

KATEDRA GEOLOGIE
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
UNIVERZITA PALACKÉHO

LABORATORNÍ METODY VÝZKUMU

ZDENĚK DOLNÍČEK

Olomouc 2005

Abstrakt

Tento text seznamuje čtenáře s vybranými laboratorními postupy a metodami, používanými v geologických vědách. Předmětem skript jsou nejpoužívanější klasické i moderní metody stanovení chemického a fázového složení geologických vzorků, zejména hornin a minerálů. U každé metody je specifikován princip funkce, možnosti a limity jejich použití a příklady aplikací.

Cílová skupina

Text je primárně určen pro studenty třetího ročníku učitelství geologie na Přírodovědecké fakultě Univerzity Palackého v Olomouci. Může však posloužit i dalším zájemcům o problematiku neživé přírody. Učební text předpokládá určité vstupní znalosti, zejména základů mineralogie, petrografie, chemie a fyziky.

Obsah

1	ÚVOD	5
2	ODBĚR A PŘEDBĚŽNÁ PŘÍPRAVA GEOLOGICKÝCH VZORKŮ K LABORATORNÍMU ZPRACOVÁNÍ	6
2.1	ODBĚR VZORKŮ	6
2.2	PŘEDBĚŽNÁ PŘÍPRAVA GEOLOGICKÝCH VZORKŮ K DALŠÍMU LABORATORNÍMU ZPRACOVÁNÍ	7
2.2.1	Očištění vzorku	7
2.2.2	Dezintegrace a homogenizace pevného vzorku	7
2.2.3	Příprava nábrusu či výbrusu	10
3	SEPARAČNÍ METODY	11
3.1	SÍTOVÁNÍ (SÍTOVÁ ANALÝZA, ZRNITOSTNÍ ANALÝZA)	11
3.2	RUČNÍ SEPARACE	12
3.3	GRAVITAČNÍ SEPARACE	12
3.4	MAGNETICKÁ SEPARACE	14
3.5	FLOTACE	14
3.6	CHEMICKÁ SEPARACE	14
4	CHEMICKÁ ANALÝZA GEOLOGICKÝCH VZORKŮ	17
4.1	OBEČNÝ POSTUP PŘI CHEMICKÉ ANALÝZE	18
4.2	KLASICKÁ CHEMICKÁ ANALÝZA	19
4.2.1	Vážková analýza (gravimetrie)	20
4.2.2	Odměrná analýza (volumetrie)	22
4.3	INSTRUMENTÁLNÍ METODY CHEMICKÉ ANALÝZY	25
4.3.1	Základní pojmy	26
4.3.2	Přehled elektromagnetického záření a jeho vznik	28
4.3.3	Emisní analytické metody	28
4.3.4	Absorpční analytické metody	35
5	RENTGEN-DIFRAKČNÍ METODY	40
5.1	INTERAKCE RENTGENOVA ZÁŘENÍ S KRYSTALICKOU LÁTKOU	40
5.2	PŘÍSTROJE, ZAŘÍZENÍ, VZORKY	41
5.3	VÝSTUP ANALÝZY	43
5.4	VYHODNOCENÍ RTG. DIFRAKČNÍCH ANALÝZ	44
5.4.1	Kvalitativní fázová analýza	44
5.4.2	Kvantitativní fázová analýza	45
5.5	PŘÍKLADY APLIKACÍ RTG. DIFRAKČNÍCH METOD	46
6	ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE A MIKROANALÝZA	51
6.1	INTERAKCE ELEKTRONŮ S HMOTOU	51
6.2	ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	52
6.2.1	Transmisní elektronová mikroskopie	52
6.2.2	Skenovací elektronová mikroskopie	53
6.3	ELEKTRONOVÁ MIKROANALÝZA	54
6.3.1	Energiově disperzní mikroanalýza	55
6.3.2	Vlnově disperzní mikroanalýza	56
6.3.3	Možnosti a limity využití elektronové mikrosondy	57
7	SEZNAM DALŠÍ DOPORUČENÉ STUDIJNÍ LITERATURY	59
8	REJSTŘÍK	60

1 Úvod

*Úvodní
poznámky*

Laboratorní zpracování geologických vzorků odebraných v terénní etapě představuje integrální a neodmyslitelnou součást moderního geologického výzkumu. Význam laboratorního bádání je ohromný. Výsledky získané při laboratorním výzkumu pomáhají významně korigovat či dokonce zcela mění soudobé názory na mnohé geologické jevy a procesy. Stačí např. vzpomenout na pokroky při řešení problematiky geneze mnohých hornin a minerálních asociací (uskutečněných na základě detailního studia jejich chemického složení a izotopů), na principiální kvalitativní posuny v interpretacích původu matečných roztoků hydrotermálních mineralizací (na základě studia plynokapalných uzavřenin a izotopů) či experimentální potvrzení teorie deskové tektoniky (na základě paleomagnetických měření).

Ohromný rozvoj laboratorních technik a postupů proběhl zejména v minulém století a trvá dodnes. Již dávno není v silách jednotlivce, byť i jen povrchně, sledovat všechny novinky v tomto oboru. Z širší problematiky vyplynuly i problémy s výběrem vhodných metod pro tato skripta. Vzhledem k omezenému rozsahu učebnice a potřebám cílové skupiny studentů při řešení jejich bakalářských a diplomových projektů autor zařadil hlavně běžně používané a relativně snadněji dostupné klasické i instrumentální metody fázové a chemické analýzy geologických materiálů. Další specializované laboratorní techniky (mikroskopie v polarizovaném světle, fluidní inkluze, izotopová geochemie) jsou předmětem samostatných přednášek a cvičení.

2 Odběr a předběžná příprava geologických vzorků k laboratornímu zpracování

Studijní cíle: V první části kapitoly jsou zdůrazněny některé aspekty odběru geologických vzorků pro následné laboratorní zpracování. V druhé části jsou charakterizovány nejpoužívanější postupy předběžné přípravy vzorků pro laboratorní zpracování.

Klíčová slova: základní vzorek, reprezentativnost vzorku, drcení, mletí, dispergace

Potřebný čas: 30 minut.

2.1 Odběr vzorků

Úspěšná interpretace výsledků laboratorního bádání je podmíněna mimo jiné již správným odebráním správného vzorku v terénu. Ani použití nejmodernějších a nejsofistikovanějších laboratorních metod nemůže napravit chyby vnesené během terénní etapy. Odběr vzorku pro laboratorní zpracování nelze nikdy podceňovat, neboť bezchybně vybraný vzorek je podmínkou dosažení realistických výsledků.

Průvodce studiem

Vzhledem k finanční náročnosti většiny laboratorních metodik se při odebrání vzorku pro laboratorní zpracování určitě víc než kdy jindy vyplatí myslet "dopředu" a hlavně "dvakrát měřit a jednou řezat - respektive udeřit kladivem".

Naneštěstí nelze poskytnout všeobecně platný návod pro odběr vzorků. Vždy je třeba mít na zřeteli, k jakému účelu budou vzorky použity, a tomu je také třeba podřídít vzorkovací strategii. Vzorek by měl vždy co nejlépe charakterizovat celek, z něhož byl odebrán, tj. musí být reprezentativní. Zajímá-li nás např. chemické složení horniny jako celku, je třeba odebrat všechny texturní typy dané horniny (např. s makroskopicky patrnými rozdíly v zrnitosti, barvě, atd.), které se na lokalitě vyskytují. Obvykle se odebere více úlomků horniny z různých míst lokality (přičemž musíme samozřejmě co možná nejvíce zohlednit i vzájemné kvantitativní zastoupení jednotlivých texturních typů), které se posléze smíchají a vytvoří tzv. **základní** (používá se též označení **hrubý**) **vzorek**. Platí zásada, že čím větší množství úlomků pro vytvoření základního vzorku použijeme, tím více se bude jeho složení blížit skutečnému průměrnému složení horniny na lokalitě. Pokud však řešíme např. problematiku geneze jednotlivých texturních typů, je třeba přirozeně odebrat samostatný vzorek z každého texturního typu zvlášť. Obecně platí, že se odebírají pouze nenavětralé a/nebo hydrotermálně nealterované vzorky (pokud nás ovšem nezajímají právě tyto procesy). Navětrání je časté zejména na přirozených výchozech, hydrotermální alterace se vyskytuje např. v okolí zlomů nebo puklin. Oba procesy mohou i výrazným způsobem modifikovat chemické i minerální složení horniny.

Vzorkovací strategie při odběru základního vzorku

Vzorky se obvykle odebírají pomocí kladiva a sekáče, v nezpevněných sedimentech a zeminách pomocí pedologické sondy. Vzorky velmi dobré kvality lze získat z vrtů.

Velikost odebíraného vzorku záleží rovněž na účelu využití a často také na struktuře (resp. homogenitě) horniny. Čím je hornina méně homogenní, tím větší množství materiálu je třeba odebrat. Například pro stanovení hlavních horninotvorných oxidů ve velmi jemnozrnné až celistvé hornině dostačuje základní vzorek o hmotnosti řádově stovek gramů, ve stejnoměrně zrnité střednozrnné hornině cca 1 kg; a pro nestejně zrnité (porfyrické) či velkozrnné (pegmatity) horniny by měl být k dispozici materiál o hmotnosti min. 2-5 kg. Při stanovení obsahu stopových prvků (které bývají vázány na akcesorické minerály, jež vykazují často v horninách velmi nerovnoměrnou distribuci) jsou uváděny hmotnosti reprezentativních základních vzorků v rozmezí 5-50 kg.

Někdy je potřeba odebírat tzv. orientované vzorky, u kterých bude nutno později reprodukovat původní orientaci v prostoru (např. pro účely petrologického, tektonického či paleomagnetického studia). Postupuje se tak, že se geologickým kompasem změří orientace libovolné rovné plochy a na vzorku se vyznačí její směr a sklon. Při absenci vhodné rovné plochy anebo při požadavku velmi přesných měření si lze vypomoci nalepením pomocné rovné destičky vhodným tmelem.

*Orientované
vzorky*

Každý odebraný vzorek je třeba ihned po odběru zabalit a označit popiskou, aby nemohlo dojít k pozdější záměně nebo smíchání. Do terénního deníku se zapisují další podrobnější informace (přesná lokalizace, charakteristika výchozu a jeho geologická dokumentace, předběžné petrografické určení odebrané horniny, strukturně-geologická měření, orientace orientovaných vzorků, atd...). Vhodné je také pořízení schematického nákresu s vyznačením důležitých geologických jevů a míst odběru vzorků, případně pořízení fotodokumentace.

*Pořízení
dokumentace*

2.2 Předběžná příprava geologických vzorků k dalšímu laboratornímu zpracování

Vzorky odebrané v terénní etapě je zpravidla nutné předběžně upravit a zpracovat do podoby vhodné pro vlastní aplikaci laboratorních metod. Nejběžnější používané postupy jsou: 1) očištění vzorku, 2) dezintegrace a homogenizace pevného vzorku, 3) příprava nábrusu či výbrusu.

2.2.1 Očištění vzorku

Pokud to stav vzorku dovoluje, doporučuje se vzorek vždy umýt či mechanicky očistit. Mytí připadá v úvahu jen u pevných kusových materiálů nerozpustných ve vodě. Provádí se obvykle pomocí mírně vlažné vody a kartáče; do vody se nepřidávají žádné čisticí prostředky nebo chemikálie. Po omytí a opláchnutí v čisté vodě se vzorek nechá volně oschnout na vzduchu. Materiály ve vodě rozpustné či rozplavitelné se očistí mechanicky (kartáčem, nožem,...) za sucha.

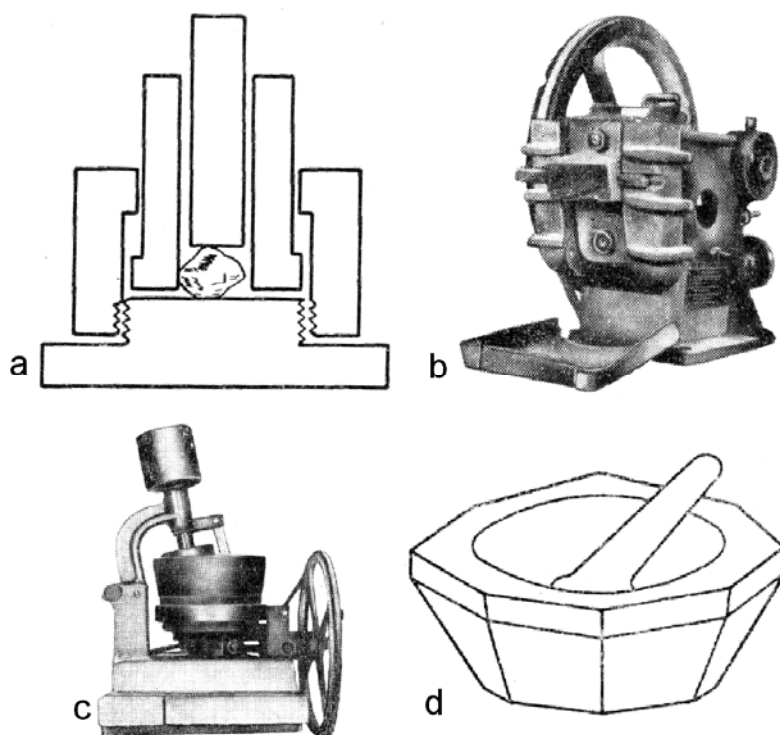
2.2.2 Dezintegrace a homogenizace pevného vzorku

Pro potřeby četných metod chemické a fázové analýzy je potřeba vzorek upravit do podoby jemného prášku, který bude mít homogenní složení a vhodnou velikost (hmotnost).

Mezi dezintegrační postupy patří drcení, mletí a roztírání. Účelem **drcení** je rozdružit kusový vzorek na drobné kousky (o velikosti cca do 5 mm). V nejjednodušším případě lze provést rozdrcení vzorku ve svěráku nebo kladivem na kovadlině. Obvykle se však používá specializovaných zařízení. Pro malé množství zpracovávaného materiálu je vhodný např.

Drcení

Plattnerův moždír (obr. 1), v němž se vzorek drtí úderý kladiva na píst. Větší množství hornin se drtí pomocí elektricky poháněných drtičů různé konstrukce (na obr. 1 je jeden z nejběžnějších typů – čelistový drtič).



Obr. 1. Příklady pomůcek používaných při dezintegraci pevných vzorků. a - Plattnerův moždír, b - čelistový drtič, c - laboratorní achátový mlýnek, d - achátová třecí miska.

Rozdrcený materiál se posléze dále zdrobňuje mletím a/nebo roztíráním. **Mletí** se provádí v mlýncích různé konstrukce (planetový mlýnek, laboratorní achátový mlýnek – viz obr. 1, aj.). Ruční **roztírání** se provádí pouze u malého množství zpracovávané látky v třecích miskách (nejčastěji achátových nebo karbidových; skleněné či porcelánové jsou pro geologické vzorky méně vhodné vzhledem k nižší tvrdosti jejich konstrukčního materiálu). Účinnost mlecího postupu je vhodné kontrolovat např. síťovou analýzou. Při ní se rozemletý materiál prosije sítí o vhodné velikosti ok. Nadsítý podíl, zůstávající na síti, se musí znovu rozemlít a přidat k celému vzorku, aby nedošlo ke zkreslení fázového či chemického složení vzorku. Často se totiž nejprve rozemílají měkčí a méně houževnaté fáze, zatímco zrna tvrdších minerálů jsou vůči dezintegračnímu procesu odolnější. Míru rozemletí je často (nikoli u zdraví škodlivých materiálů) možno posoudit i jednoduše sensoricky - správně rozemletý prášek pro chemickou analýzu nemá skřípat mezi zuby.

