické a mineralogické vlivy.
 3. Sklo a keramika (stopové a nízké obsahy těžkých prvků v lehké osnově)
 4. Plastické hmoty, guma, dřevo, textil, papír (nízké a stopové obsahy v C-H osnově)

■ Příprava vzorku k analýze XRF

■ Rozdělení materiálů

5. Malé součástky – přímá analýza nebo převedení na prášky, tablety, taveniny
6. Prášky – analýza nasypaného prášku, lisování tablet s pojivem
7. Povlaky, filmy
8. Kapaliny a roztoky
9. Kaly
10. Plyny a páry (zachycení v roztoku nebo na pevném absorbéru), např. Ar v SiO_2 , S a P z GC
11. Nehomogenní materiály – určení průměrného složení. Otáčení vzorku při expozici – vyloučení úhlové nehomogenity (zůstává hloubková a radiální nehomogenita).

■ Příprava vzorku k analýze XRF

■ Rozdělení materiálů

12. Nehomogenní materiály – analýza fází, volba malé části povrchu, pod 1 mm² EMPXA.

13. Stopová analýza (<100 ppm)

14. Mikroanalýza: vlákna, částice, zrna

15. Lehké prvky, Z = 9 až 22 (od F po Ti)

16. Velmi lehké prvky, Z = 4 až 11 (od Be po Na)

17. Radioaktivní materiály – zábrana rušení měřeného XRF záření radioaktivním zářením

18. Dynamické systémy – sledování dějů: vznik sraženin, difúze prvku k (od) povrchu, sublimace, desorpce, usazování, adsorpce, povrchová koroze, elektrolyt. vylučování.

■ Příprava vzorku k analýze XRF

■ Standardy (kalibrační vzorky)

1. Primární standardy: referenční materiály pro postavení kalibrace, analyzované v kruhových rozborech ve větším počtu laboratoří několika nezávislými chemickými metodami. Úplný elementární rozbor, $\Sigma = 99,5$ až 100 %, u oxidických materiálů nezávislé stanovení obsahu kyslíku, nikoli přepočítání prvků na jejich oxidy
2. Sekundární standardy: jejich složení je určeno závislými metodami pomocí primárních standardů
3. Syntetické standardy: jsou připraveny syntézou z čistých složek – zejména pro tavicí metody
4. Nástavné (setting-up) vzorky – pro kontrolu citlivosti spektrometru

■ Příprava vzorku k analýze XRF

■ Trvanlivost standardů – degradace

1. Omezená odolnost vůči radiaci \Rightarrow rozprašování.
Plasty a sklo: trhliny a praskliny, dutiny, černání;
filtrační papír a mylarová fólie: křehnutí.
2. Povrchová oxidace při ozařování na vzduchu
(vznik ozonu).
3. Povrchová koroze vlivem potu \Rightarrow použití rukavic
při manipulaci se vzorkem;
4. Práškové materiály (zejména volně sypané):
reakce se vzdušnou vlhkostí, CO_2 , SO_2 , růst
povlaku síry na povrchu kovů.
5. Pojiva jako příčina rozkladu: KNO_3 se rozkládá v
přítomnosti vzdušné vlhkosti a Fe^{2+} , NO_3^- se
redukuje až na NH_3
6. Organická pojiva jsou hygroskopická.

- Příprava vzorku k analýze XRF
 - Trvanlivost standardů – degradace
 7. Lisování křemičitanů bez pojidel je velmi obtížné, tablety jsou porézní ⇒ obtížná evakuace, zhoršení pevnosti a adsorpce plynů
 8. Kontaminace sírou z kapek oleje z rotační vývěvy. Vzorek se vlivem záření nabíjí a přitahuje aerosol.
 9. Stárnutí vzorků: vnitřní chemické reakce, difúze, skleněné perly: odsklení. Lité perly je třeba přetavit, lisované standardy připravit nové.

■ Příprava vzorku k analýze XRF

■ Příprava standardních materiálů

1. Vzorky analyzované nezávislými metodami, ověřená homogenita (odlitky i prášky)

Standardy slitin, které rychle stárnou (chemické reakce, difuze): práškový materiál + pryskyřice = lité tablety

2. Syntetické standardy:

- a) odlévání slitin ze složek za vakua nebo Ar ve vf nebo obloukové píce z lisovaných práškových tablet
- b) tavením a odléváním základních složek keramiky s tavidlem

Odlévá se do chlazených kokil a jako analytický povrch se používá plocha, která byla nejrychleji ochlazená.

Odlévání tenkých disků metodou ztraceného vosku (Disk z vosku, sádrová forma, vypálení při 700°C, vypaření vosku)

■ Příprava vzorku k analýze XRF

■ Příprava standardních materiálů

- c) Standardy z plexiskla a jiných plastických hmot:
 - i) přimíšením organokovové sloučeniny v rozpouštědle k rozpuštěné plastické hmotě (plexisklo v chloroformu) a odpařením
 - ii) přimíšením k monomeru (dentakryl) a polymerací
 - iii) odpařením suspenze polyethylenového prášku v roztoku analyzovaného prvku, vysušením, homogenizací a tabletováním
- d) Standardy pro analýzu povlaků:
 - i) zmlžení roztoku analyzovaného vzorku na vhodný podklad. Plošná koncentrace se vypočte z přírůstkem hmotnosti
 - ii) vakuové napaření (určení tloušťky z interferenčních kroužků, optické propustnosti, z přírůstkem hmotnosti)
 - iii) nanesení vrstvy organokovu a vypálení v redukční atmosféře
 - iv) elektrolytické pokovení

