

KVANTITATIV MIKROANALYSE AV α -KVARTS
PÅ NUCLEPORE FILTERE MED RØNTGEN-
DIFFRAKTOMETRI

Grete Edholm og David G. Nicholson
Yrkeshygienisk institutt, Gydas vei 8,
Oslo 3

HD 783

10. november 1978

ARBEIDSFORSKNINGSINSTITUTTENE
BIBLIOTEKET
Gydas vei 8
Postboks 8149 Oslo Dep. Oslo 1

Nøyaktigheten av kvantitativ røntgendiffraktometri avhenger vesentlig av prøvens masseabsorpsjonskoeffisient, partikkelstørrelsesfordeling og orientering av krystallene i prøven. I yrkeshygienisk sammenheng elimineres eller minskes problemet med partikkelstørrelse, ved at man primært er interessert i - og derfor bare analyserer - partikler $\leq 5\mu\text{m}$. Masseabsorpsjonsproblemet er derfor det viktigste, hvis man ikke vil unngå eller redusere problemet ved å bruke små prøvemengder (i vårt tilfelle $< \text{ca. } 500\mu\text{g}$, se fig. 1). Imidlertid økes følsomheten i analysen ved å bruke større prøvemengder hvis man er i stand til å korrigere for absorpsjonseffekter.

En måte å korrigere for absorpsjonseffekter er å legge prøven på et sølvfilter og bruke den registrerte reduksjon i sølvets refleksintensiteter i en teoretisk ligning. Men dette har ulemper. Filteret må håndteres flere ganger idet Ag(111) - eller Ag(200) - reflekstopper må bli registrert før og etter at prøven er blitt lagt på. Dette medfører stor risiko for skade. Sølvfiltere er særlig utsatt for slike skader siden de er uelastiske. Målingens reduksjon blir da betraktelig redusert, fordi det er viktig at prøven i diffraktometeret er plan og plasseres i apparatet på en konsistent måte.

For å løse problemet med sølvfiltrene, har man ved YHI prøvd flere filtertyper i kvartsanalysen. Disse er blitt brukt i kombinasjon med en sølvfilter-standard for å kunne benytte reduksjonen i sølvets refleksintensiteter i masseabsorpsjonskorreksjon. Av de forskjellige filtertyper viste Nucleopore-filtrene seg å være best egnet for denne analysemetoden. Prosedyren man har tatt i bruk ved YHI er å sedimentere støv til $\leq 5\mu\text{m}$, suspendere i vann og så pipettere ut og filtrere kjente mengder, vanligvis 0,4 - 1,0 mg, på Nucleopore-filter ($\emptyset 25\text{mm}$, porestørrelse $0,8\mu\text{m}$). Etter tørking legges filteret på et 25mm sølvfilter eller en sølvbelagt prøveholder, og prøven kjøres i røntgendiffraktometer med rotering av prøveholderen. Det er viktig at standardavviket forbundet med

plassering av prøven i diffraktometeret er lavt, slik at man oppnår konsistente målinger. Presisjon i vår prosedyre er blitt vesentlig forbedret (fra $\sigma=1,2$ til $0,3\%$) ved å ta i bruk en prøveholder utviklet ved YHI. Ved å sølvbelegge en slik prøveholder kan man helt unngå å benytte et sølvfilter som standard.

Apparat: Philips røntgendiffraktometer med vertikalgoniometer, roterende prøveholder, proporsjonalteller og grafittkrystall monokromator. Et broad focus copper anode røntgenrør (PW 2253/20) ble anvendt fordi det bestråler et område på 24mm^2 contra 10mm^2 for et normal rør. En annen fordel er at slike rør kan kjøres med mye høyere effekt (maks 2700 W). Ved 1500 W (50kV, 30mA), store prøvemengder og masseabsorpsjonskorreksjon kan man detektere $0,5$ (1,0 mg prøver) - $0,3\%$ (2,0mg prøver) kvarts ((101) topp) i blandinger, avhengig av de forskjellige komponenter som er tilstede. Det blir brukt 1° ($20 - 40^\circ 2\theta$) og 2° ($40 - 60^\circ 2\theta$) divergensblender sammen med 1° mottakingsblender.

Røntgen-analysen:

- I Det korrigeres for instrumentdrift ved å telle over en Ag-topp uten Nuclepore-filter eller støv på.
- II Intensitetene av kvarts (100), (101), (112) og Ag-refleksene blir bestemt ved å svepe og telle over toppene ved vinkelhastighet $\frac{1}{2}^\circ 2\theta$. Bakgrunnen telles før og etter toppene.
- III De korrigerede kvarts- og Ag-intensiteter leses inn i et computerprogram som korrigerer for masseabsorpsjon ved hjelp av Atree-Williams¹⁾ teoretiske ligning:

$$I_{iJ} = \frac{2k_{iJ}}{A \sin \theta_{Ag}} \left[1 - \exp(-L \sin \theta_{Ag} \operatorname{cosec} \theta_{iJ}) \right] M_J$$

der I_{iJ} = intensitet av diffraksjonslinje i av fase J

M_J = vekt av fase J på filteret

K_{iJ} = konstant, avhengig av analysebetingelser og diffraksjonslinje i

1) Atree-Williams, S. (1977) Analyt. Chem. 49, 429-432.