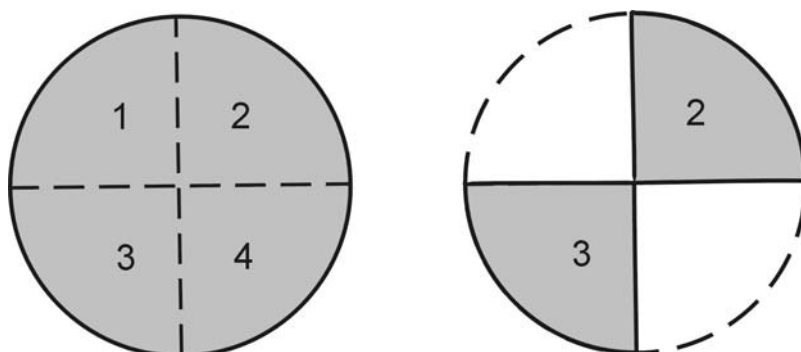
*Mletí a
roztírání*

Homogenizace rozdrceného či rozemletého vzorku se provádí důkladným promícháním či lépe několikerým přesypáním všeho materiálu. Přesypávání je vhodné provádět v uzavřené nádobě, aby nemohlo dojít ke ztrátám nejjemnějších podílů odprášením.

Základní vzorek, odebraný v terénu, má hmotnost až několika kilogramů (viz kap. 2.1.). Pro laboratorní zpracování je potřeba mnohem menší množství, obvykle mezi 1-50 gramy (tzv. **analytický vzorek**). Zmenšování vzorku je nutné provádět tak, aby nedošlo k ohrožení jeho homogenity a reprezentativnosti. Vzorek se zmenšuje obvykle postupem zvaným **kvartace**. Rozdrcený a/nebo rozemletý zhomogenizovaný materiál se nasype na rovnou podložku na kuželovitou hromadu. Hromada se poté stlačí do ploché vrstvy (např. skleněnou deskou) a rozdělí na čtvrtiny. Dvě protilehlé čtvrtiny (obr. 2) se odstraní, zbytek se sesype, homogenizuje a znovu kvartuje. Tento postup se postupuje tak dlouho, až se vzorek zredukuje na požadovanou

*Zmenšení
vzorku kvartací*

hmotnost. Kvartace (i spolu s homogenizací) se obvykle zařazuje za každý dílčí dezintegrační krok; tím se ušetří značné množství času i energie, neboť na nejjemnější frakci pak není třeba zpracovávat veškerý materiál.



Obr. 2. Schéma kvartace

Při všech výše uvedených postupech je nutno v co největší míře zabránit kontaminaci zpracovávaného materiálu cizími látkami. Zařízení i pracovní plochu je třeba udržovat v náležitě čistotě. I při pečlivé práci se však nevyhne znečištění vzorku otěrem, ke kterému dochází při všech dezintegračních postupech. Otěrem se rozumí drobné částice konstrukčního materiálu mlecího (drticího) orgánu, uvolněné (odškrábnuté) drceným materiálem. Množství otěru závisí na minerálním složení (čím je ve vzorku více tvrdších a neštěpných minerálů, tím je otěr větší) i mikrostrukturu horniny (větší otěr mají při stejném minerálním složení jemnozrnnější horniny). Pokud nezpracováváme zvláště houževnaté materiály (silicity, některé afanitické vulkanity), je vliv otěru na výsledky analýz hlavních horninotvorných oxidů jen nevýznamný. Jestliže je však pracovní orgán mlecího stroje zhotoven z legované oceli, může otěr zcela zásadním způsobem změnit (zvýšit) obsahy některých stopových prvků (např. Cr, Ni, Co, W, Mo). Někdy se doporučuje odstranit ocelový otěr z rozemletého materiálu permanentním magnetem.

*Znečištění
vzorku otěrem*

Průvodce studiem

Odstranění otěru magnetem nelze použít v případě, kdy jsou ve vzorku přítomny i feromagnetické minerály (např. magnetit nebo pyrhotin), které by byly ze vzorku rovněž odstraněny. Tím by došlo ke zkreslení složení vzorku.

Rozpráškovaný, zhomogenizovaný a zmenšený analytický vzorek se zabalí do vhodného obalu (papírového nebo z plastické hmoty), opatří se popiskou a postoupí k laboratornímu zpracování.

Zvláštním případem dezintegrace je **dispergace** (rozplavení) vzorku ve vodě. Používá se u nebezpečných jemnozrnných sedimentů při izolaci mikrofosilií. Vysušený sediment se zalije ve vhodné nádobě vodou a promíchá se. Vzorek se obvykle brzy rozmočí a rozpadne. Není-li tomu tak, vzorek se ve vodě povaří. Někdy se do vody pro urychlení rozpadu přidávají různé chemikálie (peroxid vodíku, fosforečnan sodný, soli Li), jindy lze využít opakované zmrazování a rozmrazování namočeného vzorku. Časté je i použití ultrazvuku. Rozplavený materiál se pak promyje vodou na vhodném síti. Materiál, který na síti zůstane, se nazývá **výplav**.

*Příprava
výplavu*

2.2.3 Příprava nábrusu či výbrusu

Některé metody zkoumají jednotlivá minerální zrna v jejich původním prostředí, tj. v původní poloze v hornině bez předchozí separace (tzv. analýza *in situ*). I pro takové studium je však většinou potřeba připravit speciálně upravené preparáty. Nejčastěji jde o nábrus nebo leštěný výbrus.

Nábrus je vzorek s naleštěným povrchem. Připraví se tak, že se z makrovzorku diamantovou pilou vyřízne destička o ploše obvykle několika cm² (na tloušťce destičky v tomto případě nezáleží). Vybraná řezná plocha se pak brousí na litinovém kotouči pomocí brusných prášků (korundových, karborundových nebo diamantových) o různé zrnitosti. Nejprve se brousí hrubým práškem, pak postupně jemnějším a jemnějším. Hladce vybroušený povrch vzorku se poté vyleští leštícími pastami do vysokého lesku.

*Příprava
nábrusu*

Leštěný výbrus je tvořen tenkou, na povrchu naleštěnou destičkou horniny, nalepenou na podložní sklo vhodným tmelem. Tloušťka výbrusu (resp. horninové destičky) je standardně u petrografických výbrusů kolem 0,06 mm, ve speciálních případech může být i větší nebo menší. Výbrus se vyrobí tak, že se nejprve ze vzorku vyřízne destička odpovídající svými rozměry podložnímu sklíčku (běžné petrografické výbrusy mají formát cca 27x47 mm). Povrch této destičky se pak brousí podobně jako u nábrusu. Hladce nabroušený povrch se po omytí a osušení přilepí vhodným tmelem (nejčastěji se používají reaktivní syntetická lepidla typu umělých pryskyřic) na podložní sklíčko. Po ztuhnutí lepidla se diamantovou pilou odřízne asi 0,5 až 2 mm tlustá destička i se sklíčkem. Horninová destička se pak zbrousí na požadovanou tloušťku a její povrch se nakonec vyleští.

*Příprava
leštěného
výbrusu*

Shrnutí

Úspěch laboratorního bádání je podmíněn správným odebráním reprezentativních vzorků pro výzkum. Vzorek má vždy co nejlépe charakterizovat vlastnosti vzorkovaného objektu se zřetelem ke studovanému problému. Metody další předběžné úpravy se volí podle potřeb konkrétních metod, které budou použity při laboratorním studiu. Vzorek je třeba zpravidla očistit, upravit do jemně práškového stavu (a většinou i zmenšit jeho množství) nebo z něj vyrobit nábrus či výbrus. Všechny operace je třeba provádět tak, aby nemohlo dojít ke kontaminaci nebo ohrožení reprezentativnosti vzorku.

Pojmy k zapamatování

Reprezentativnost vzorku, drcení, mletí, dispergace, kvartace, nábrus, výbrus

Kontrolní otázky

1. Uveďte hlavní zásady, které je třeba respektovat při odběru geologických vzorků.
2. Jmenujte hlavní používané dezintegrační postupy.
3. Co je to kvartace?

3 Separační metody

Studijní cíle: Po prostudování kapitoly získá čtenář představu o principu funkce a možnostech využití vybraných základních separačních technik.

Klíčová slova: sítování, těžké kapaliny, flotace, ruční separace, magnetická separace, macerace

Potřebný čas: 1 hodina.

Reálné horniny představují ve většině případů směsi většího počtu minerálů. Mnohdy je účelné nebo dokonce nezbytné oddělit pro další výzkum určitou minerální fázi. Většina metod vyžaduje jisté množství materiálu, které je nutno získat za použití separačních metod. V tomto smyslu lze separační metody chápat jako metody předběžné přípravy vzorku před aplikací vlastních výzkumných metod. Na druhé straně však separační metody samy o sobě přinášejí nové poznatky o kvalitativním a kvantitativním složení studovaného materiálu, což je rys typický pro metody výzkumné

*Význam
separačních
metod*

Obecně lze říci, že při aplikaci separačních metod dochází k oddělení určité fáze od jiných na základě rozdílů v jejich určitých vlastnostech. Separacích metod je známo velké množství a jsou založeny na velmi rozdílných principech fyzikálních, fyzikálně-chemických i chemických. Zde se podrobněji zmíníme jen o některých vybraných postupech.

Průvodce studiem

Mimořádně důležitou roli hrají separační metody při těžbě a úpravě nerostných surovin, kde na kvalitě separačního procesu často přímo závisí úspěšnost těžby (např. při těžbě zlata, kdy je třeba oddělit často i jen 1g zlata z jedné tuny rudniny).

3.1 Sítování (síťová analýza, zrnitostní analýza)

Cílem sítování je rozdělit sypký vzorek, složený z různě velkých částic, na jednotlivé zrnitostní frakce. Princip sítování je jednoduchý – materiál se nasype na síto, kterým se pak pohybuje (buď ručně, nebo strojně, např. na třepačce). Částice s menšími rozměry, než odpovídá rozměru ok použitého síta, sítem propadnou (a vytvoří tzv. podsítnou frakci), zatímco částice s většími rozměry zůstanou na síti (nadsítná frakce). Při zrnitostní analýze sedimentu s výhodou používáme celé sady sít, navzájem do sebe vložených a rozebíratelně spojených – vzorek se nasype na nejhořejší nejhrubší síto a jemné podíly při prosévání propadávají dolů na stále hustší síta. Úplně naspodu je miska na zachycení nejjemnější frakce. Po skončení sítování se soustava sít rozebere a jednotlivé zrnitostní frakce se zváží. Uvedené zařízení je výhodné i z toho důvodu, že nemůže dojít ke ztrátám nejjemnějších podílů odprášením (nejhrubší síto je zakryto víkem). Sítovat je možné za sucha i za mokra (pod vodou). Druhý způsob je vhodnější pro vzorky s vysokým podílem nejjemnějších podílů (prachu a jílu), určitou nevýhodou je však jeho

Síťová analýza

větší časová náročnost (nutnost vysušení před vážením). Frakce jemnější než prach (tj. cca pod 0,06 mm) nelze síťováním už rozdělit a je nutno použít jiných technik.

3.2 Ruční separace

Při ruční separaci se vzorek nasype na podložku a vhodné objekty se ručně jednotlivě vybírají. Obvykle se pracuje pod binokulární lupou nebo pod mikroskopem. Pro urychlení práce je vhodné zpracovávat tímto způsobem pouze úzkou zrnitostní frakci. Materiál se vybírá pomocí preparační jehly, jejíž hrot jsme potřeli včelím voskem (objekt se nalepí), pomocí vakuové jehly (objekt se přitáhne v důsledku podtlaku v jehle), nebo pomocí jednovlasého štětečku (objekt se přichytí v důsledku existence elektrostatického náboje). Metoda je časově náročná, leč v některých případech jediná použitelná (např. při vybírání mikrofosílií z výplavu).

Ruční separace

3.3 Gravitační separace

Gravitační separace je podmíněna rozdíly v hustotách rozdělovaných látek. Cílem separace je obvykle oddělení lehkých minerálů (s hustotou pod $2,9 \text{ g.cm}^{-3}$) od těžkých minerálů (s hustotou větší než $2,9 \text{ g.cm}^{-3}$), případně další dělení těžké frakce.

Velká část lehkého podílu může být odstraněna rýžováním za pomoci rýžovací misky (pánve). Tuto metodu lze použít u neupraveného sedimentu i horninové drti. Materiál se nejprve prosije sítím (1-2 mm) a prosev se odkalí (tj. vodou se odplaví nejjemnější frakce). Pak se pánví s pískem krouží pod hladinou vody. Voda nadlehčuje minerály s menší hustotou relativně více než minerály s vysokou hustotou. Lehčí fáze jsou postupně splavovány přes okraj misky, zatímco těžší se propadají ke dnu misky.

Rýžování

Průvodce studiem

Rýžování je vhodné použít jen k předběžnému odstranění největšího podílu lehké frakce, neboť její úplné odstranění je spojeno s nebezpečím ztráty určité části těžké frakce nebo selektivního vyplavení některých lehčích fází těžké frakce. Oddělení zbytku lehkých minerálů z rýžováním předkoncentrovaného materiálu lze provést pomocí dále popsaných metod (nejčastěji pomocí těžkých kapalin).

Větší množství materiálu lze zpracovat pomocí koncentračních stolků, které fungují na stejném principu. Na vyvýšený konec mírně skloněného stolu (sklon $2-10^\circ$) se pomalu sype rozdělovaná směs. Stůl vykonává vibrační pohyb a stále přes něj přetéká voda. Lehčí zrna jsou více nadlehčována a přednostně splachována, zatímco těžší fáze zůstávají.

Dokonalé rozdělení směsí je možné pomocí těžkých kapalin, těžkých tavenin nebo těžkých suspenzí. Princip spočívá v tom, že v kapalině určité hustoty se fáze s vyšší hustotou potopí ke dnu, lehčí vyplave na hladinu a fáze se stejnou hustotou se volně vznášejí v celém sloupci kapaliny.

Jako **těžké kapaliny** se používají některé polyhalogenderiváty uhlovodíků nebo vodné roztoky solí těžkých kovů (zejména Hg, W, Tl, Ba). Mísením různých kapalin, případně ředěním kapaliny vhodným rozpouštědlem, je možné připravit kapalinu o libovolné hustotě. Základní charakteristiku v mineralogii používaných kapalin uvádí tab. 1. Vlastní dělení se provádí tak, že se těžká kapalina nalije do vhodné dělicí nádoby (např. dělicí nálevky) a na hladinu se nasype rozdělovaná směs. Vše se promíchá a nechá ustát. Po rozdělení směsi se nejprve do podstavené

Separace pomocí těžkých kapalin

kádinky vypustí těžký podíl usazený na dně dělicí nálevky, a poté se do jiné kádinky spláchne lehká frakce plovoucí na hladině. Při pečlivé práci je možné dosáhnout rozdělení minerálů, které se svou hustotou liší jen o $0,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Průvodce studiem

Práce s těžkými kapalinami má i své nevýhody: jejich pořizovací cena je vysoká, vesměs jde o látky těkavé a silně jedovaté (i ve výparech), často jsou citlivé na světlo, někdy mohou být i chemicky nestabilní (některé kapaliny se rozkládají při styku s určitými minerály, např. se sulfidy či ryzími kovy). Z těchto důvodů se v poslední době používá hlavně málo jedovatý, netěkavý a vodou ředitelný roztok polywolframanu sodného.

Tab. 1. Nejčastěji používané těžké kapaliny.

kapalina	chemické složení	max. hustota
bromoform	1,1,1-tribrommetan	2,88
tetrabrometan	1,1,2,2-tetrabrometan	2,96
metylenjodid	1,1-dijodmetan	3,31
Thouletův roztok	vodný roztok jodidu draselného a rtuťnatého	3,20
Sušin-Rohrbachův roztok	vodný roztok jodidu barnatého a rtuťnatého	3,57
Kleinův roztok	vodný roztok borowolframanu kademnatého	3,36
Clericchio roztok	vodný roztok malonanu a jablečnanu thalného	4,20
polywolframan sodný	vodný roztok polywolframanu sodného	3,12

Jako **těžkých tavenin** se používá ve vodě rozpustných anorganických solí s vysokou hustotou a nízkou teplotou tání (např. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , TlNO_3 , PbCl_2). Rozdělovaná směs se smísí s mnohonásobným přebytkem zvolené soli a vše se vsype do vhodné nádoby (např. zkumavky). Zahříváním sůl taje a v tavenině lehčí minerály vyplavou na hladinu a těžší klesnou ke dnu. Po rozdělení směsi se tavenina nechá ztuhnout, zkumavka se rozbije a váleček ztuhlé taveniny se rozdělí tak, aby v jedné části byl lehký podíl a ve druhé těžký. Sůl se pak rozpustí ve vodě.