■ Příprava vzorku k analýze XRF

■ Vybavení laboratoře přípravy vzorků

■ Analýza kovů

- ✓ Kokily pro odlévání kovů, slitin
- ✓ Horizontální bruska na karborundový prášek
- ✓ Horizontální bruska na diamantový prášek
- ✓ Pásová bruska (smirkový, SiC, BN papír)
- ✓ Kotoučová bruska
- ✓ Metalografická leštička, vibrační leštička
- ✓ Elektrojiskrový lešticí stroj
- ✓ Lapovací kotouč
- ✓ Malý soustruh, vrtačka
- ✓ Vysokofrekvenční pec s inertní atmosférou
- ✓ Napařovačka, elektrolyzér

■ Příprava vzorku k analýze XRF

■ Vybavení laboratoře přípravy vzorků

■ Analýza nekovových a keramických materiálů

- ✓ Drtiče; mlýnky; tvrdost: achátový, WC, SiC, B₄C₃)
podle působení: planetový, vibrační, třecí
- ✓ Mixéry a homogenizační mlýnky; podle materiálu:
silon, ocel, WC, rubín, BN; podle působení: třecí,
vertikálně kmitající, kulový, vibrační, nožový
- ✓ Mlýnky a homogenizátory s hlubokým chlazením
- ✓ Síta drátěná a silonová, prosévací stroj
- ✓ Sušárna, vakuová sušárna
- ✓ Zařízení pro granulometrický rozbor
- ✓ Muflová pec
- ✓ Boraxová vysokofrekvenční tavička; lití, chlazení
- ✓ Tabletovací lis
- ✓ Binokulární mikroskop

- Efektivní tloušťka vrstvy $d_{99,9}$

- Tenká vrstva: $d \approx \frac{1}{\lambda}$; $d \approx \frac{1}{\mu}$

Ef. tloušťka (cm): z ní pochází 99,9% fluorescenčního záření

$$d_{99,9} = \frac{6,91}{\frac{\mu_{\lambda_{\text{prim}}}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{\lambda_A}}{\sin \psi}}$$

$\mu_{\lambda_{\text{prim}}} \approx$ lineární absorpční koeficient
budícího záření

$\mu_{\lambda_A} \approx$ lin. abs. koef. analytické čáry
fluorescenčního záření

Pro $\varphi, \psi = 45^\circ$:

$\varphi \approx$ úhel dopadu primárního záření

$\psi \approx$ výstupní úhel fluoresc. záření

$$d_{99,9} = \frac{6,91 \cdot \sin 45^\circ}{\mu_{\lambda_{\text{prim}}} + \mu_{\lambda_A}} = \frac{4,9}{\mu_{\lambda_{\text{prim}}} + \mu_{\lambda_A}}$$

Efektivní tloušťka vrstvy je
obvykle 10-100 μm

■ Efektivní tloušťka vrstvy $d_{99,9}$

- Podle vztahu mezi λ_{prim} , λ_A a $\lambda_{M_{\text{ab}}}$

$\lambda_{M_{\text{ab}}}$ = absorpční hrana; rozeznáváme 3 případy :

$$1) \lambda_{\text{prim}} = \lambda_A \Rightarrow \mu_{\lambda_{\text{prim}}} = \mu_{\lambda_A} \rightarrow d_{99,9} = \frac{4,9}{2 \cdot \mu_{\lambda_A}} \quad (\text{cm})$$

$$2) \lambda_{\text{prim}} < \lambda_{M_{\text{ab}}} < \lambda_A \quad \mu_{\lambda_{\text{prim}}} = r \cdot \mu_{\lambda_A} \Rightarrow d_{99,9} = \frac{4,9}{r \cdot \mu_{\lambda_A}}$$

r – skokový činitel absorpční hrany

$$3) \lambda_{\text{prim}} < \lambda_A \quad \mu_{\lambda_{\text{prim}}} < \mu_{\lambda_A} \quad d_{99,9} = \frac{4,9}{\mu_{\lambda_A}}$$

$d_{\text{vzorku}} > d_{99,9} \Rightarrow$ tloušťka vzorku nemá vliv na výsledek

Význam tloušťky u tenkých vrstev, nánosů

50% záření z vrstvy $1/10 d_{99,9}$; 0,7% záření z vrstvy $1/1000 d_{99,9}$

\Rightarrow Značný vliv nečistot povrchové vrstvy vzorku

■ Příprava pevných kovových vzorků

- Řezání z ingotů, tyčí, plechů
- Odlévání z tavby do kokil (rychlé chlazení× segregace)
- Broušení povrchu: pro krátké λ na 100 μm , pro dlouhé λ (Mg- K_{α} cca 20 μm). Brusný materiál 60-75 μm pro jemnost opracování 100 μm . Kontaminace brusivem, nejvhodnější BN (borazon, Pramet Tools)
- Leštění povrchu: elektrojiskrová abraze: 2-10 μm ; drsnost povrchu < než $d_{99,9}$ pro nejlehčí prvek
- ✓ Oxidace, koroze (preferenčně některé složky), nerepresentativní složení povrchu
- ✓ Póry, dutiny \Rightarrow snížení signálu
- ✓ Lité a válcované vzorky nehomogenní
- ✓ Zahřívání – difúze k povrchu, sublimace
- ✓ Více fází o různé tvrdosti - rozmazávání

■ Příprava pevných kovových vzorků

- Rozmazávání- měkká fáze po tvrdé, zvyšují se výsledky pro „rozmazanou“ složku: zvýšení je úměrné

✓ μ_i rozmazané složky

✓ λ čáry stanovovaného prvku

- Elektrolytické a jiskrové leštění je bez rozmazávání
- Rozmazávání je výraznější při běžném leštění než při soustružení.
- Odstranění rozmazané vrstvy leštěním diamantovou pastou na plstěném kotouči pod petrolejem na 6 μm a dále 0,25 μm , lehký přitlak
- Test rozmazání: u prvku, který by mohl být překryt rozmazaným prvkem, se měří poměr intenzit ($Z=60$) $L \alpha_1: K \alpha$ a pro těžší prvky poměr $M \alpha: L \alpha_1$. Poměr se srovná s poměrem naměřeným na vzorku „bez překrytí“
Rozmazání se projeví snížením poměru, protože záření delší vlnové délky se zeslabuje více.