A = bestrålt prøveareal

θ_{Ag} = innfallsvinkel av røntgenstråling ved Ag diffraksjonslinje

θ_{iJ} = innfallsvinkel av røntgenstråling ved fase J' diffraksjonslinje

$$L = \ln \frac{I^{\circ}Ag}{I_{Ag}}$$

der $I^{\circ}Ag$ og I_{Ag} = diffraksjonintensiteter av Ag linjen, henholdsvis før og etter Nuclepore er lagt på

Fordelene ved denne prosedyren er:

- (a) Tidsbesparelser, - bare en måling på sølvrefleks er nødvendig for hver prøve siden samme sølvfilter benyttes i alle analysene.
- (b) Nuclepore-filtre er både elastiske og mekanisk sterke med liten risiko for skade. Dette bekreftes ved konsistente målinger selv om filteret er blitt håndtert mange ganger.
- (c) Diffraksjonsbakgrunn og absorpsjon er lave siden Nuclepore-filtre bare er 10 μ m tykke..
- (d) Bruk av Nuclepore framfor sølvfilter er mer økonomisk. Besparelsen er N.kr. 4-5,00 pr. analyse.
- (e) Filtrering direkte på sølvfilter, som har en åpen struktur, betyr at de mindre partiklene kan bli skygget for røntgenstråling med følgende intensitetsreduksjon. Denne effekt er ikke tilstede med Nuclepore hvor overflaten er jevn. Som det framgår av tabell 1 og 2 er orienteringseffekter ikke observert med de mengder støv som brukes.

Tabell 1

Analyse av store prøvemengder (1,0 - 2,0 mg). Kontroll av absorpsjonskorrigeringsprogram: Noen av røntgenprøvene ble laget ved å løse opp IR - KBr-tablettene i vann, og støvet ble filtrert gjennom Nuclepore-filtre. Derved kan man sammenlikne IR contra røntgen direkte. Som det framgår av tabellen, fungerer absorpsjonsprogrammet tilfredsstillende.

TABELL I

% α -SiO ₂ i SiO ₂ /Al ₂ O ₃ bland- inger (nominelle)	% α SiO ₂ bestemt ved IR (KBr- metoden)	% α SiO ₂ (σ) ved røntgen (101) -refleks, uten abs.korrigerings	% α SiO ₂ (σ) ved røntgen korrigert for absorp.	
			(101)	(100)
5 (1,0mg)	9,3	4,1(1)	4,98(1)	
15 (1,0mg)	17,4	12,36(6)	15,15(7)	
30 (1,0mg)	29,8	25,8(6)	31,7(7)	
50 (1,0mg)	47,0	41,03(2)	49,65(2)	
75 (1,0mg)	70,3	60,67(4)	74,17(5)	
100 (1,0mg)		77,08(3)	92,70(5)	92(2)
100 (1,0mg)		78,71(5)	98,80(5)	99(2)
100 (2,0mg)		77,8(5)	102,8(6)	108(2)
100 (2,0mg)		76,9(4)	101,8(6)	107(5)

Den øverste mengde er begrenset p.g.a. Nucleopores reduserte filtreringsevne ved store prøvemengder. Nøyaktigheten anslås til \pm 10%.

TABELL 2

Tabell 2 viser en sammensetning av IR og røntgen-metodene for bestemmelse av kvarts i sedimenterte, industrielle prøver.

Prøve nr. (1,0mg forasket)	α SiO ₂ bestemt ved IR	% α -SiO ₂ (σ)-røntgen etter abs.korrigerings
1	21,9	18,2(6)
2	2,4	6,5(2)
3	10,8	11,3(6)
4	16,8	18,9(2)
5	5,6	5,8(2)

Nøyaktigheten anslås til \pm 10%

Figur 1 viser kalibrasjonskurven for små støvmengder som ble brukt for å beregne faktoren K_{ij} for (101) linjen. For slike støvmengder (<500 μ g) hvor masseabsorpsjonen kan neglisjeres, er

$$K_{ij} = \frac{I_{ij} \cdot A_{sm} \theta_{ij}}{2 M_{ij}}$$

(101)-reflection

$\times 10^3$ counts

75

50

25

50

200

350

500

$\mu\text{g } \alpha\text{-SiO}_2$