Separace pomocí těžkých tavenin

Průvodce studiem

Nevýhodou použití těžkých tavenin je jedovatost solí těžkých kovů, často vysoká teplota tání, která může způsobit rozklad některých minerálních fází (PbCl_2 – teplota tání $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$), příp. nízká rozpustnost použité soli ve vodě (PbCl_2).

Těžké suspenze mají využití hlavně v provozním měřítku při úpravě nerostných surovin (pračky uhlí,...). Používají se suspenze magnetitu, barytu, a jiných vysokohustotních látek ve vodě.

3.4 Magnetická separace

Při magnetické separaci se využívá rozdílů v magnetických vlastnostech jednotlivých minerálů. Feromagnetické minerály (železo, magnetit, monoklinický pyrrhotin) lze odseparovat již použitím permanentního (trvalého) magnetu. Magnet se má před dělením obalit jemným papírem nebo vložit do sáčku z plastické hmoty, aby se z něj pak dala drobná zrnka feromagnetických minerálů snadno odstranit. Dělení magnetického podílu je obvykle třeba několikrát opakovat, neboť zejména při vyšším obsahu feromagnetických zrněk mohou být k magnetu stržena i nemagnetická zrna. Někdy se doporučuje pro dokonalejší oddělení pracovat pod vodou. Po odstranění feromagnetických minerálů se zbytek vzorku obvykle podrobuje dalšímu dělení elektromagnetem. Postupným zvětšováním intenzity magnetického pole elektromagnetu je možné docílit oddělování stále méně magnetických minerálů.

Magnetická separace

3.5 Flotace

Flotace je fyzikálně-chemická separační metoda, založená na existenci povrchového napětí. Některé minerály jsou v roztoku s určitým složením smáčitelné (hydrofilní), jiné jsou nesmáčitelné (hydrofobní). Důležité je, že přísadou určitých látek do systému to jde změnit. Postup je takový, že rozdělovaný materiál se nejprve namele na vhodnou zrnitost (obvykle 10-350 μm), čímž se od sebe uvolní zrna jednotlivých minerálů. Rozemletý vzorek se vloží do flotovacího zařízení, zalije se vodou, přidá se pěnidlo (např. vyšší alkoholy, oleje, kresol) a případně i další látky, upravující flotovatelnost vybraných komponent. Vháněním stlačeného vzduchu se směs promíchá a vytvoří se pěna, na níž se váží hydrofobní částice. Po ukončení vhánění vzduchu se pěna plovoucí na povrchu kapaliny i s hydrofobními fázemi sebere. Praktické využití flotace je velmi široké v průmyslu i v laboratoři. V úpravnictví se flotace používá k oddělení sulfidických a oxidických rudních minerálů od hlušiny (křemene, karbonátů, horninotvorných silikátů) v chudých rudninách, k oddělení uhelného prachu od hlušiny, apod.

Flotace

3.6 Chemická separace

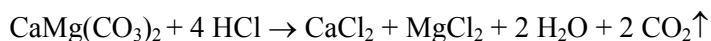
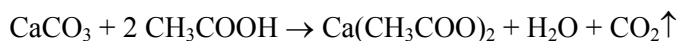
Chemická separace je založena na existenci rozdílů v odolnosti jednotlivých minerálů vůči působení chemických činidel. Někdy se pro chemickou separaci používá výraz **macerace**. Obecný postup je ten, že zkoumaný materiál se vloží do vhodné nádoby a zalije se vhodným činidlem. Některé minerály se jeho působením rozloží, zatímco jiné zůstanou v nezměněné podobě (tzv. nerozpustný zbytek). Je žádoucí volit takové chemikálie, při jejichž reakci s odstraňovaným minerálem nevznikají žádné nerozpustné sloučeniny, které by znečišťovaly nerozpustný zbytek. Výhodou chemických separačních metod je rychlost a často i značná selektivita procesu. Nevýhodou mohou být někdy nežádoucí vedlejší reakce, kterým mohou podlehnout minerální fáze nerozpustného zbytku, a také destruktivnost procesu (nežádoucí minerální fáze se zničí a tedy je nelze dále využít pro jiné výzkumy). Metody chemické separace se používají v mineralogii k izolaci a vyčištění určité minerální frakce, v paleontologii k izolaci fosilií (hlavně mikrofosilií) z hornin.

Macerace

Odstranění karbonátů

K odstranění karbonátových minerálů se používá nejčastěji zředěné (10%) kyseliny chlorovodíkové, kyseliny octové, kyseliny fosforečné nebo kyseliny chloroctové. V nerozpustném zbytku zůstávají silikáty, sulfidy, některé oxidy. Za studena se snadno rozkládá kalcit; při rozkladu dolomitu, ankeritu, magnezitu a sideritu je nutno pracovat za zvýšené teploty (60 °C), např.:

Rozklad karbonátů



Průvodce studiem

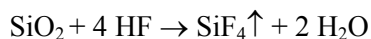
Použití jiných kyselin je často problematické. Kyseliny dusičné se nepoužívá pro její oxidační účinky (vedlejší reakce s jinými minerály), kyselina sírová zase poskytuje při reakci s Ca-karbonáty sraženinu síranu vápenatého:



Odstranění silikátových minerálů

Běžné silikátové horninotvorné minerály (olivín, živce, slídy, amfiboly, pyroxeny, jílové minerály) a křemen lze rozložit působením koncentrované (cca 40%ní) kyseliny fluorovodíkové. V nerozpustném zbytku zůstávají některé odolné akcesorické minerály (zirkon, turmalín, některé sulfidy) a organická hmota. Rozkládá se zpravidla za mírně zvýšené teploty na vodní nebo pískové lázni v teflonové nebo platinové misce (nelze použít sklo!):

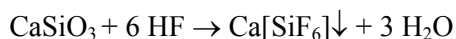
Rozklad silikátů



Jsou-li ve vzorku přítomny karbonáty, doporučuje se je nejprve odstranit např. kyselinou chlorovodíkovou, neboť reakcí s HF by se vyloučila nerozpustná sraženina CaF_2 :



Někdy je práce rušena tvorbou málo rozpustných fluorokřemičitanů. Ty je možné odstranit z nerozpustného zbytku působením nasyceného roztoku kyseliny borité na zahřáté vodní lázni.



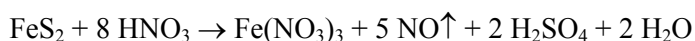
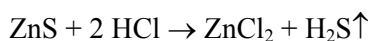
Odstranění oxidů a hydroxidů železa

Oxidy a hydroxidy železa často vytváří povlaky a jiných minerálech, případně tmel v některých typech sedimentů. V jejich složení obvykle převažuje goethit, hematit, lepidokrokite a různé další různě hydratované a strukturně málo uspořádané fáze. Uvedené látky lze odstranit např. kyselinou chlorovodíkovou, kyselinou šťavelovou, kyselinou citronovou či jinou komplexující látkou. Rozpouštění se může provádět zastudena i zatepla (na vyhřáté vodní lázni). Kyselé prostředí pochopitelně způsobuje rozklad i dalších minerálních fází, např. karbonátů. V jejich přítomnosti lze využít roztoku dithioničitanu sodného (odbarvovač DUHA).

Rozklad hydroxidů železa

Odstranění sulfidických minerálů

Některé jednoduché sulfidy (galenit, sfalerit) lze rozložit již povařením s kyselinou chlorovodíkovou. Všechny běžné sulfidy se rozkládají působením kyseliny dusičné:



Rozklad sulfidů

Při rozkladu s kyselinou dusičnou někdy vznikne i malé množství elementární síry, která zůstává v nerozpustném podílu. Po vysušení nerozpustného zbytku se může síra odstranit vhodným rozpouštědlem, např. sirouhlíkem nebo toluenem.

Průvodce studiem

Obsahuje-li vzorek velké množství galenitu, tvoří se při rozkladu kyselinou dusičnou sraženina málo rozpustného síranu olovnatého. Z nerozpustného podílu ji lze odstranit rozpuštěním v teplém nasyceném roztoku octanu amonného.



Odstranění organické hmoty

Organickou hmotu je třeba odstraňovat při studiu mikrofosilií v uhlí. Na vzorek se obvykle působí různými oxidačními činidly (peroxid vodíku, konc. kyselina dusičná, směs kyseliny dusičné a chlorečnanu draselného). Některé typy uhlí lze rozrušit i působením hydroxidů alkalických kovů (NaOH, KOH). V nerozpustném podílu zůstávají kromě horninových silikátů i spóry, kutikuly a pylová zrna.

*Rozklad
organické
hmoty*

Shrnutí

Separální metody slouží k izolaci určité komponenty ze směsi. K oddělení jedné složky od druhých dochází na základě existence rozdílů v jejich vlastnostech. Separální techniky jsou založeny na fyzikálních, fyzikálně-chemických i chemických principech. Mezi nejpoužívanější patří sítování, gravitační separace, magnetická separace, flotace a chemická separace (macerace). V některých případech je možné využít pouze ruční separaci.

Pojmy k zapamatování

Sítová analýza, gravitační separace, těžké kapaliny, magnetická separace, flotace, chemická separace, ruční separace.

Kontrolní otázky

4. Charakterizujte principy funkce základních separačních technik.
5. Jaký je pracovní postup při dělení směsi minerálů pomocí těžkých kapalin?
6. Uveďte nějaký příklad maceračních postupů.

4 Chemická analýza geologických vzorků

Studijní cíle: Po prostudování kapitoly získá čtenář představu o základních klasických a instrumentálních metodách, používaných při stanovení chemického složení geologických vzorků.

Klíčová slova: Chemická analýza, klasické metody, gravimetrie, volumetrie, instrumentální metody, emisní metody, absorpční metody

Potřebný čas: 4 hodiny.

Chemickou analýzou se zjišťuje chemické složení vzorku. Chemická analýza geologických vzorků představuje samostatný obsáhlý vědní obor.

Chemickou analýzu lze charakterizovat z různých hledisek. Podle míry dosažitelné přesnosti rozlišujeme analýzu kvalitativní, semikvantitativní a kvantitativní. **Kvalitativní** chemická analýza zjišťuje, jaké prvky jsou přítomny. **Semikvantitativní** analýza zhruba odhaduje koncentrací prvků (např. obsah Ba ve vzorku se pohybuje řádově v desetinách procenta, zapíšeme 0,X %). **Kvantitativní** analýza stanoví, kolik přesně je ve vzorku přítomno kterého prvku (např. obsah Ba činí 0,2 %).

Základní pojmy

Podle toho, zdali se vzorek při analýze spotřebuje (zničí) nebo zůstane zachován, rozlišujeme analýzu destruktivní a nedestruktivní. Při **destruktivní** analýze se vzorek spotřebuje, při **nedestruktivní** zůstává i po analýze zachován.

Podle míry požadované přesnosti rozlišujeme analýzy provozní a standardní. **Provozní** analýza je rutinní analýza, kde se klade hlavně důraz na rychlost, třeba i za cenu menší přesnosti. Analýzy tohoto typu se používají zejména v průmyslu (např. sledování složení surovin a výsledného produktu v cementářství). **Standardní** analýza se provádí podle certifikovaných metod a postupů, je časově, finančně i odborně náročnější. Analýzy tohoto typu jsou požadovány pro vědecký výzkum.

Podle množství vzorku potřebného k analýze se rozlišuje **makroanalýza** (pracuje se vzorkem o hmotnosti několika gramů) a **mikroanalýza**, která vystačí i s několika miligramy vzorku.

Podle použitého metodického přístupu se rozlišují analýzy přímé a nepřímé. **Přímá** analýza fyzicky pracuje s určitým množstvím prvku (přítomného ve sraženině nebo rozpuštěného v určitém objemu roztoku). Typickým příkladem jsou klasické chemické metody. **Nepřímá** analýza využívá ke stanovení určité fyzikální veličiny, která slouží jako analytický signál (např. elektromagnetické vlnění, teplo, vodivost, elektrický proud, napětí), a z ní se usuzuje, jaký prvek ve vzorku je a kolik ho tam je. Charakteristickým reprezentantem nepřímých metod jsou instrumentální metody.

Podle kritéria úplnosti lze rozlišovat analýzu kompletní a parciální. **Kompletní** („úplná“) chemická analýza uvádí obsahy „všech“ podstatných složek ve vzorku. Algebraický součet všech stanovených komponent kompletní analýzy musí být blízký 100 %. **Parciální** (částečná) chemická analýza uvádí jen obsahy některých vybraných komponent.

Průvodce studiem

Hlavní podíl hmoty běžných hornin je obvykle tvořen několika základními složkami, mezi něž patří SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , voda, CO_2 , a síra. Uvedené oxidy (prvky) se někdy označují jako hlavní horninotvorné oxidy (prvky). V malém množství (do cca 0,1 hmot. %) se v horninách vždy vyskytují i další prvky (tzv. stopové prvky). Do této skupiny spadá prakticky celý zbytek periodické soustavy prvků.

Z komplikovaného složení hornin vyplývá i nezbytná složitost analytického postupu při stanovení chemického složení geologických vzorků. Často se stává, že určitá složka přítomná ve vzorku ruší a tím znemožňuje stanovení složky, která nás zajímá. **Rušení** se projevuje tím, že cizí (rušící) složka rovněž chemicky reaguje s přidávaným činidlem (u klasických metod), nebo že rušící složka nějakým způsobem ovlivňuje charakter sledované fyzikální veličiny (u instrumentálních metod). U klasických metod je zpravidla nutno rušící složku ze vzorku předem odstranit (např. vysrážením) nebo maskovat (tj. pomocí přídavku vhodného činidla převést na sloučeninu, která již při vlastním stanovení nevadí). U instrumentálních metod se provádí tzv. modelování standardů. Do standardu se při něm přidávají i rušící složky tak, aby se složení standardu co nejvíce blížilo zkoumanému vzorku. Prakticky při každém způsobu stanovení jakékoliv složky v geologickém vzorku existují látky, které mohou stanovení rušit. Analytika hornin tak představuje pro svou komplexnost jeden z nejobtížnějších a nejsložitějších úkolů analytické chemie.

*Problém
rušících
komponent*

4.1 Obecný postup při chemické analýze

Přestože dnes existuje mnoho principiálně různorodých analytických metod, kterými je možno stanovit chemické složení analyzovaných vzorků, některé operace (zejména předběžné, předcházející vlastní analýze) jsou pro ně společné. V řadě případů je třeba před vlastním stanovením vzorek minimálně nejprve převést do definovaného objemu roztoku. Všeobecný postup je přibližně následující.

1. Z analytického vzorku se odváží na analytických vahách tzv. **navážka**, se kterou se dále pracuje. Velikost navážky je různá podle požadavků jednotlivých zvolených metod; obvykle se pohybuje mezi 0,1 a 1 g. U menších navážek než 0,1 g se již výrazněji projevuje chyba vážení, u větších navážek než 1 g vznikají potíže v důsledku zpracovávání příliš velkého množství materiálu.

Navážka

2. Následuje **převod** naváženého vzorku **do roztoku**. Převod do roztoku je možné provést několika způsoby. Snadno rozpustné soli (např. evapority) lze rozpustit ve vodě. Materiály ve vodě nerozpustné se rozkládají v kyselinách. Karbonáty se rozkládají v kyselině chlorovodíkové (za studena či za tepla). Silikátové horniny se rozpouštějí v kyselině fluorovodíkové. Pracuje se obvykle za mírně zvýšené teploty na pískové či vodní lázni v teflonové či platinové misce. Po odpaření kyseliny v misce zbudou fluoridy kovů. Problémem je někdy těkavost některých fluoridů za zvýšených teplot, případně špatná rozpustnost podvojných fluorokřemičitanů kovů. Z toho důvodu se často k rozkladu silikátových hornin používá směs kyseliny fluorovodíkové a chloristé. Kyselina fluorovodíková nejprve rozloží silikáty, kyselina chloristá jako silnější kyselina posléze převede fluoridy kovů na chloristany. Po odpaření kyselin v misce zbudou jen chloristany kovů, které jsou ve vodě většinou dobře rozpustné.