■ Prášky

- Rudy, strusky, nerostné suroviny, sklo, keramika, uhlí, popílký, stavební hmoty, prachové částice
- Kovové piliny, třísky
- Oxidované kovy a feroslitiny
- Rozemleté produkty boraxového tavení
- Lyofilizované, vysušené nebo spálené organické materiály

1. Volně sypané

2. Tablety

a) Lisované s pojivem

b) Zalité do vhodné organické hmoty

c) Lisované z rozemletých boraxových perel

3. Tavené boraxové perly

4. Tenké vrstvy

■ Prášky

- Volně sypané prášky kryté Mylarovou fólií
 - ✓ Různá velikost a hustota částic \Rightarrow segregace, nutnost občasného promíchání; standardy i analyzované vzorky: nutnost stejného granulometrického složení v úzkém rozmezí (30-50 μm)
- Tablety
 - ✓ Syntéza namícháním komponent a semletím na podkritickou velikost zrna
 - ✓ Syntéza namícháním z referenčních materiálů – příprava koncentračních mezistupňů
 - ✓ Rozemletím pevných referenčních materiálů
 - ✓ Srážením, odpařením, adsorpcí na mikrocelulózu
 - ✓ Z rozemletých boritanových perel

■ Prášky

■ Příprava prášků

✓ Sušení

✓ Pražení (žíhání) – odstranění vázané vody, CO_2 , karbonizace nebo oxidace org. látek, oxidace některých prvků na vyšší oxidy, odstranění těkavých aniontů, rozrušení krystalové mřížky

✓ Mletí: odstranění granulometrického a případně krystalografického efektu. Stanovení Fe – částice $<5 \mu\text{m}$, pro Mg v uhlí $<0,2 \mu\text{m}$. Zvýšení účinnosti mletí a zabránění shlukování: intenzifikátory mletí, např. trietanolamin, mletí za mokra v etanolu. Mlecí tělesa z materiálu, který není ve vzorku obsažen, nebo je naopak v obsahu nad 90%

■ Prášky

■ Příprava prášků

✓ Přidávání aditiv: porovnávací prvky (IS), nízkoabsorpční a vysokoabsorpční ředidla, pojidla, abraziva; IS se homogenizuje společným mletím, nebo se přidá ve formě roztoku (malé množství, jen smočení vzorku), pak sušení a další mletí. Postup: vzorek+IS+pojidlo+brusivo na mletí se smísí, opakovaně semelou s ethyleterem do sucha a tabletují se.

✓ Ředidla: Nízkoabsorpční: Li_2CO_3 , H_3BO_3 , grafit, kaolin, škrob, cukr, celulóza.

Vysokoabsorpční: La_2O_3 , H_2WO_4 , PbO , $\text{BaWO}_4 \Rightarrow$ snížení vlivu osnovy, linearizace kalibrace za cenu nízké citlivosti

✓ Abraziva: BN – zvýšení rychlosti mletí

■ Prášky

■ Příprava prášků

✓ Přidávání aditiv

✓ Pojiva: 5-20% z celkové hmotnosti tablety: Li_2CO_3 , H_3BO_3 , kys. stearová, škrob, KNO_3 , nitrocelulóza, ethylcelulóza, karboxymethylcelulóza, akryláty (plexisklo, dentakryl), polystyrén, polyvinylalkohol, chromatografický papír

✓ Homogenizace: mletí, při stejné velikosti zrna a specifické hmotnosti lze použít nožové mixéry

■ Příprava tablet

✓ Zalitím: do vosku, do termoplastické hmoty (methylnetakrylát), roztoku plexiskla v chloroformu, roztoku polystyrenu, dentakrylu, epoxypryskyřice nebo smíšením s fenolformaldehydovou pryskyřicí (bakelit)

■ Prášky

■ Příprava tablet

- ✓ Lisováním: s pojidlem nebo bez
- ✓ Kovové prášky, třísky, piliny, pojidlo také kov
- ✓ Nekovové prášky: se zpevňují formou nebo bez
 - ✓ Bez formy: s pojidlem nebo bez, lisování vhodným tlakem s výdrží proti vyleštěné ocelové ploše; nevýhodou je malá pevnost tablet
 - ✓ Do zpevňující formy:
 - a) Do zápusťky se vloží další válec a nasype se vzorek. Po vyjmutí vnitřního válce se vzorek převrství čistým pojidlem (KNO_3 , H_3BO_3). Po zalisování tvoří pojidlo zadní stranu tablety a její okraje
 - b) Lisování do hliníkových (vně) lakovaných misek; lak brání zadírání Al do lisovacího válce, miska o 2 mm menší průměr než lisovací válec a 2x výšku tablety. Okraje misky brání poškození tablet vnitřním tlakem. Při vytlačování se tableta roztahuje do stran a oddělí se horní vrstva od spodní