*Rozklad v
kyselinách*

V jiných případech se volí k rozkladu vzorku tavení. Při něm se vzorek smísí s několiknásobným přebytkem vhodného tavidla, směs se vloží do kelímku a v peci se směs zahřívá na vhodnou teplotu (700-1200 °C). Tavidlo taje a jeho tavenina reaguje s rozkládanou látkou. Po skončení tavení se protavená směs rozpustí ve vodě nebo v kyselinách. Podle charakteru použitého tavidla se rozlišuje tavení kyselé a alkalické. Jako alkalických tavidel se

*Rozklad
tavením*

používá uhličitan sodný, uhličitan draselný, někdy i směs obou, dále hydroxid sodný, borax nebo peroxid sodíku. Např. tavením s uhličitanem sodným se převádějí v kyselině těžko rozložitelné silikáty na kyselinou snadno rozložitelné uhličitany. Jako kyselých tavidel se používá hydrogensíran draselný nebo hydrogenfluorid draselný. Kyselé tavení se používá často k rozkladu podvojných oxidických minerálů jako magnetit či chromit, nebo k rozkladu obzvláště odolných silikátových minerálů (zirkon).

3. Příprava zásobního roztoku. Roztok získaný rozpuštěním navážky se kvantitativně převede do odměrné baňky, doplní se destilovanou vodou po značku a promíchá se. Z takto připraveného zásobního roztoku se dá zpětně spočítat zředění. Ze zásobního roztoku se pak odebírají alikvótní díly (např. po 10 cm³) pro stanovení jednotlivých komponent.

Zásobní roztok

4. Následuje **stanovení** jednotlivých **složek** v odpipetovaných alikvótních dílech zásobního roztoku vhodnou analytickou metodou.

5. Výpočty. Zjištěné koncentrace, hmotnosti a objemy spotřebovaných činidel se vztahují na původní navážku.

6. Vyjádření výsledků. Výsledky chemických analýz se v případě makroprvků vyjadřují ve hmotnostních procentech (hmot. %). Hmotnostní procenta představují podíl hmotnosti sledované složky A (m_A) na hmotnosti celého vzorku (m_{vz}):

*Vyjádřování
výsledků
chemických
analýz*

$$\text{hmot. \%} = (m_A/m_{vz}) * 100$$

Jedno procento tedy představuje jednu setinu hmotnosti celku.

Pro vyjadřování obsahů stopových prvků se používají jednotky ppm, ppb a ppt. Jednotka ppm (z anglického *part per million*) představuje miliontou hmotnostní část z celku. 1 ppm se tedy rovná 0,0001 hmot. %. Jednotka ppb (z anglického *part per billion*) představuje miliardtou hmotnostní část z celku. 1 ppb se tedy rovná 0,0000001 hmot. % a tedy 0,001 ppm. Jednotka ppt (z anglického *part per trillion*) představuje biliontou hmotnostní část z celku. 1 ppt se tedy rovná 0,0000000001 hmot. %.

Průvodce studiem

Všechny výše uvedené jednotky se zpravidla používají pro vyjádření složení pevných vzorků. Výsledky analýz vod se obvykle udávají v mg/l. Pro nízké koncentrace rozpuštěných látek (tedy pro zředěné roztoky) je možno hodnoty v mg/l považovat za ekvivalentní hodnotám v ppm.

4.2 Klasická chemická analýza

Klasická chemická analýza představuje analýzu založenou na chemických metodách a chemických reakcích. Jde tedy o analýzu přímou, při níž se fyzicky pracuje se stanovovaným prvkem či sloučeninou. Klasická chemická analýza je časově i finančně náročná a vyžaduje značnou analytickou zručnost a zkušenost pracovníka, který ji provádí.

*Klasické
metody*

Chemické metody jsou zpravidla vhodné pro stanovení vyšších obsahů některých prvků. Z metod klasické chemické analýzy uvedeme vázkovou analýzu (gravimetrii) a odměrnou analýzu (volumetrii).

4.2.1 Vážková analýza (gravimetrie)

Gravimetrie

Při vážkové analýze se hledaný prvek izoluje jako nerozpustná sloučenina definovaného složení a její množství se zjistí vážením. Obecný postup je následující. K odpipetovanému alikvotnímu dílu zásobního roztoku se přidá vhodné činidlo, s nímž vytvoří stanovovaná složka špatně rozpustnou sraženinu. Sraženina se pak odfiltruje a na filtru promývá vhodným rozpouštědlem, aby se vymyly snadno rozpustné soli. Čistá sraženina se pak vysuší (často se i s filtračním papírem žihá v kelímku; papír přitom bezzbytku shoří) a váží.

Průvodce studiem

Při aplikaci gravimetrických metod je třeba věnovat pozornost možným zdrojům chyb, které by mohly zkreslit výsledek. 1) Je nutno předem eliminovat rušící ionty, které s daným srážecím činidlem rovněž reagují za vzniku nerozpustné sraženiny. 2) Srážení je nutno provádět v dostatečně zředěných roztocích, neboť jinak mohou být do sraženiny částečně strhávány i cizí ionty přítomné v roztoku. 3) Při příliš dlouhém promývání sraženiny čistým rozpouštědlem může dojít k významnějšímu rozpouštění sraženiny.

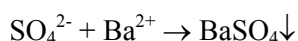
Gravimetrické metody jsou vhodné pro stanovení vysokých obsahů některých prvků (barya, síry, stříbra, chloru, mědi), oxidu křemičitého, oxidu uhličitého a vody.

Příklady gravimetrických stanovení:

1. Stanovení síranů jako $BaSO_4$

K okyselenému vodnému roztoku obsahujícímu síranové ionty se přidá vodný roztok chloridu barnatého. Vyloučí se bílá sraženina síranu barnatého:

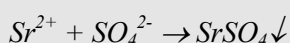
Stanovení
síranů



Sraženina se filtruje a promývá vodou. Filtrační papír se sraženinou se pak vloží do porcelánového kelímku a vyžihá při 800 °C. Váží se síran barnatý. Obráceně lze postup použít pro stanovení podstatného množství barya.

Průvodce studiem

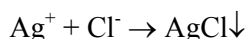
Baryum lze takto stanovit pouze za předpokladu, že nejsou přítomny ionty Sr a Ca, které se rovněž srážejí síranovými ionty:



2. Stanovení stříbra jako $AgCl$

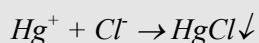
K vodnému roztoku obsahujícímu stříbrné ionty se přidá vodný roztok kyseliny chlorovodíkové. Vyloučí se bílá sraženina chloridu stříbrného:

Stanovení
stříbra



Průvodce studiem

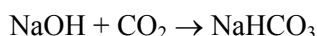
Stanovení ruší přítomnost iontů Hg^+ a Pb^{2+} , které se rovněž vylučují jako bílé sraženiny:



Sraženina se filtruje, promyje vodou a suší při 140 °C. Váží se chlorid stříbrný. Obráceně lze postup použít pro stanovení podstatného množství chloru.

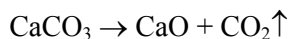
3. Stanovení CO_2

Pro stanovení obsahu CO_2 je možno využít dvě metody. Při první metodě se CO_2 vytěsňuje ze vzorku varem se silnou netěkavou kyselinou (H_2SO_4 , H_3PO_4). Uvolněný plynný CO_2 se čistí od H_2S (uvolněného rozkladem sulfidů) a vodních par a chemicky váže v absorpčním aparátu. Absorpčním aparátem je např. U-trubice naplněná askaritem (askarit je tvořen rozmělněnými azbestovými vlákny, na nichž je naprášen tuhý NaOH). CO_2 kvantitativně reaguje s NaOH za vzniku hydrogenuhličitanu sodného:



Přírůstek váhy trubice odpovídá množství CO_2 .

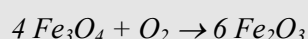
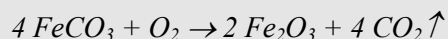
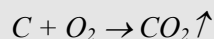
U druhé metody se na obsah CO_2 usuzuje z tzv. ztráty žiháním. Ztráta žiháním (LOI, z anglického *loss on ignition*) se stanoví zahříváním vysušeného vzorku při teplotě 1000 °C po dobu pěti hodin v elektrické peci. Žiháním karbonátové minerály dekarbonatizují za vzniku příslušných oxidů, např.:



*Stanovení
oxidu uličitého*

Průvodce studiem

Stanovení CO_2 pomocí ztráty žiháním ruší četné další reakce. Jsou-li ve vzorku přítomny minerály obsahující konstitučně vázanou vodu, tato voda se žiháním rovněž odstraní. Při žihání za přítomnosti vzduchu mohou probíhat i některé oxidační reakce, které mohou hmotnost žíhaného materiálu snížit i zvýšit:



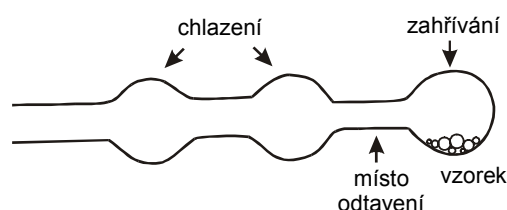
4. Stanovení vody

Rozlišujeme vodu vázanou fyzikálně a chemicky. **Fyzikálně vázaná voda** představuje vlhkost vzorku, kterou je možno odstranit sušením. Odvážené množství vzorku se vysuší v sušárně při

Stanovení vody

teplotě 105°C. Po vychladnutí v exsikátoru se znovu váží. Rozdíl obou hmotností odpovídá fyzikální vodě. V chemických analýzách se fyzikálně vázaná vlhkost často označuje jako H_2O^- .

Chemicky vázaná voda je v minerálech přítomna v celých molekulách (v hydrátech; např. $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$), ve formě OH skupin (např. $FeOOH$, slídy, amfiboly, jílové minerály) nebo jako oxoniový kationt H_3O^+ (např. v jarositech). Chemicky vázaná voda se může stanovit např. Penfieldovou metodou. Odvážený a při 105 °C vysušený vzorek se vloží na dno Penfieldovy zkumavky (obr. 3). Zkumavka se zazátkuje a její horní polovina se zevně chladí např. navlhčeným filtračním papírem. Dno zkumavky se zahřívá v plameni kahanu až na teplotu měknutí skla. Uvolněná vodní pára kondenzuje v kulovité chlazené části zkumavky. Po dostatečném vyžhání vzorku se spodní část zkumavky obsahující vzorek odtaví. Část zkumavky obsahující zkondenzovanou vodu se po vychladnutí zváží. Poté se voda odpaří nad plamenem kahanu a po vychladnutí se zváží sklo. Rozdíl obou hmotností odpovídá hmotnosti chemicky vázané vody. Chemicky vázaná voda se v chemické analýze označuje často jako H_2O^+ .



Obr. 3. Penfieldova metoda stanovení obsahu vody

4.2.2 Odměrná analýza (volumetrie)

Odměrná analýza je analytická metoda založená na titraci. Obecný postup je následující. K alikvótnímu dílu zásobního roztoku se za stálého míchání z byrety pomalu přikapává tzv. odměrný roztok vhodného činidla. Odměrný roztok je roztok s přesně známou molární koncentrací daného činidla. Molární koncentrace je definována počtem molů činidla v určitém objemu roztoku:

$$c_A = n_A/V \quad [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

kde c_A je molární koncentrace látky A v roztoku, n_A je látkové množství látky A, a V je objem roztoku.

Činidlo postupně reaguje se stanovovanou látkou podle příslušné chemické reakce. Ve chvíli, kdy veškerá stanovovaná látka přesně zreaguje, ukončíme titraci a na byretě odečteme objem spotřebovaného odměrného roztoku činidla. Ukončení reakce (tzv. bod ekvivalence) je možno zjistit různými způsoby. 1) autoindikačně (v případě, kdy roztok činidla je barevný a při reakci se odbarvuje. Kapka nadbytečného činidla zbarví titrovaný roztok. Příkladem může být fialový odměrný roztok $KMnO_4$, používaný při manganometrii); 2) pomocí indikátorů (indikátor je látka, která se přidává k titrovanému roztoku a reaguje s přebytkem titračního činidla za vzniku sloučeniny význačného zbarvení); 3) instrumentálně, tzv. vyšetřením titrační křivky (provádí se potenciometrické měření titrovaného roztoku, graficky se vyhodnocuje závislost mezi spotřebou titračního činidla a velikostí naměřeného potenciálu, inflexní bod na křivce odpovídá bodu ekvivalence – viz obr. 4). Ze změřeného objemu spotřebovaného činidla, hmotnosti navážky a jejího zředění se vypočte množství stanovované složky ve vzorku.

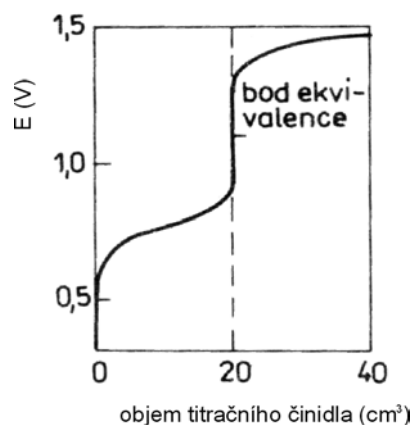
Volumetrie je tedy opět přímá metoda, založená na konkrétní chemické reakci. Metody odměrné analýzy lze využít zejména pro stanovení vyšších obsahů některých prvků. Podle charakteru probíhající reakce se rozlišuje několik typů odměrných stanovení. Alkalimetrie používá jako odměrného činidla roztok hydroxidu, acidimetrie roztok kyseliny. Hojně se

Volumetrie

Indikace bodu ekvivalence

Typy titrací

používá komplexometrie, což jsou titrace založené na komplexotvorných reakcích (např. pro stanovení vysokých obsahů Ca, Mg, Al, Zn, Cd,...). Srážecí titrace jsou založeny na srážecích reakcích (např. stanovení vysokých obsahů Ag, Ba, síranů, chloridů). Redoxní titrace využívají oxidačně-redukčních (redoxních) reakcí. V rámci nich se rozlišuje oxidimetrie a reduktometrie. Oxidimetrie zahrnuje např. manganometrii (jako odměrný roztok se používá roztok manganistanu), bichromatometrii (odměrný roztok dichromanu), cerimetrii (odměrný roztok ceričité soli) či bromatometrii (odměrný roztok bromičnanu). Mezi reduktometrická stanovení patří např. titanometrie (odměrný roztok titanité soli) nebo jodometrie (odměrný roztok jodidu).

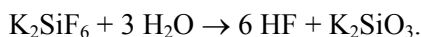


Obr. 4. Indikace bodu ekvivalence redoxní titrace pomocí titrační křivky

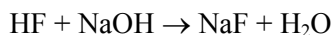
Příklady stanovení:

1. Alkalimetrické stanovení SiO₂

Odvážený vzorek se vloží do platinového či teflonového kelímku a zalije se přebytkem kyseliny fluorovodíkové. Kelímek se postaví do větší nádoby, překlápí se jiným kelímkem či miskou a vše se zasype tuhým draselnou solí. Mírným zahříváním se rozkládají silikáty a uvolněný plynný SiF₄ uniká z reakčního kelímku. Stykem s draselnou solí se převádí na fluorokřemičitan draselný, který se vyznačuje špatnou rozpustností ve vodě. Po skončení rozkladu se tuhá fáze vaří s vodou. Fluorokřemičitan draselný přitom hydrolyzuje:



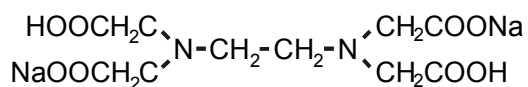
Uvolněná kyselina fluorovodíková se pak titruje odměrným roztokem hydroxidu sodného:



*Stanovení
oxidu
křemičitého
alkalimetricky*

2. Komplexometrické stanovení vysokých obsahů Ca a Mg

Při komplexometrických titracích se zpravidla používá odměrného roztoku Komplexonu (Chelatonu) III, což je disodná sůl kyseliny etylendiamintetraoctové:

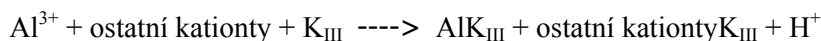


Komplexon vytváří vnitřní komplexy (tzv. cheláty) s kationty čtřných kovů. Činidlo reaguje s kovy ve stechiometrickém poměru 1:1 bez ohledu na valenci prvku (vyjímkou je Mo, který reaguje v poměru 1:2).