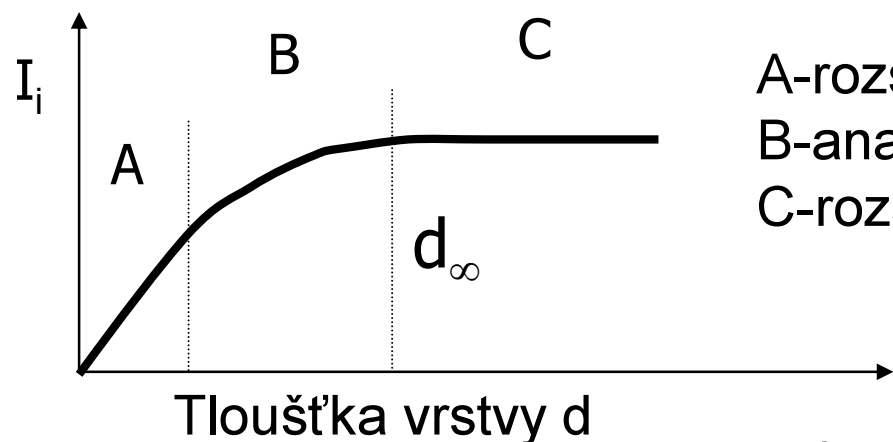
■ Prášky

■ Tenké vrstvy

Tenká vrstva – signál je lineárně závislý na plošné koncentraci prvku c_i , m_i je hmotnost i-tého prvku na ploše P ; m_v je hmotnost vzorku na ploše P ; c_v je plošná koncentrace vzorku, $c_{v,i}$ je koncentrace i-tého prvku ve vzorku.

$$I_i = k \cdot c_i = k \cdot \frac{m_i}{P}$$

$$c_i = c_v \cdot c_{v,i} = \frac{m_v}{P} c_{v,i}$$



A-rozsah tenké vrstvy

B-analyticky nevhodný rozsah

C-rozsah vrstvy „nekonečné“ tloušťky

■ Prášky

■ Tenké vrstvy

- A. Lineární oblast, I roste lineárně s koncentrací (metoda tenkých filmů)
- B. Střední oblast – zeslabení primárního i sekundárního záření roste s tloušťkou vrstvy. Delší vlnové délky primárního záření jsou absorbovány přednostně, jak primární záření proniká hlouběji do vzorku, takže se mění:
 - a. Intenzita primárního záření
 - b. Spektrální rozložení primárního záření
 - c. Intenzita vybuzeného sekundárního záření roste s rostoucí tloušťkou vrstvy, ale nelineárně, klesající měrou
- C. Kritická oblast d_{∞} nebo d_c je oblast, ze které se již sekundární vybuzené záření nevynoří na povrch. Další zvyšování vrstvy již nemá za následek vzrůst intenzity sekundárního záření

■ Prášky

- Příprava tenkých vrstev: rozetření
malého množství jemně rozemletého vzorku na:

1. Adhezní pásku („izolepa“)
2. Filtrační papír
3. Milipore
4. Mylar (polyesterová fólie)
5. Sklo

ve formě:

1. Prášku bez pojiva
 2. Suspenze v rozpouštědle (odpaření)
 3. Suspenze v rozpouštědle s pojivem (ethylcelulosa, nitrocelulosa)
- Existující tenké vrstvy:
 1. Napařené vrstvy, korozní vrstvy, sublimační nánosy
 2. Vločky, tenká vlákna

■ Prášky

■ Analýza tenkých vrstev

■ Kalibrační závislost:

1. Konstantní navážka vzorku c_v : $I_i = k \cdot c_{v,i}$
2. Proměnná navážka i koncentrace: $I_i = k \cdot c_v \cdot c_{v,i}$
3. Je-li $\Sigma = \text{konst.}$, pak bez vážení normalizace na $\Sigma\%$

■ Výhody tenkých vrstev

1. Prakticky neexistuje mezivzorkové ovlivnění (matrix efekty)
2. Závislost na koncentraci je lineární
3. Signál je relativně vysoký, jelikož se neuplatňuje absorpce
4. Vyšší poměry signálu k pozadí
5. Nízké a ploché pozadí v široké oblasti spektra
6. Lze analyzovat nepatrná množství vzorku (1 mg a méně)
7. Lze měřit tloušťku vrstvy známého složení
8. Speciální úkoly:
 - a) Rychlá analýza (bez homogenizace s pojídlem a lisování)
 - b) Určování nečistot v ovzduší zachycených na filtry
 - c) Analýza sraženin nebo membrán s iontoměniči...

■ Prášky

■ Analýza tenkých vrstev

■ Nevýhody tenkých vrstev

1. Silně se uplatní heterogenita vzorku
2. Projevuje se granulometrické složení
3. Zdlouhavé navažování cca 1 mg s vysokou rel. přesností

■ Vliv zrnitosti a heterogenity vzorku

- Intenzita sekundárního záření se mění v závislosti na velikosti zrna, zejména pro velikosti $0,1d_{\infty} < d < 10d_{\infty}$, a to až 50x, (SiO₂ v CaCO₃ 1:5, CuO v cukru 1:50)
- Velikost zrna, pod kterou se již I nemění, závisí na atomové hmotnosti analytu a na charakteru osnovy, neboť atomové absorpční koeficienty jsou funkcí vlnové délky. V silikátové osnově je tato hranice pro Fe 6 μm, Si 1 μm, a pro Mg 0,1 μm.
- U homogenních prášků se I obecně zvyšuje s klesající velikostí zrna v důsledku klesajícího podílu dutin na povrchu vzorku

■ Prášky

■ Vliv zrnitosti a heterogenity vzorku

- S rostoucím lisovacím tlakem (do určité hodnoty) roste i rovněž v důsledku klesajícího podílu dutin na povrchu
- U heterogenních prášků leží vedle sebe zrna rozdílného složení. Zrna obsahující fluoreskující složku označme **A**, zrna neobsahující tuto složku **B**.