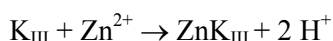
Při stanovení Ca a Mg je bod ekvivalence indikován indikátory thymolftalexonem (ten vytváří modrofialový komplex s kovy, v bodě ekvivalence dojde k odbarvení titrovaného roztoku) nebo fluorexonem (jeho komplex s vápníkem jeví zelenou fluorescenci, která zmizí v bodě ekvivalence). Pracuje se v alkalickém prostředí (NH₃, NaOH), čímž se eliminují rušící prvky (zejména Fe a Al), které se vyloučí jako sraženina hydroxidů.

3. Komplexometrické stanovení Al

Do okyseleného alikvótu se nalije přebytek roztoku Komplexonu. Hliník i rušící kationty vytvoří příslušné komplexy:



Přebytek Komplexonu se ztitruje odměrným roztokem octanu zinečnatého:



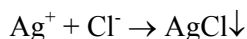
Přídavkem fluoridu se vytěsni Al z komplexu (hliník vytváří stabilnější komplex s fluoridovými ionty nežli s Komplexonem):



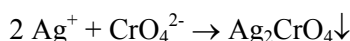
Uvolněný Komplexon se titruje octanem Zn. Spotřeba odměrného roztoku při této druhé titraci je úměrná obsahu Al.

4. Stanovení Ag srážecí titrací

Titruje se odměrným roztokem obsahujícím Cl⁻. Reakcí vzniklý chlorid stříbrný se vylučuje jako bílá sraženina:



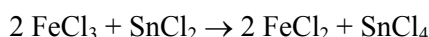
Jako indikátor se do titrovaného roztoku přidává alkalický chroman, který vytváří s ionty Ag⁺ červenohnědou sraženinu:



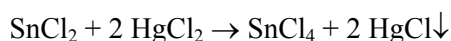
Bod ekvivalence je indikován změnou barvy sraženiny.

5. Bichromatometrické stanovení celkového železa

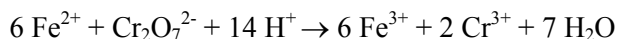
Po rozkladu vzorku je železo v zásobním roztoku přítomno buď výhradně v oxidované formě jako Fe³⁺ (po rozkladu tavením), nebo ve směsi redukované a oxidované formy (Fe²⁺, Fe³⁺; po rozkladu v kyselině). Trojmocné železo se nejprve redukuje chloridem cínatým, přidaným v mírném přebytku:



Přebytečný SnCl₂ se odstraní přídavkem chloridu rtuťnatého:



Eventuální přebytek HgCl₂ již dalšímu stanovení nevádí. Ionty Fe²⁺ se titrují odměrným roztokem dichromanu draselného:



Bod ekvivalence se indikuje difenylaminem, který je v redukčním prostředí bezbarvý, v oxidačním prostředí fialový.

4.3 Instrumentální metody chemické analýzy

Instrumentální (přístrojové) metody chemické analýzy jsou metody nepřímé. Využívají určitých fyzikálních veličin, které nesou analytickou informaci o kvalitativním i kvantitativním složení vzorku. Příkladem takových fyzikálních veličin je potenciál, elektrický proud, napětí, elektrická vodivost, světelný tok, teplo.

Instrumentální metody

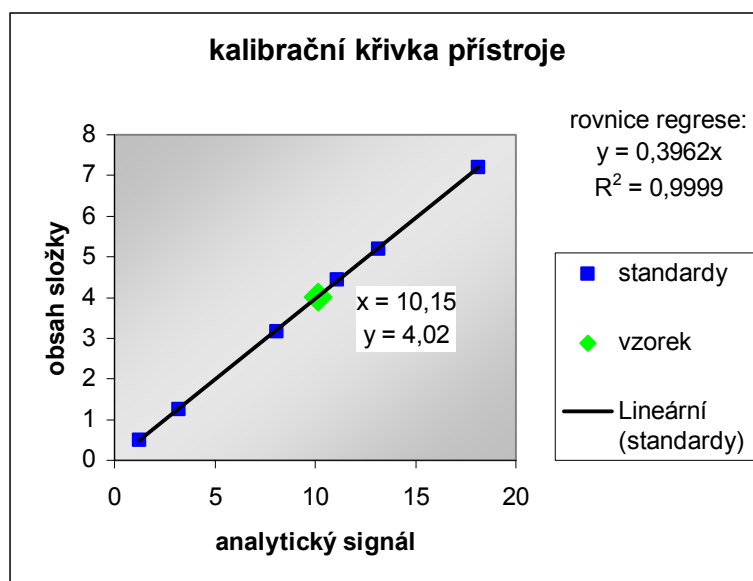
Instrumentální metody jsou často vysoce selektivní (eliminují vliv rušících složek) a citlivé (malá změna koncentrace stanovované složky způsobí relativně velkou změnu ve velikosti měřené fyzikální veličiny). Vlastní analýza je v porovnání s klasickými chemickými metodami velmi rychlá a také relativně levná (avšak vysoká je obvykle pořizovací cena potřebných přístrojů) a často i méně náročná pokud se týká odborné kvalifikace obsluhy. Instrumentální metody jsou vhodné pro stanovení vysokých i nízkých obsahů.

Instrumentální metody jsou relativní. To znamená, že přístroj je třeba před měřením vlastního analyzovaného vzorku kalibrovat pomocí analýzy standardu, v němž je známý přesný obsah složky, která nás zajímá. Obvykle se postupuje tak, že se zanalyzuje několik vzorků standardu s různými (známými) koncentracemi stanovované složky. Naměřené hodnoty se vynesou do grafu, kde na jedné ose je velikost naměřeného signálu a na druhé obsah stanovované složky. Projekčními body analýz se pak proloží regresní křivka (většinou přímka) tak, aby procházela počátkem souřadného systému (tj. nulové koncentraci látky odpovídá nulový analytický signál). Vyjádříme rovnici regrese. Pak zanalyzujeme zkoumaný vzorek, naměřenou hodnotu dosadíme do regresní rovnice a vypočítáme obsah stanovované složky ve vzorku. Příklad grafického výstupu této procedury je na obr. 5.

Kalibrace přístrojů

Průvodce studiem

Uvedený postup umožňuje i do značné míry eliminovat vliv rušících složek v reálném vzorku, pokud použijeme techniku modelování standardů. Modelováním standardů se rozumí přidávání rušících (či inertních) složek do standardu, tak aby se složení standardu co nejvíce blížilo našemu analyzovanému vzorku.



Obr. 5. Modelová kalibrační křivka přístroje

Instrumentálních metod chemické analýzy je známo velké množství. Lze je rozdělit do tří skupin: 1) metody optické, 2) metody elektrochemické, 3) metody chromatografické.

*Rozdělení
instrumentálních
metod*

Optické metody zkoumají elektromagnetické záření. **Elektrochemické metody** využívají jako nositele analytické informace elektrických veličin (el. napětí, el. proud). **Chromatografické metody** jsou založeny na existenci rozdílů v rychlostech migrace (resp. sorpce) jednotlivých látek nesených ve fluidní fázi (tzv. mobilní fáze) přes porézní pevnou fázi (tzv. stacionární fáze). Další rozdělení zmíněných třech základních skupin instrumentálních metod je zřejmé z následujícího přehledu:

- Optické** – spektrální – emisní – zkoumají:
viditelné světlo
UV záření
fosforescence
fluorescence
interakce s elektronovým paprskem
interakce s RTG zářením
hmotová spektra
- absorpční – zkoumají:
radiové vlny
IČ záření
viditelné světlo
UV záření
RTG záření
gama záření
- reflexní
- nespektrální – zkoumají různé vlastnosti světla (zejména jeho rozptyl) při interakci s analyzovanou látkou [např. nefelometrie, turbidimetrie, Ramanova spektrometrie, RTG-difrakce, studie v polarizovaném a odraženém světle, optická stáčivost polarizovaného světla (refraktometrie)]
- Elektrochemické** – neprochází proud – potenciometrie
– prochází proud – voltampérometrie (např. polarografie, kapilární izotachofórze)
- Chromatografické** – plynová chromatografie
– kapalinová chromatografie

Průvodce studiem

Pro stanovení chemického složení geologických vzorků mají největší význam zejména optické spektrální metody, a z nich hlavně emisní a absorpční metody. Jim bude také věnována v dalším textu pozornost.

4.3.1 Základní pojmy

Spektrum. V obecné rovině lze za spektrum považovat určitý soubor částic, lišících se svými vlastnostmi. V klasickém pojetí optických metod představuje spektrum určitý soubor vlnových délek elektromagnetického záření (tzv. optické spektrum). Některé spektrální metody však

Spektrum

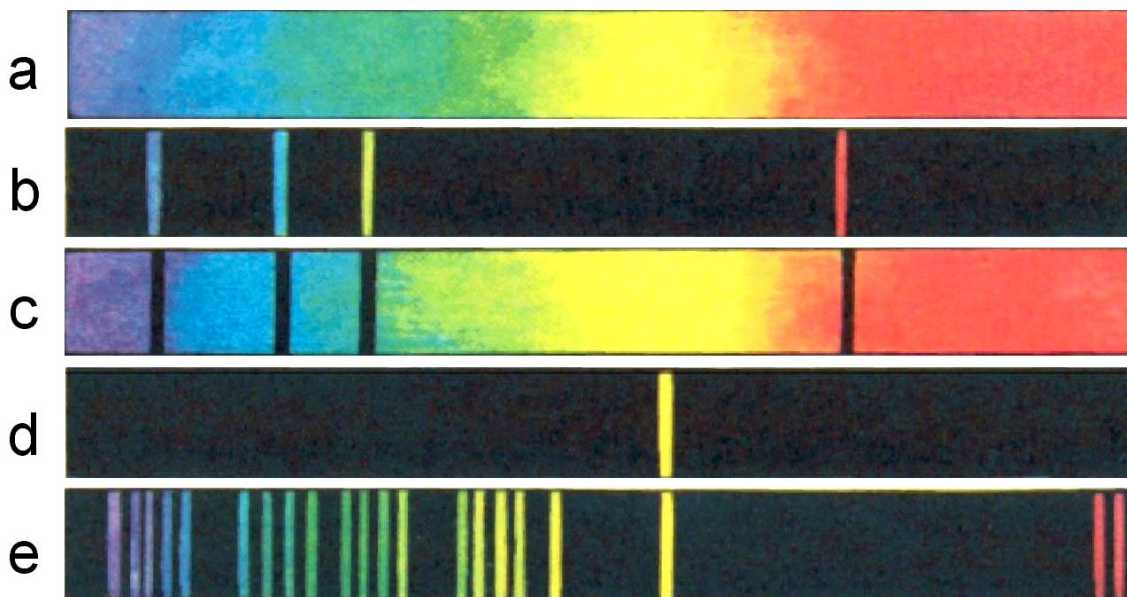
zkoumají i spektra jiné povahy než optická, např. spektra hmotová, která jsou tvořena částicemi (atomy, ionty) lišícími se svojí hmotností. V dalším textu se však budeme zabývat téměř výhradně jen klasickými optickými spektry.

Spojité spektrum obsahuje všechny vlnové délky určité oblasti elektromagnetického záření (obr. 6a). Spojité spektrum je produkováno rozžhavenými pevnými nebo kapalnými látkami.

Druhy spekter

Čárové spektrum obsahuje pouze některé konkrétní vlnové délky (obr. 6b-e). Čárová spektra emitují žhnoucí atomy prvků v plynném stavu.

Pásové spektrum je spektrum, v němž jsou jednotlivé spektrální čáry (tj. vlnové délky) lokálně tak nahloučeny k sobě, že splývají v široké pásy. Pásová spektra produkují celé molekuly.



Obr. 6. Příklady optických spekter. a – spojité spektrum ve viditelné oblasti (380-750 nm); b – emisní čárové spektrum vodíku; c - absorpční čárové spektrum vodíku; d – emisní čárové spektrum sodíku; e – emisní čárové spektrum kyslíku

Emisní spektrum je vyzářené spektrum (obr. 6b, d, e). Je to vlastní spektrum zdroje, z něhož elektromagnetické záření pochází (např. plamen, žárovka).

Absorpční spektrum je pohlcené spektrum (obr. 6c). Je to spektrum látky, přes níž elektromagnetické záření prochází. Při průchodu jsou některé vlnové délky zeslabovány (absorbovány).

Vznik spektra. Klasická představa vzniku elektromagnetického spektra vychází ze zákonitostí stavby atomu. Energetický stav atomu je definován pozicí valenčních elektronů v tzv. energetických hladinách (1s, 2s, 2p,...). Za normálních podmínek jsou elektrony na energeticky nejnižších úrovních. Hovoříme o tzv. základním stavu atomu. Dodáme-li atomu energii (nejčastěji tepelnou nebo ve formě jiného, výšeenergetického záření), elektron (elektrony) pohltí energii a přeskočí do energeticky vyšší úrovně (atom se dostane do tzv. excitovaného stavu). Vzniklá vakance („díra“) v elektronovém obalu se okamžitě zaplní jiným elektronem z energeticky vyšší hladiny. Přbytek energie, uvolněný při seskoku elektronu z vyšší energetické hladiny do nižší se vyzáří jako světelné kvantum (foton). Energie tohoto fotonu je přesně určena:

Vznik optického spektra

$$E = h \cdot \nu$$

přičemž

$$\nu = 1/\lambda$$

kde E je energie fotonu, h Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s), ν je frekvence a λ vlnová délka záření.

Energie fotonu (a pochopitelně i jeho vlnová délka) tak může nabývat jen konkrétních diskretních hodnot. Při přeskočení elektronu na různé energetické hladiny se tedy produkují fotony s různou energií i vlnovou délkou. Tak vzniká čárové emisní spektrum, charakteristické pro každý typ atomu (a tedy i prvek).

4.3.2 Přehled elektromagnetického záření a jeho vznik

Elektromagnetické záření (vlnění) je proud fotonů. Má částicovou (korpuskulární) i vlnovou povahu. Níže uvedený přehled uvádí výčet jednotlivých úseků elektro-magnetického spektra, jejich (přibližné!!!) vlnové délky a mechanismus vzniku:

*Elektro-
magnetické
záření*

- 1) rádiové vlny – vlnová délka řádově X cm – X0 km
 - dlouhé – X km
 - střední – X00 m
 - krátké – X0 m
 - velmi krátké – 0,X – X m
 - vznikají při změnách spinů (smysl rotace) elektronů či protonů
- 2) mikrovlny – vlnová délka řádově X mm
 - vznikají při změnách rotace molekul
- 3) infračervené (IČ, IR) záření – vlnová délka 750 nm – 1 mm
 - vzniká při vibracích atomů či funkčních skupin
- 4) viditelné světlo – vlnová délka 380–750 nm
 - vzniká při přechodu valenčních elektronů
- 5) ultrafialové (UV) záření – vlnová délka řádově 1–380 nm
 - vzniká při přechodu vnitřních, částečně i valenčních e^-
- 6) Rentgenovo (RTG) záření – vlnová délka 1 nm – 10 pm
 - vzniká při přechodech vnitřních elektronů
- 7) gama záření – vlnová délka pod 10 pm
 - vzniká při procesech v jádře atomu (radioaktivní rozpad), je hlavní složkou kosmického záření

Monochromatické záření je záření o jedné vlnové délce. V případě viditelné části spektra hovoříme též o jednobarevném světle.

Polychromatické záření zahrnuje více (obvykle velmi mnoho) vlnových délek, obvykle jen v určité oblasti (části) spektra elektromagnetického záření.