- ✓ Pokud jsou zrna velká, účastní se fluorescence pouze jediná vrstva zrn. V takovém případě je kalibrační křivka lineární, neboť emise roste přímo úměrně s počtem (plochou) emitujících zrn fáze **A**.
- ✓ Jsou-li však zrna malá, takže vstupující a vystupující záření prochází postupně zrny různého složení, je fluorescenční záření zeslabováno absorpcí v zrnech **B**. Při mletí heterogenních směsí klesá v důsledku toho obvykle s klesající velikostí zrn fluorescenční záření lehčí složky, kdežto naopak intenzita záření těžší složky roste.

■ Prášky

Směs lehké složky (Nb_2O_5) a těžké složky (Ta_2O_5)

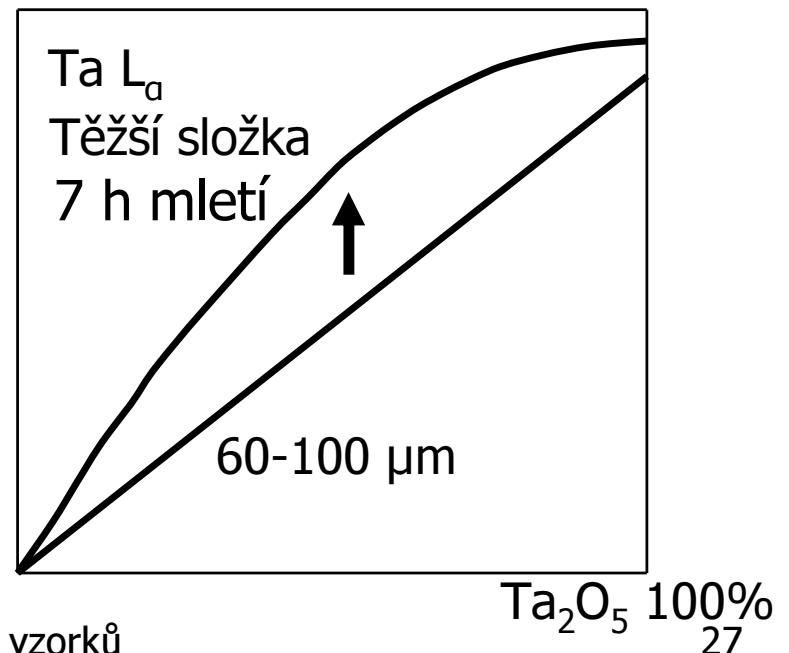
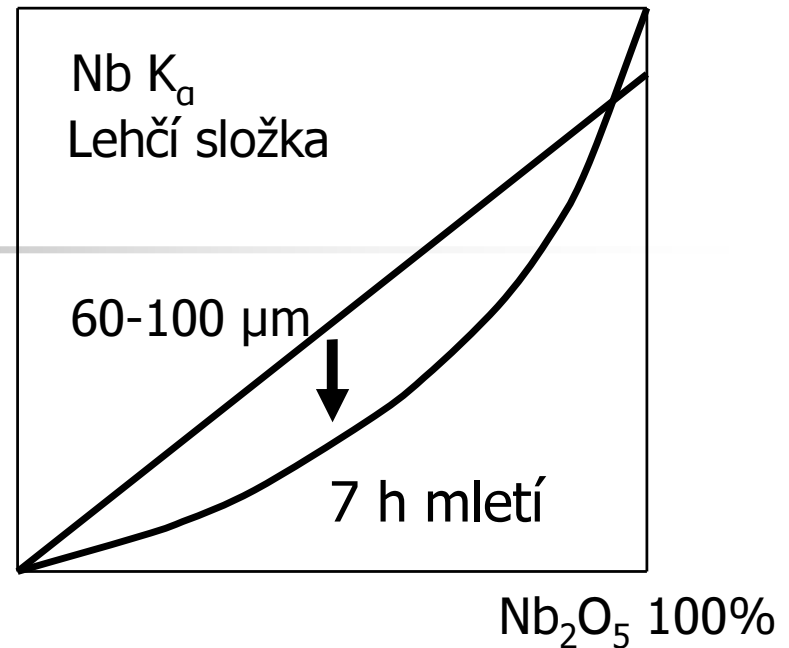
■ Vliv zrnitosti a heterogenity vzorku

■ Heterogenní prášky

✓ Růst fluorescenčního objemu při mletí (menší podíl dutin)

✓ V důsledku absorpce primárního i sekundárního záření vykazuje kalibrační křivka těžkého prvku v lehké matrici pozitivní odchylku intenzity od linearity (konvexní), kdežto kalibrační křivka lehkého prvku v těžké matrici naopak negativní odchylku I od linearity (konkávní)

✓ Pro těžký prvek v lehké matrici se s jemností mletí toto zvýšení dále roste, pro lehký prvek v těžké matrici se zvyrazňuje pokles proti linearitě.