4.3.3 Emisní analytické metody

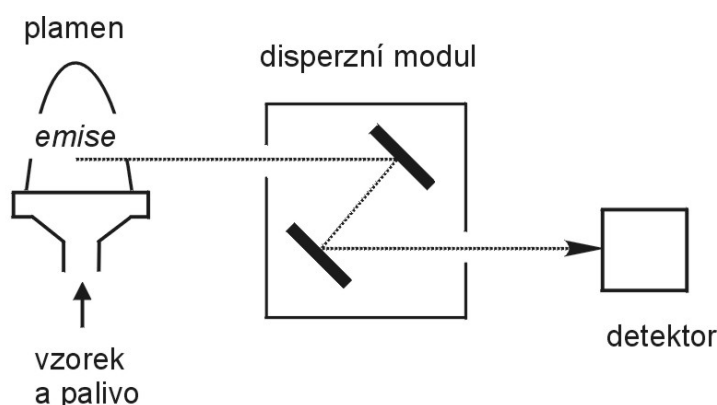
Emisní metody zkoumají emisní spektra. Vlnová délka emitovaného elektromagnetického záření nese informaci kvalitativní (tj. jaké prvky vzorek obsahuje), intenzita emitovaného záření nese údaj kvantitativní (kolik je ve vzorku kterého prvku přítomno).

Emisní metody

Princip funkce emisních metod je obecně následující (obr. 7). Zdrojem emisního spektra je zkoumaný vzorek. Působením zvenčí dodané energie dojde nejprve k atomizaci vzorku, tj. jeho rozbití na jednotlivé atomy. Volné atomy pak vyzáří emisní spektrum všemi směry do prostoru (bodový zdroj). Elektromagnetické záření vstupuje přes vstupní štěrbinu (jejímž úkolem je vybrat úzký svazek paralelních paprsků) do tzv. spektrometru. Hlavní součástí spektrometru je disperzní modul, v němž dojde k rozkladu polychromatického záření na jednotlivé vlnové délky („čáry“). Používá se buď mřížka na odraz nebo klasický skleněný hranol (obr. 8). Hranol je někdy méně vhodný, neboť absorbuje UV a IČ část spektra. Příslušná zvolená vlnová délka („analytická čára“) nesoucí analytickou informaci o nějaké stanovované složce se pak vybere výstupní štěrbinou a vstupuje do detektoru, kde se převede optický signál na signál elektrický. Obvykle se jako detektor používá fotočlánek pracující na principu fotoelektrického jevu, u nejmodernějších přístrojů jsou to pak polovodičové detektory (viz str. 42). Vzniklý elektrický proud se zesiluje a zaznamenává. Z jeho velikosti se usuzuje na koncentraci prvku.

Průvodce studiem

Součástí přístrojů bývají pochopitelně i četné další komponenty (zesilovače signálu, fotonásobiče, řídicí počítač, apod.). Tato zařízení umožňují „jen“ technickou realizaci měření či automatické zpracování naměřených dat a jejich existence nebude v dalším textu zvláště zdůrazňována.



Obr. 7. Schéma funkce emisních analytických metod (na příkladu plamenové fotometrie)

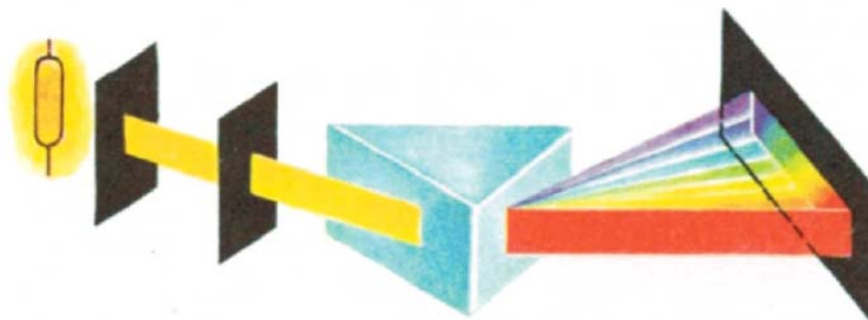
Jednotlivé emisní metody se v principu liší jen detaily, např. způsobem buzení spektra.

4.3.3.1 Emisní spektrografie

Emisní spektrografie (nazývaná též spektrální analýza) je nejstarší emisní analytickou metodou. Pevný (rozpráškovaný) vzorek se umístí do dutinky uhlíkové elektrody. Proti elektrodě se vzorkem se umístí protielektroda z čistého uhlíku. Emisní spektrum vzorku se budí v elektrickém oblouku. Teplem elektrického oblouku se vzorek atomizuje a vysílá emisní spektrum ve viditelné a blízké UV oblasti. Záření je pomocí hranolu rozkládáno na jednotlivé vlnové délky a rozložení spektrálních čar se buď zaznamenává na fotografickou desku, nebo se vybraná analytická čára fotometruje. V prvním případě lze získat informaci o kvalitativním složení vzorku (resp. i o jeho semikvantitativním složení, pokud provedeme odhad koncentrací podle intenzity zčernání příslušných analytických čar), v druhém případě je možné i přesnější kvantitativní stanovení obsahu určité složky.

*Emisní
spektrografie*

Metoda však poskytuje relativně méně reprodukovatelné výsledky (pokud se týká kvantitativního složení) vzhledem k nízké časové stabilitě zdroje (nerovnoměrné hoření vzorku, kolísání proudu, aj.). Navíc limity stanovitelnosti jsou relativně vysoké, v řádu X0 až X00 ppm. Z těchto důvodů se dnes spektrální analýza používá jen k orientačnímu prvnímu ověření prvkového složení neznámých vzorků. Naopak výhodou je rychlost analýzy a potřeba jen nepatrného množství materiálu.



Obr. 8. Rozklad světla hranolem

4.3.3.2 Plamenová fotometrie

Emisní spektrum se budí plamenem. Jako paliva se používá acetylen C_2H_2 , jako oxidovadlo buď vzduch nebo oxid dusný N_2O . Hořením směsi acetylenu a vzduchu se dosahuje teploty plamene asi $2500\text{ }^\circ\text{C}$, u směsi acetylenu a oxidu dusného je teplota plamene vyšší, cca $2700\text{ }^\circ\text{C}$. Vzorek převedený do roztoku se rozprašuje do směsi acetylenu a oxidovadla, v hořáku vzorek atomizuje, atomy se excitují a vyzařují emisní spektrum.

*Plamenová
fotometrie*

Vzhledem k relativně nízké energii plamene lze budít spektra jen u alkalických kovů a kovů alkalických zemin (stanovení Na, K, Li, Ba, Sr, Ca). Limity stanovení se liší pro jednotlivé prvky, obvykle dosahují hodnot řádově jednotek ppm. Použijeme-li variantu s teplejším plamenem (tj. jako oxidovadlo oxid dusný), je možné stanovit i některé další prvky, jako Al, Cu, Mn, Cr, In.

Průvodce studiem

Vzhledem k relativně nízkým dosaženým teplotám plamene se někdy vyskytují problémy s dokonalostí atomizace některých prvků za přítomnosti cizích komponent, např. při stanovení Ca ruší Al.

4.3.3.3 Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Metoda je známá i pod zkratkou ICP-AES (z anglického *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*). K ionizaci vzorku se obvykle používá Ar plazma. Odvážené množství vzorku se nejprve převede do roztoku, aby bylo možné zpětně spočítat zředění. Roztok vzorku je rozprašován do proudu plynného argonu. Směs pak vstupuje do prostoru kovové spirály, na níž je vložen vysokofrekvenční (20-30 MHz) proud s vysokým napětím. Elektrony jsou vytěšňovány ven ze spirály a srážejí se s atomy argonu i molekulami vzorku. Teplem uvolněným při srážkách se argon ionizuje v plazma o teplotě cca $6\ 000$ až $10\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ (obr. 9). Při této teplotě se dokonale ionizuje i vzorek. Budí se spektra prakticky všech prvků. Problém je někdy s nekovy (např. síra), u nichž se spektrum sice budí, ale analytické čáry jsou situovány v UV oblasti, která je silně pohlcována vzduchem. V takových případech je tedy nutno pracovat

AES-ICP

ve vakuu. U moderních přístrojů tohoto typu je zpravidla k dispozici několik detektorů, takže je možno zároveň analyzovat větší počet prvků. Tyto komplety jsou řízeny a měření jsou vyhodnocována samočinným počítačem.



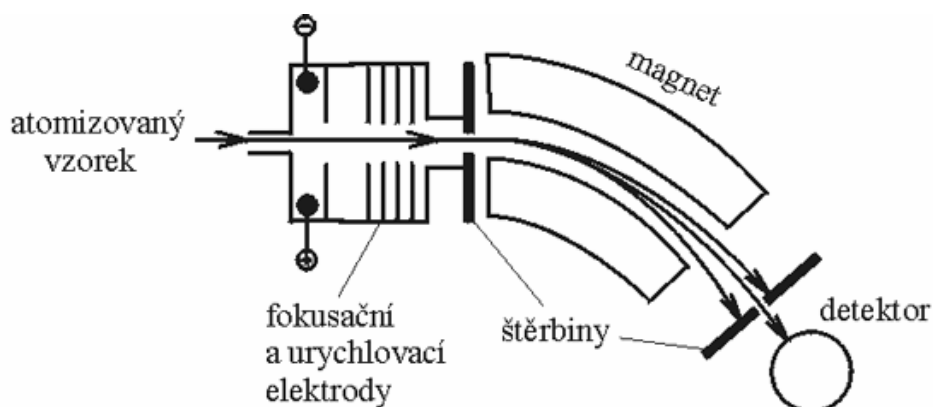
Obr. 9. Emisní zdroj metody ICP-AES

K výhodám metody patří vysoká časová stabilita zdroje. Analýzy jsou přesné, s velmi nízkým limitem stanovení (v řádu ppb či ppt). Metoda umožňuje postihnout i velká rozpětí analyzovatelných obsahů (i přes několik řádů). Je možné stanovit většinu prvků periodické soustavy, snad jen s výjimkou některých nekovů a směsí některých vnitřně přechodných prvků (např. lanthanoidů).

4.3.3.4 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Metoda je známá i pod zkratkou ICP-MS (z anglického *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Metoda ICP-MS patří mezi emisní metody, ale nestuduje elektromagnetické záření jako většina ostatních popisovaných metod, ale hmotová spektra. Vzorek se připravuje a ionizuje stejně jako u metody ICP-AES. Vzniklé ionty se pak vedou do tzv. hmotnostního spektrometru (obr. 10). Tam je silné zakřivené magnetické pole, které vychyluje letící ionty z jejich přímé dráhy. Čím je atom těžší, tím více je jeho dráha zakřivována. Ionty se tedy separují podle hmotnosti. V detektoru jsou pak ionty převáděny na elektrický signál.

ICP-MS



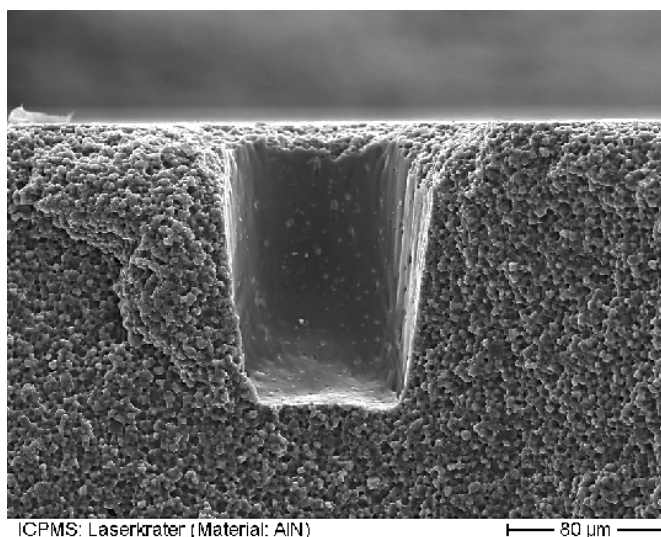
Obr. 10. Schéma hmotnostního spektrometru s magnetickou separací iontů

Takto lze stanovit i prvky s velmi podobnou stavbou elektronového obalu a tedy i velmi podobnými chemickými vlastnostmi. Takové atomy prvků není možno oddělit jinak, než podle jejich hmotnosti (liši se protonovým číslem). Typickými příklady je např. dvojice Zr-Hf, nebo prvky ze skupiny lanthanoidů. Meze stanovitelnosti se obvykle pohybují v řádu 0,1-10 ppm.

4.3.3.5 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a laserovou ablací

Metoda je známá pod zkratkou LA-ICP-MS. Metoda LA-ICP-MS představuje rozvinutou metodu ICP-MS. Hlavní rozdíl je ve způsobu přípravy vzorku k analýze. V tomto případě se pracuje s pevnými vzorky, upravenými do podoby leštěného výbrusu či nábrusu (analýza *in situ*). Vzorek se pozoruje v mikroskopu, kde lze přesně vybrat a nastavit analyzované místo. Laserem se ve vybraném místě vypálí kráter o průměru 10-100 μm a hloubce řádově 100 μm (obr. 11). Odpařený materiál je stržen proudem plynného argonu, ionizován, a ionty jsou tříděny na hmotnostním spektrometru a v detektoru konvertovány na elektrický impuls.

LA-ICP-MS



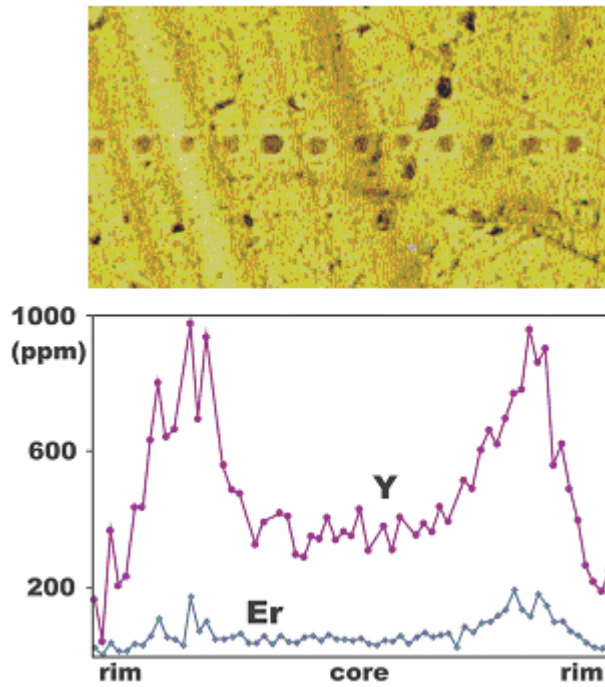
Obr. 11. Řez kráterem, vypáleným do vzorku laserem u metody LA-ICP-MS

Jde o moderní a vysoce výkonnou metodu s velmi širokými možnostmi využití. Lze stanovit jak makroprvky, tak stopové prvky, případně i poměry izotopů, z nichž se dá pak vypočítat geologické stáří zkoumaného minerálu. Takto je možno sledovat chemismus, mikrochemismus či izotopové složení daného prvku v různých minerálech v hornině, v různých zrnech téhož minerálu, či v jednotlivých přírůstkových zónách jednoho a téhož minerálního individua (obr. 12, 13). Nevýhodami jsou vysoká pořizovací cena přístrojů a drahý provoz.