■ Prášky

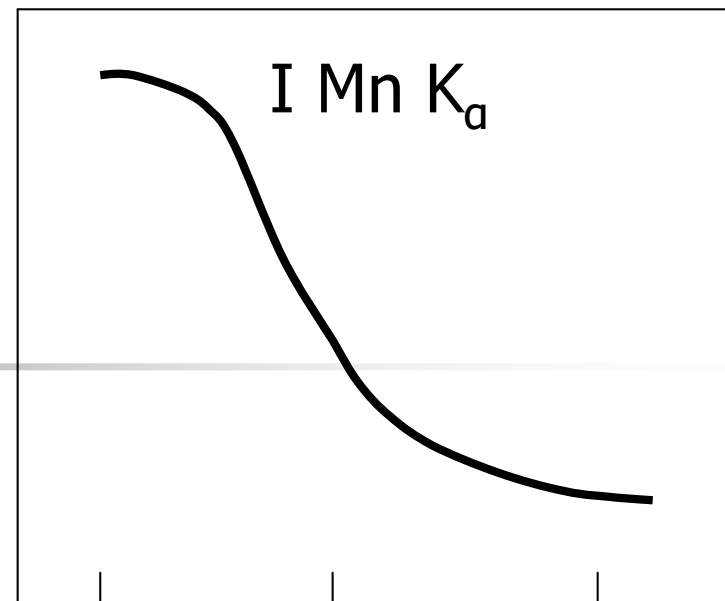
■ Vliv zrnitosti

- Závislost I na velikosti zrna / době mletí

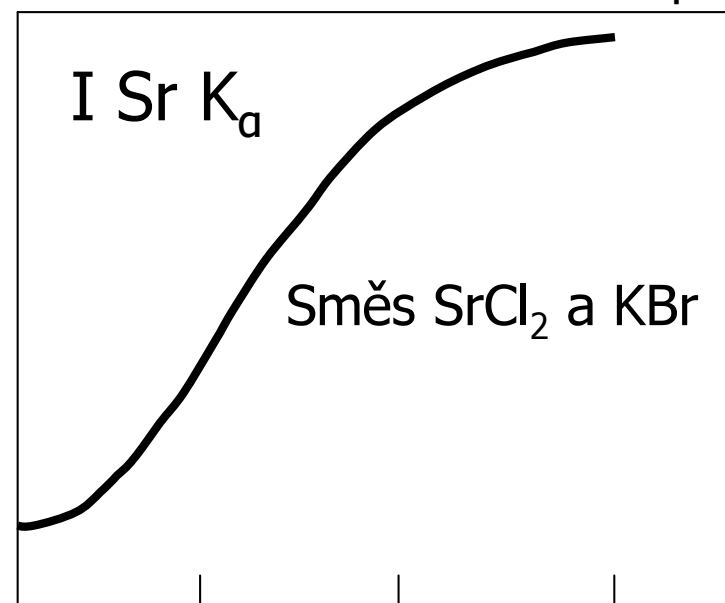
✓ Čára Mn K_α v ocelářské strusce (10% MnO);
Intenzita těžší složky (Mn) se s klesající velikostí zrna zvyšuje

✓ Čára Sr K_α ve směsi s KBr;
Intenzita těžší složky (Sr) se s klesající velikostí zrna snižuje, protože abs. koef. KBr nabývá v okolí čáry Sr maxima

✓ Obvykle místo těchto závislostí se udávají mlecí křivky (vliv doby mletí).



10 100 1000 μm



1 10 100 1000 μm

■ Prášky

■ Vliv zrnitosti a doby mletí

■ Rozdílný význam křivek:

✓ v závislosti na velikosti zrn (asymptotický pokles)

✓ na době mletí (prochází maximem, za ním nastává aglomerace částic, změna mezivprvkového ovlivnění s velikostí částic)

■ Kompromisní mlecí podmínky: doba mletí pro dosažení maxima je závislá na: i) složení vzorku; ii) melitelnosti; iii) stanovovaném prvku. Volba – dosažení extrémní hodnoty.

■ Rozsah velikosti zrn, při němž nastává největší změna signálu – z křivky závislosti signálu na velikosti částic: omezení 2 body: pro 10%-ní snížení proti max. a 10%-ní zvýšení proti min.:

$$d_{\min} = 1/(5\mu''_f) \quad d_{\max} = 10/\mu''_f, \text{ kde } d \text{ je průměr zrna a } \mu''_f =$$

$\mu'_f(\lambda_p) + \mu'_f(\lambda_s)$ je součet lineárních absorpčních koeficientů fluoreskující složky pro Primární a Sekundární záření

■ Vyloučení vlivu zrnitosti: budicí záření takové λ , aby byl součet $\mu''_f = \mu'_f(\lambda_p) + \mu'_f(\lambda_s)$ stejný jako $\mu''_m = \mu'_m(\lambda_p) + \mu'_m(\lambda_s)$ (matrice)

■ Tavené perly

■ Tavení vzorku – příprava perel, výhody:

- 1) Zrušení mineralogických, krystalografických, fázových a granulometrických vlivů
- 2) Snížení vlivů interelementárních, vlivu chemické vazby
- 3) Snížení vlivu heterogenity
- 4) Široká použitelnost a neselektivnost; jedním analytickým programem lze analyzovat značně rozdílné materiály
- 5) Možnost použití syntetických a polosyntetických standardů
- 6) Možnost současného stanovení ztráty žíháním (ZŽ)
- 7) V případech, kdy $ZŽ = 0$, není nutno vážit vzorek ani tavidlo
- 8) Relativně krátká doba provedení rozboru ve srovnání s jinými stejně spolehlivými metodami
- 9) Nízká pracnost, vysoká produktivita
- 10) Ve srovnání s metodou lisování tablet podstatně vyšší „kultura práce“

■ Tavené perly

■ Tavení vzorku – příprava perel, nevýhody:

- 1) Snížení citlivosti a zvýšení meze detekce 1,5x až 4x
- 2) Problematická možnost stanovení některých těkavých prvků, např. síry
- 3) Delší trvání analýzy ve srovnání s metodou tenké vrstvy
- 4) Potřeba tavidel
- 5) Potřeba speciálního nádobí ze slitin PtAu nebo PtRh
- 6) Potřeba speciálního tavicího zařízení
- 7) Vyšší nároky na odbornost a pečlivost provedení

■ Sklovina – složky:

- Síťotvorné: B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5
- Modifikátory: CaO , MgO , Na_2O , Li_2O , K_2O
- Síťobytné: Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , PbO (nahrazují část síťotvorné složky)

■ Starší klasifikace: sklotvorné (SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5), stabilizátory (CaO , MgO , Al_2O_3), tavidla (Na_2O , Li_2O , K_2O , B_2O_3)

■ Tavené perly

■ Tavidla

- ✓ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, b.t. 741°C , sůl silné zásady \Rightarrow reaguje hůře se zásaditými materiály než $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
- ✓ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Li absorbuje záření lehkých prvků méně; b.t. 930°C , snížení b.t. použitím eutektické směsi: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Li}_2\text{CO}_3 = 6:1$, nevýhoda směsi: hygroskopické perly
- ✓ $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$, molární poměr 1:2, náhrada $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
- ✓ LiBO_2

■ Volba tavidla

- ✓ Vzorky s vysokým obsahem síťotvorné (SiO_2) a síťobytné (Al_2O_3) složky: lupky, šamoty, jíly, kaolín, porcelán, sklo, křemenný písek, dinas: lze použít tavidlo s nízkou koncentrací síťotvorné složky – LiBO_2
- ✓ Vzorky s vysokým obsahem modifikátorů: železné rudy, vápence, dolomity, magnezitové materiály vyžadují tavidla s vyšším obsahem síťotvorné složky ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, + GeO_2)

■ Tavené perly

- Konzistence tavidla: v kvalitě pro rentgenovou analýzu – konzistence krupicovitá, malý povrch neabsorbuje plyny, vysoká specifická hmotnost × běžné chemikálie (objemné prášky, nevejde se do kelímku), nevhodný např. práškový borax – velký obsah plynů, které unikají při zahřívání a strhují tavidlo i vzorek
- Přídavné látky:
 - ✓ Li_2CO_3 – zvýšení reaktivnosti s kyselým materiálem
 - ✓ LiF – lepší reakce s bazickým materiálem a odstranění Si
 - ✓ Oxidovadla: CeO_2 , MnO_2 , V_2O_5 , BaO_2 , $\text{K/Na/NH}_4\text{NO}_3$, KClO_3
 - ✓ Sklotvorné oxidy: GeO_2 , SnO_2 , SiO_2 , B_2O_3
 - ✓ Zvýšení absorpce: La_2O_3 , BaSO_4
 - ✓ Snížení přilnavosti taveniny k povrchu kelímku: alkalické Br^- , I^- , Cl^-
 - ✓ Zlepšení vázání síry: BaCO_3 , SrCO_3

■ Tavené perly

■ Požadavky na tavidla

1. Konstantní složení včetně H₂O (vázané)
2. Minimální narušování kelímků z drahých kovů
3. ~~Schopnost snadno rozpouštět vzorek (silikáty, alumosilikáty, oxidy, příp. i kovy)~~
4. Během tavení se nesmí měnit složení selektivním vypařováním
5. Nízký bod tání
6. Nízká viskozita taveniny
7. Schopnost tvořit homogenní sklovinu, která nekrystalizuje
8. Schopnost oxidovat grafitický uhlík, síru, případně kovy
9. Schopnost oxidovat nižší oxidy kovů
10. Nepřítomnost stanovovaných prvků
11. Kvantitativně rozkládat uhličitany
12. Schopnost kvantitativně zadržovat v tavenině těkavé analyty
13. Velký kontaktní úhel taveniny ke slitinám PtAu(Rh), tj. vysoké povrchové napětí
14. Nízké absorpční koeficienty pro lehké prvky
15. Schopnost tvořit málo hygroskopickou perlu

■ Tavené perly

■ Požadavky na tavidla

1. **Působení vody** obsažené v tavidle nebo ve vzorku – po vysušení vzorku a tavidla zůstává voda chemicky vázaná (hydroxylová).

- ✓ Hydroxylový H je za vysokých teplot nahraditelný kovem (napomáhá rozpouštění kovů)
- ✓ Negativní vliv – hydroxylový H reaguje s platinou \Rightarrow vhodné vyžíhat vzorky s vysokým obsahem vody nejdříve v porcelánovém kelímku
- ✓ Voda v tavidle: borax – není dekahydrát, ale oktahydrát tetrahydrogentetraboritanu disodného (dilithného). 8 molekul vody se odstraní sušením snadno, zbylé dvě molekuly chemicky vázané vody se odstraňují obtížně \Rightarrow bezvodý tetraboritan je silně hygroskopický. Voda se z tavidla vypaří a výsledná perla má vyšší poměr hmotnosti vzorek:tavidlo než navážená, nevytavená směs \Rightarrow je třeba přepočítat výsledky, násobit $F = (\text{skutečná hmot. taveniny} / \text{nominální hm. taveniny})$. Korekce na $\text{sumu} < 100\%$.

■ Tavené perly

■ Požadavky na tavidla

2. Koroze kelímků

- ✓ Bezvodé boritany nenarušují Pt a její slitiny
- ✓ Fosforečnanové perly jsou agresivnější
- ✓ Kovy, grafit, síra – nebezpečné
- ✓ Koroze složkami plamene: CO, karbonyly a acetylidy kovů

3. Rozpustnost vzorku v tavenině

- ✓ Vzorky zásadité povahy (CaCO_3 , MgCO_3) – kyselejší tavidla a naopak
- ✓ Vzorky obsahující C, S, kovy (ve stopách) nebo nižší oxidy – přídavek oxidovadla
- ✓ Urychlení rozpouštění použitím smáčedel (jodidy), sklotvorných přísad
- ✓ Zásaditost/kyselost tavidla závisí na poměru $\text{M}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ a na kationtu M, bazicita roste od Li ke K.