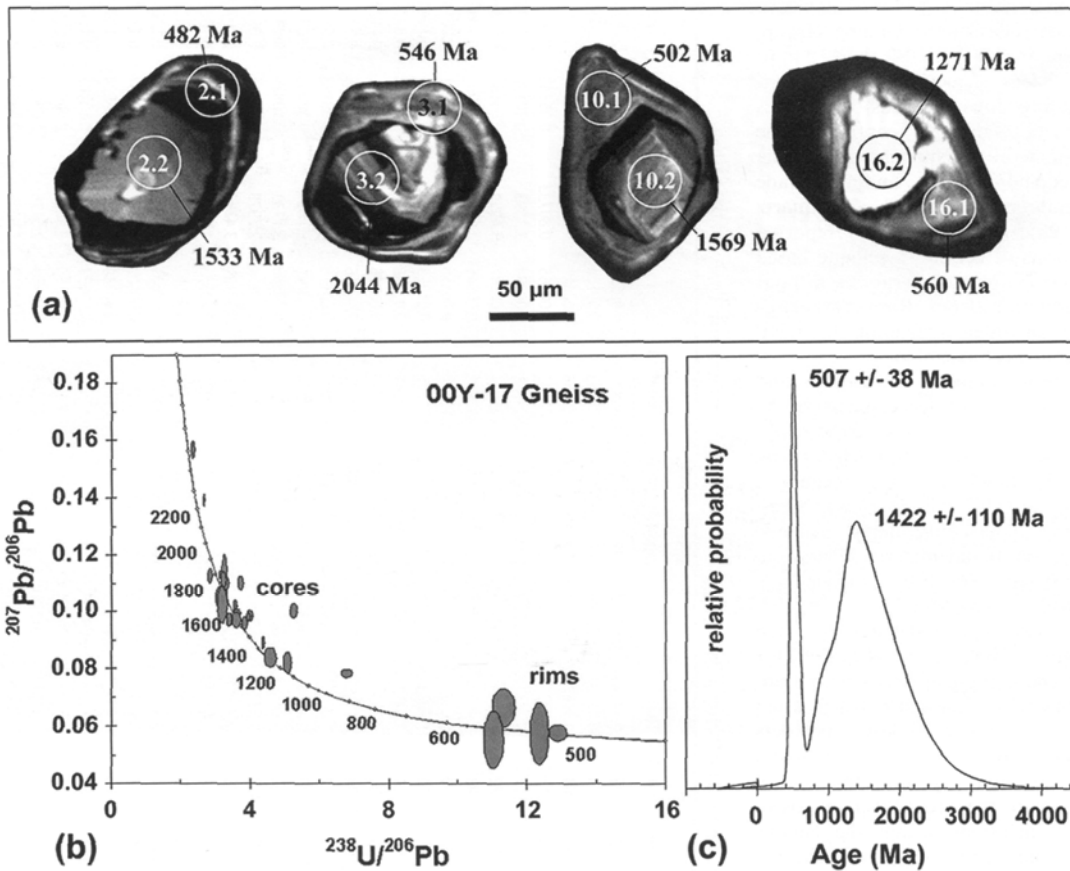
4.3.3.6 Rentgenová fluorescence

Zkratka této metody je XRF (z anglického *X-Ray Fluorescence*). Princip metody tkví v analýze fluorescenčního záření, emitovaného při interakci vzorku s energeticky bohatším rentgenovým zářením. Rozpráškovaný vzorek se upraví lisováním do podoby tablety. Tableta se pak ozařuje rtg. zářením. Vzorek emituje fluorescenční záření, které se analyzuje kvalitativně (vlnová délka indikuje kvalitativní složení) i kvantitativně (intenzita záření příslušné analytické čáry indikuje množství stanovovaného prvku). Rentgenová fluorescence je rychlá metoda pro určení chemického složení, hodí se hlavně pro analýzu makroprvků, případně i některých stopových prvků (limity stanovení v řádu 100 ppm). Určitou nevýhodou je někdy potřeba většího množství látky (řádově 100 gramů), výhodou je naproti tomu nedestruktivnost analýzy.

XRF



Obr. 12. Analýza profilu napříč krystalem granátu metodou LA-ICP-MS. Nahoře vzhled části profilové linie po analýze (snímek z polarizačního mikroskopu), dole distribuce yttria a erbia podél profilové linie



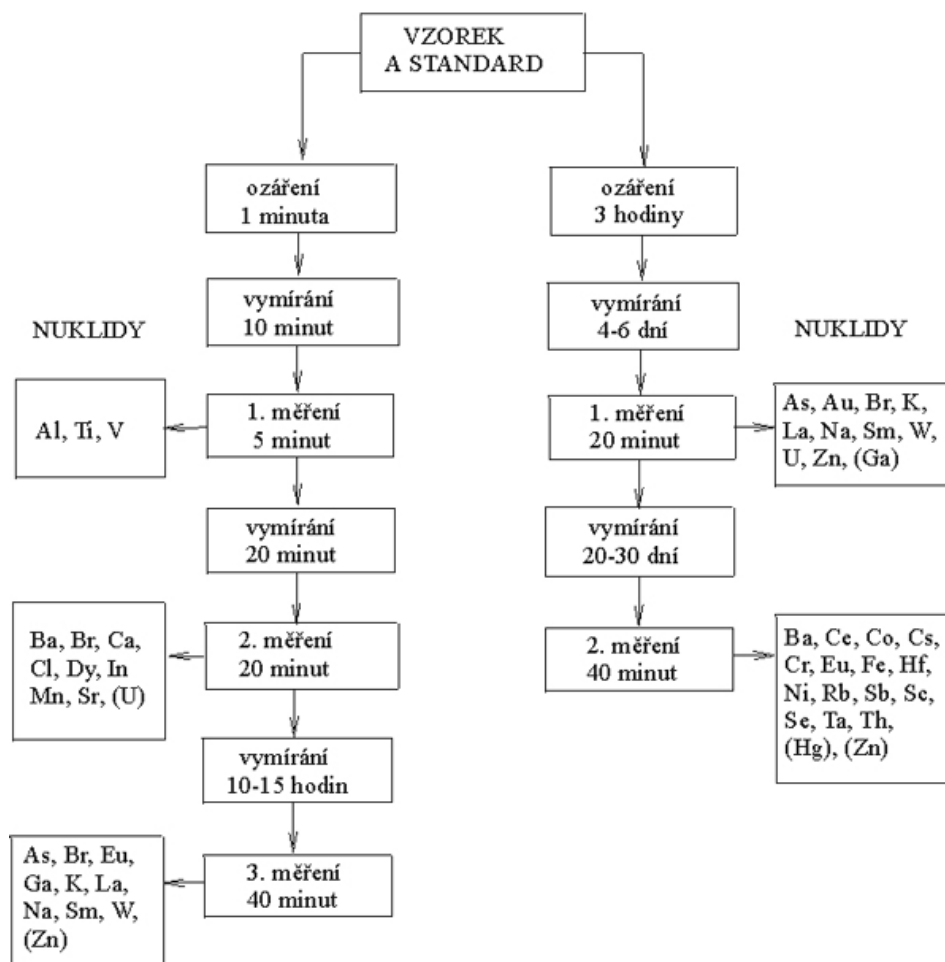
Obr. 13. U-Pb datování zonálních zirkonů metodou LA-ICP-MS. Jádra zirkonových krystalů mají výrazně větší stáří, než okraje.

4.3.3.7 Neutronová aktivační analýza

Neutronová aktivační analýza má zkratku NAA, její instrumentální varianta INAA. Princip metody je následující. Pevný vzorek se vystaví proudu tepelných (pomalých, s energií $E = 0,001$ až $0,55$ eV) neutronů v jaderném reaktoru (s hustotou neutronového toku cca 10^{16} $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) nebo v generátoru neutronů (s hustotou neutronového toku cca 10^6 $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$). Při srážkách neutronů s atomy ve vzorku dochází k jaderným reakcím. Vzniklé nuklidy jsou nestabilní a rozpadají se. Pro metody neutronové aktivační analýzy jsou důležité ty rozpadové reakce, u nichž dochází zároveň k emisi γ -záření. Toto záření se detekuje. Energie γ -záření je charakteristická pro daný radionuklid (a tedy i prvek, jehož ozářením radionuklid vznikl), intenzita záření odpovídá koncentraci radionuklidu (a tedy i prvku). Jednotlivé nuklidy se liší i poločasem rozpadu. Měření spektra γ -záření se proto provádí na témže vzorku několikrát, v určitých časových odstupech, přičemž v pozdějších měřeních jsou stále více zastoupeny délejší nuklidy (obr. 14).

INAA

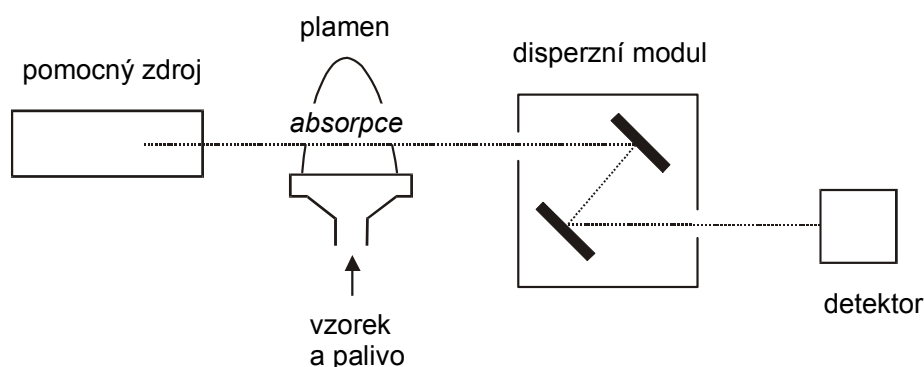
Touto metodou je možno stanovit vedle sebe velký počet komponent. Obvykle lze stanovit koncentrace kolem $X0 - 0,0X$ ppm (záleží na charakteru horninové matrice, účinném průřezu reakce, délce ozařování v reaktoru, účinnosti detekčního systému, i na obsahu samotného stanovovaného prvku). Metoda je vhodná jak pro stanovení makrokomponent (Si, Al, Na, Fe), tak pro analýzu stopových prvků (REE, Sr, Zr, přechodné kovy, Au, Ta, Hf, Sc). Některé prvky nelze stanovit, neboť reakcí s neutrony nevzniká nuklid, který se rozpadá za emise γ -záření (prvky s protonovým číslem 1 až 9, dále P, S, Y, Tl, Pb a Bi). Nevýhodou metody je i časová náročnost analýzy a extrémně nákladné zařízení. Výhodou je nedestruktivnost analýzy.



Obr. 14. Příklad postupu analýzy vzorku metodou INAA

4.3.4 Absorpční analytické metody

Absorpční metody zkoumají absorpční spektra. Vlnová délka analyzovaného záření nese informaci kvalitativní, intenzita záření nese údaj kvantitativní. Princip funkce absorpčních metod je obecně následující (obr. 15). Zdrojem záření není vzorek, ale pomocný zdroj. Záření pomocného zdroje se pouští přes vhodně upravený zkoumaný vzorek (pevný, rozpuštěný v roztoku či atomizovaný ve formě plynu – podle použité metody; viz dále). Průchodem přes vzorek dojde k zeslabení intenzity (absorpci) příslušné vlnové délky (analytické čáry). Děje se tak proto, že atom, ve snaze o vyrovnání vnitřní energie, absorbuje zpět vydanou energii ve formě záření. Zeslabené záření pak postupuje do spektrografu a poté do detektoru, jejichž funkce a konstrukce jsou identické s emisními metodami.



Obr. 15. Schéma absorpčních metod (na příkladu plamenové AAS)

4.3.4.1 Atomová absorpční spektrofotometrie

Zkratka metody je AAS. Odvážené množství vzorku se převede do roztoku, aby bylo možno zpětně spočítat zředění. U klasické atomové absorpce se vzorek atomizuje v plameni acetylen-vzduch nebo acetylen-oxid dusný (stejně jako u plamenové fotometrie; obr. 15). Pomocný zdroj je výbojka, jejíž žhavená katoda je z toho kovu, který zrovna chceme stanovit (tudíž emituje spektrum tohoto kovu). Světlo produkované pomocným zdrojem se propouští přes plamen, obsahující atomizovaný vzorek. Část světla je při průchodu atomizovaným vzorkem absorbována. Sleduje se zeslabení příslušné analytické linie. V plameni dochází i ke vzniku emisního spektra. Odfiltrování emisní komponenty se provádí tzv. modulací signálu. Při modulaci se proud světla vycházející z pomocného zdroje přerušuje rotujícím segmentem, který je umístěn mezi pomocným zdrojem a plamenem. Tím se získá přerušovaný signál, umožňující oddělit emisní část světla.

AAS

V některých případech se nepoužívá k atomizaci plamen, ale elektricky vyhřívaná grafitová kyveta (cela), do níž se vzorek (v roztoku) dává po kapkách (o objemu 5-100 μl). Zkratka této metody je ETA-AAS. Teplota v prostoru kyvety dosahuje 2000-2700 $^{\circ}\text{C}$. Při elektrotermickém způsobu atomizace se dosahuje vyššího počtu excitovaných atomů než při plamenové technice. Citlivost metody je proto vyšší (je možno stanovovat nižší obsahy než při plamenové AAS). Záření pomocného zdroje je prosvětlován prostor kyvety.

Metodami AAS lze rychle, přesně a spolehlivě měřit obsahy cca 40 prvků s mezí stanovitelnosti 0,00X – 0,0X ppm. AAS není vhodná pro stanovení vyšších obsahů prvků (tj. pro makrokomponenty), protože většinou je nutno vzorky ředit a tím se zavádí do měření chyba. Metoda není dostatečně citlivá pro stanovení některých důležitých prvků (např. U, Th, Nb, Ta, W a lanthanoidů). Metoda je rovněž finančně náročnější (musí být k dispozici speciální výbojka pro každý stanovovaný prvek). Výhodami jsou značná selektivita stanovení a nízké limity stanovení.

Průvodce studiem

U plamenové AAS se podobně jako u plamenové fotometrie někdy vzhledem k relativně nízkým dosaženým teplotám plamene vyskytují problémy s dokonalostí atomizace některých prvků za přítomnosti cizích komponent, např. při stanovení Ca ruší Al.

4.3.4.2 Molekulová absorpční spektrofotometrie

Metoda je známá i pod označeními kolorimetrie nebo prostě jen fotometrie. Metoda zkoumá absorpční pásová spektra molekul v roztoku. Vzorek se nejprve převede do roztoku. Odpipetovaný alikvótní díl zásobního roztoku se nalije do baňky (kyvety) a přidá se vhodné činidlo, které reaguje se stanovovanou složkou za vzniku barevné sloučeniny. Přes zabarvený roztok v kyvetě se pak pustí polychromatické světlo. To projde vzorkem a přitom se zeslabí příslušné vlnové délky. Následuje rozklad světelného paprsku na spektrum a fotometrické stanovení zeslabení intenzity zvolené analytické „čáry“ v detektoru. Před měřením vlastního vzorku se sestrojí kalibrační křivka pomocí analýz různě naředěného standardu. Nulový bod se nastaví při měření, u něhož je v kyvetě jen čistá destilovaná voda.

Molekulová absorpční spektrofotometrie je citlivá metoda, s nízkými limity stanovení. Je vhodná pro stanovení řady přechodných prvků, např. Ti, Fe, V.

Průvodce studiem

Při konkrétní aplikaci je třeba dát pozor na možné boční reakce, které dávají s použitým činidlem také barevné sloučeniny. Takto reagující rušící ionty je třeba buď nejprve z roztoku odstranit (např. vysrážením vhodným činidlem) nebo maskovat (často se používá roztoku alkalického kyanidu, který převádí četné kovové ionty v komplexní kyanokovové anionty, které již s kolorimetrickými činidly nereagují).

4.3.4.3 Infračervená spektrometrie

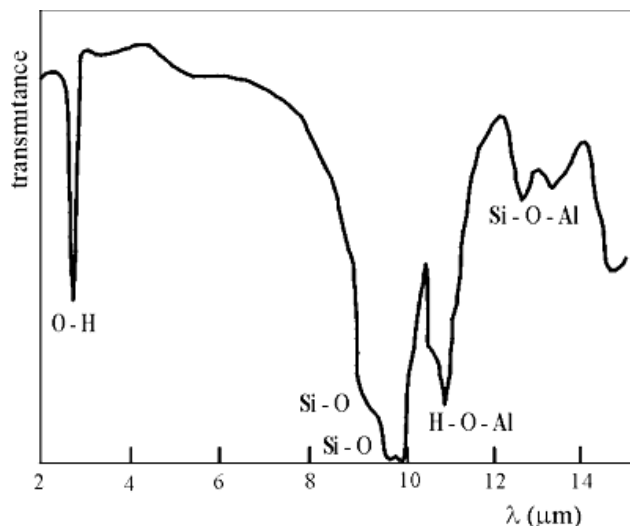
Infračervená spektrometrie (též IR spektrometrie) je nedestruktivní metoda, která zkoumá absorpční pásy v infračervené oblasti elektromagnetického spektra, odpovídající změnám vibračních stavů chemických vazeb nebo funkčních skupin. Pracuje se s pevnými vzorky, upravenými do podoby jemného prášku. Prášek se buď rozmíchá s nujolem (parafinovým olejem) do formy pasty, nebo se práškováný vzorek smíchá s práškovým bromidem draselným a ze směsi se pod vysokým tlakem vytlisuje průsvitná tableta. Pomocný zdroj emituje polychromatické infračervené záření. To projde vzorkem, přičemž se zeslabí příslušné vlnové délky (obr. 16). Prošlé IR záření se rozloží na spektrum, a detekuje se v detektoru.