■ Tavené perly

■ Požadavky na tavidla

4. **Neproměnnost složení při vypařování – obsah tavidla v tavenině a jeho složení se v průběhu tavení mění**

- ✓ Jsou-li tyto změny vzorek od vzorku stejné \Rightarrow vliv je zachycen v kalibraci a neuplatní se.
- ✓ Mění-li se nereprodukovatelně **obsah nebo složení**, lze tento vliv výpočtem eliminovat.
- ✓ Mění-li se nereprodukovatelně **obsah i složení**, projeví se to chybou výsledku.
- ✓ Tato chyba je tím větší, čím větší je rozdíl mezi absorpčními koeficienty obou složek tavidla, tj. B_2O_3 a M_2O ; stejná změna složení se projeví více u $Na_2B_4O_7$ než u $Li_2B_4O_7$ (v poměru 3:1)
- ✓ Tavidlo nemění své složení tehdy, když jeho složení odpovídá azeotropickému maximu, neboť při tomto složení jsou tenze par obou složek v poměru, v jakém jsou zastoupeny v tavidle a jejich hodnoty dosahují minima. Pro B_2O_3 a Li_2O je to poměr 1:1 \Rightarrow optimální tavidlo je metaboritan lithný $Li_2B_2O_4$

■ Tavené perly

■ Požadavky na tavidla

- 5. + 6. Nízký bod tání a nízká viskozita** – je výhodné, aby bod tání tavidly byl nízký, protože viskozita taveniny je tím menší, čím vyšší je teplota taveniny vzhledem k bodu tání tavidla. Současně je důležité, aby **bod varu nebo rozkladu** tavidla byl pokud možno vysoký, aby při tavení nedocházelo ke ztrátám hmotnosti tavidla (aby byly ztráty minimální). Eutektická směs b.t. 670°C odpovídá 66,0 d $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a 34,0 dílů LiBO_2 . Pro urychlení tavby přídavek smáčedla (LiI, KI) – na jedné straně zlepšuje smáčivost zrněk vzorku taveninou, současně snižuje smáčivost platinového nádobí taveninou.
- 8. + 9. Oxidační přísady** – tavení má vždy mít charakter oxidační:
- ✓ Je třeba zamezit přítomnosti prvků v elementárním stavu (C, P, B, S...) kvůli poškození Pt nádobí. Nižší oxidy (CO, SiO, FeO, MnO, PbO) mohou redukovat jiné oxidy na kovy.
 - ✓ Odstranění složky, kterou nelze stanovit XRF a ovlivňuje výsledek, např. C (huminové kyseliny a uhlovodíky)

■ Tavené perly

■ Požadavky na tavidla – oxidační přísady

- ✓ Definované složení perly – všechny určované prvky musejí být ve formě svých nejvyšších oxidů, protože obvykle nemáme možnost přímého stanovení obsahu kyslíku v perle.

Oxidace

- Foukání vzduchu nebo kyslíku na povrch taveniny – tvorba peroxoboritanů jako přenašečů kyslíku.
- Oxidace dusičnany; rozklad alkalického dusičnanu při 500 - 600°C:



Oxid dusičitý působí oxidačně; při 700 °C se rozkládá také peroxid sodíku. Ztráty síry tvorbou těkavých nitrosyl- a nitroso- sulfátů.

- Oxidační účinek vody: $2 (-\text{OH}) + 2 \text{M} \rightarrow 2(-\text{OM}) + \text{H}_2$

Oxidace probíhá snáze při vyšší bazicitě taveniny (obsahy oxidů kovů alkalických zemin, CaO je donorem O^{2-})

■ Tavené perly

■ Požadavky na tavidla

11. Rozklad uhličitánů

i) FeCO_3 280 °C, MgCO_3 530 °C, BaCO_3 1450 °C

ii) vytěsnění CO_2 méně těkavými sklotvornými složkami: B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 . Reakce:

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 4 \text{NaBO}_2 + \text{CO}_2$ neprobíhá kvantitativně při nedostatečné teplotě. Přechodně se tvoří borouhličitany



které postupně uvolňují jednotlivé molekuly CO_2 . Nutná dostatečná kyselost tavidla, tj. poměr $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$, teplota a doba tavení.

12. Možnost zadržení síry v tavenině

Síra i) sulfátová; ii) sulfidická; iii) pyritická. Při oxidaci ii) a iii) nereprodukovatelné ztráty, zvláště vysoké při oxidaci dusičnany; těká z taveniny SO_2 . Zadržení S přidavkem ZnO , CdO , PbO

■ Tavené perly

- Požadavky na tavidla

13. + 15. Kontaktní úhel (smáčivost Pt), stabilita perly

Kontaktní úhel φ je parametr určující smáčivost a tím možnost odlití a vyklopení perly. Je dán výrazem

$$\varphi = \arccos \frac{\gamma_{GS} - \gamma_{LS}}{\gamma_{GL}}$$

Kde γ_{GS} , γ_{LS} , γ_{GL} jsou povrchová napětí mezi plynem a pevnou látkou, mezi kapalinou a pevnou látkou, mezi plynem a kapalinou.

Je-li $\gamma_{GS} > \gamma_{LS}$, je $\cos \varphi$ kladný a $\varphi < 90^\circ \Rightarrow$ smáčení

Je-li $\gamma_{GS} < \gamma_{LS}$, je $\cos \varphi$ záporný a $\varphi > 90^\circ \Rightarrow$ nesmáčení

Smáčení je závislé na teplotě. Tavenina, která smáčí při vysoké teplotě, může být při nižší teplotě nesmáčivá.

Chceme-li zvětšit kontaktní úhel, musíme zvýšit povrchové napětí ve styku kapaliny a pevné látky