*IR
spektrometrie*

Průvodce studiem

Přístroje pro IR spektrometrii mají zvláštní požadavky na materiál, z něhož jsou vyrobeny optické součásti, neboť IR záření je většinou běžnými materiály (silikátovým sklem, minerály) silně absorbováno. Z toho důvodu se používají čočky a hranoly vybroušené z průhledného monokrystalu KBr, nebo ze speciálních umělých hmot, „průhledných“ pro infračervené záření.

Infračervená spektrometrie se používá pro analýzu a identifikaci různých funkčních skupin v minerálech. Lze specifikovat např. povahu vázané vody (H_2O , OH-skupiny, H_3O^+ kationt), charakterizovat skupiny SiO, AlO v silikátech, stanovit vzájemné proporce F, Cl, OH v apatitech). IR spektrometrie se často používá k charakterizaci a identifikaci minerálního a fázového složení různých směsí, kde nelze užít jiných metod (jíly, amorfni minerály, gely, špatně krystalické fáze s neuspořádanou strukturou, apod.).



Obr. 16. IR záznam kaolinitu s vyznačenými funkčními skupinami

Shrnutí

Metody studia chemického složení geologických vzorků je možno rozdělit do dvou základních skupin. Klasické (chemické) metody jsou přímé metody, založené na konkrétních chemických dějích a reakcích. Patří sem vážková analýza (gravimetrie) a odměrná analýza (volumetrie). Přístrojové (instrumentální) metody jsou naproti tomu metodami nepřímými. Sledují určitou fyzikální veličinu, nesoucí analytickou informaci. Z velkého množství instrumentálních metod doznaly největšího rozšíření zejména metody optické, a z nich emisní a absorpční techniky. Emisní optické metody jsou reprezentovány emisní spektrografií, plamenovou fotometrií, emisní spektrofotometrií s indukčně vázaným plazmatem, neutronovou aktivační analýzou a rentgenovou fluorescencí. Absorpční optické metody zahrnují atomovou absorpční spektrofotometrii, molekulovou absorpční spektrofotometrii a infračervenou spektrometrii. Mezi emisní metody zkoumající hmotová spektra patří metody ICP-MS a LA-ICP-MS.

Pojmy k zapamatování

Klasické chemické metody, rušení, gravimetrie, volumetrie, instrumentální metody, optické metody, emisní metody, spektrum, elektromagnetické záření, emisní spektrografie, plamenová fotometrie, atomová emisní spektrofotometrie s indukčně vázaným plazmatem, hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a laserovou ablací, neutronová aktivační analýza, rentgenová fluorescence, absorpční metody, atomová absorpční spektrofotometrie, molekulová absorpční spektrofotometrie, infračervená spektrometrie

Kontrolní otázky

7. Charakterizujte obecný postup při chemické analýze geologických vzorků.
8. Na jakém principu pracují gravimetrické metody?
9. Uveďte příklady vážkových stanovení.
10. Popište princip volumetrie.
11. Uveďte příklady odměrných stanovení.
12. Jaké znáte druhy elektromagnetického záření?
13. Charakterizujte instrumentální analytické metody.
14. Jaký je princip funkce emisních metod?
15. Jaké znáte emisní metody?
16. Jaký je princip funkce absorpčních metod?
17. Jaké znáte absorpční metody?

Cvičení

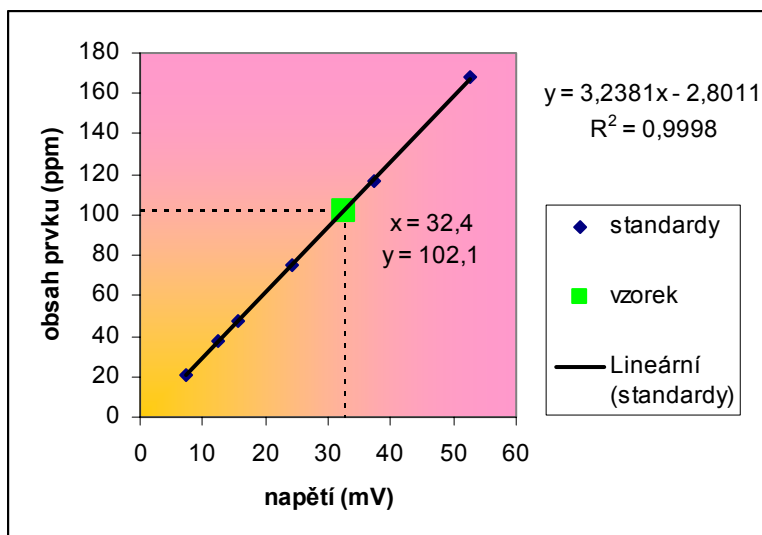
1. Zapište a vyčíslete stechiometrické koeficienty u chemické rovnice, vyjadřující
a) reakci diopsidu s uhličitánem sodným při tavení
b) reakci manganistanu draselného s kyselinou šťavelovou v prostředí kyseliny sírové
c) reakci kovové mědi se zředěnou kyselinou dusičnou.
2. V prostředí programu Excel sestrojte kalibrační křivku přístroje na základě níže uvedených analýz standardů, proložte jimi regresní přímku, vyjádřete rovnici regrese a korelační koeficient, a vypočtete obsah stanovovaného prvku ve vzorku.

	napětí (mV)	obsah prvku (ppm)
standardy	7,2	20,7
	12,4	37,7
	15,6	47,9
	24,1	75,0
	37,3	116,5
	52,5	168,2
vzorek	32,4	?

3. Kolik gramů hydroxidu sodného obsahuje 500 cm³ odměrného roztoku o koncentraci 0,1 mol.dm⁻³?
4. Kolik procent železa obsahuje vzorek, jestliže z navážky 0,5472 g vzorku bylo získáno při gravimetrickém stanovení železa 0,6305 g Fe₂O₃?
5. Jaké látkové množství dichromanu draselného je obsaženo v 1 dm³ jeho odměrného roztoku o koncentraci 0,25 mol.dm⁻³?
6. Odvážili jsme 0,5481 g vzorku. Navážka byla převedena do roztoku o objemu 250 cm³. Kolik procent stříbra obsahuje vzorek, jestliže při odměrném stanovení srážecí titrací bylo při titraci alikvótního dílu zásobního roztoku o objemu 25 cm³ spotřebováno 4,2 cm³ odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,05 mol.dm⁻³?
7. Kolik ppm představuje obsah chromu rovný 0,02 hmot. %?

Řešení

1. a: $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + 2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 + 2 \text{Na}_2\text{SiO}_3$
b: $2 \text{KMnO}_4 + 5 (\text{COOH})_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{MnSO}_4 + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$
c: $3 \text{Cu} + 8 \text{HNO}_3 \rightarrow 3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$
2. Vzorek obsahuje 102,1 ppm prvku.



3. Roztok obsahuje 2 g NaOH.
4. Vzorek obsahuje 80,59 hmot. % Fe.
5. V roztoku je obsaženo 0,25 molu dichromanu draselného.
6. Vzorek obsahuje 41,33 hmot. % Ag.
7. Jde o 200 ppm.

5 Rentgen-difrakční metody

Studijní cíle: Po prostudování kapitoly získá čtenář základní představu o rentgen-difrakčních metodách, používaných při kvalitativní a kvantitativní fázové analýze geologických i negeologických materiálů.

Klíčová slova: Rentgenovo záření, rentgenová difrakce, prášková metoda, kvalitativní fázová analýza, kvantitativní fázová analýza

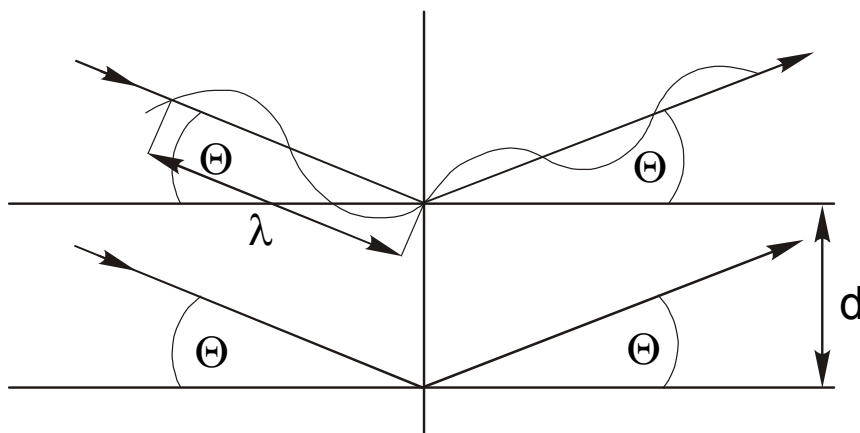
Potřebný čas: 2 hodiny 30 minut

Difrakce rentgenových paprsků na krystalové mřížce byla objevena Maxem Lauem v r. 1912 a od té doby byla navržena a rozpracována řada metod, využívajících tohoto jevu v praxi. Mikrostrukturní rentgenografie se postupně stala základní a nepostradatelnou metodou pro studium vnitřní stavby krystalických látek. Pomocí aplikace rentgen-difrakčních metod lze např. stanovit kvalitativní a kvantitativní fázové složení vzorku, určit velikost krystalků polykrystalických látek, stanovit strukturu krystalické fáze či studovat míru přednostní orientace minerálů v hornině.

*Význam rtg.
difrakčních
metod*

5.1 Interakce rentgenova záření s krystalickou látkou

Krystalické látky se vyznačují charakteristickou vnitřní stavbou, danou pravidelným uspořádáním základních stavebních částic (atomů nebo iontů) v krystalové struktuře. V prvním přiblížení geometrii krystalové struktury lépe přehlédneme, nahradíme-li vrstvy atomů myšleným systémem rovnoběžných rovin, ve kterém bude každá rovina vzdálena od sousední o určitou konstantní vzdálenost, danou průměrem atomů (obr. 17).



Obr. 17. Difrakce rtg. záření na systému rovnoběžných strukturních rovin

Ozáříme-li takovou krystalickou látku rentgenovým zářením, jehož vlnová délka bude srovnatelná s meziorovinnou (mřížkovou) vzdáleností zmíněných strukturních rovin, dojde, jsou-

*Difrakce rtg.
záření*

li splněny určité předpoklady, k difrakci rentgenova záření. Difrakcí rozumíme odraz (ohyb) rentgenova záření. K difrakci dojde pouze v případě splnění tzv. Braggovy difrakční podmínky:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta$$

kde n je celé číslo, λ – vlnová délka rtg. záření, d – mezivrstevná vzdálenost, Θ – úhel, pod nímž dopadají RTG paprsky na strukturální rovinu.

Ze vztahu vyplývá, že k difrakci dojde pouze v případě, když rentgenovo záření dopadá na vzorek pod správným úhlem a zároveň je mezivrstevná vzdálenost rovna celistvému násobku vlnové délky použitého rentgenova záření.

Průvodce studiem

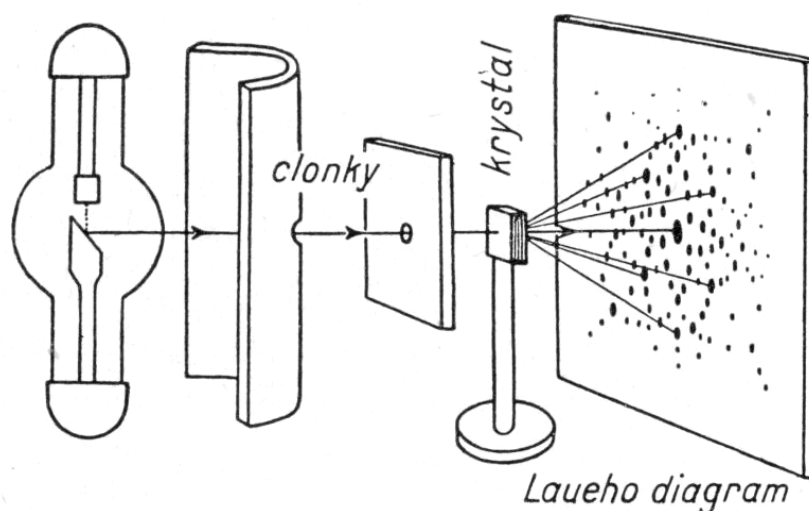
Jinak řečeno, dráhový rozdíl paprsků difraktovaných na dvou sousedních rovinách musí být roven celistvému násobku vlnové délky rentgenova záření.

Záření, které nesplňuje Braggovu podmínku, není difraktováno, a množstvím strukturálních rovin v krystalu je pouze rozptylováno.

5.2 Přístroje, zařízení, vzorky

Obvyklé uspořádání přístroje pro rentgen-difrakční analýzu zahrnuje: zdroj rentgenova záření, monochromátor, vzorek, (sekundární monochromátor), detektor (obr. 18, 19).

*Přístroje pro
rtg. difrakci*



Obr. 18. Uspořádání monokrystalové rentgen-difrakční analýzy

Zdrojem rtg. záření je rentgenová lampa (rentgenka). Je to skleněná trubice se dvěma elektrodami, v níž je udržováno vysoké vakuum (interní tlak jen 10^{-4} Pa). Mezi oběma elektrodami je udržován vysoký rozdíl potenciálů (20-60 kV). Ze žhavené katody vylétují elektrony, vysokým napětím mezi katodou a anodou jsou urychlovány a dopadají na anodu. Po dopadu na anodu se jejich kinetická energie změní z 98-99 % na teplo (anoda musí být intenzivně chlazená, aby se neroztavila), zbytek energie se vyzáří jako rtg. záření. Toto záření je

Rentgenka

charakteristickým emisním spektrem kovu anody. Nejčastěji používaným kovem anody je Co, Cu, Mo, Fe, Ag.

Rentgenovo záření se poté většinou monochromatizuje. Smyslem monochromatizace je získat záření o jen jedné vlnové délce. Používají se buď absorpční filtry (např. Ni-plíšek) nebo (lépe) krystalové monochromátory. Krystalovým monochromátorem je přírodní nebo uměle vypěstovaný monokrystal, který se vystaví polychromatickému rtg. záření. Krystalem difraktované záření je dokonale monochromatické (viz Braggova rovnice). Jako krystalových monochromátorů se používá např. krystalů oxidu hlinitého, akvamarínu, diamantu, fluoritu, hliníku, germania, kalcitu, pentaerythritu, sádrovce, halitu, topazu, křemene, fluoridu lithného nebo bromidu draselného.

Monochromatizace

Rentgenovo záření pak dopadá na studovaný vzorek. Povaha vzorku je různá podle použité metody. Pro **monokrystalové metody** (obr. 18) se používá drobný krystalek zkoumané látky (velikost řádově 0,1 mm), který se orientovaně přilepí na držák. Zpravidla se orientace vzorku volí tak, aby některý vybraný význačný krystalografický směr byl kolmý nebo rovnoběžný k paprsku použitého rtg. záření. Pro **práškovou metodu** (obr. 19) se vzorek upraví do podoby jemného prášku (zrnitost nejlépe v řádu $X \mu\text{m}$ až $X0 \text{ nm}$). Přípravě vzorku pro práškovou metodu je třeba věnovat patřičnou pozornost. Obvykle se vyseparovaný minerál roztírá v achátové třecí misce. Pokud se materiál roztře málo (tj. je příliš hrubozrnný), difrakční linie nejsou spojitě, ale rozpadají se na jednotlivé skvrny. Extrémně jemně roztřený materiál zase nemusí difraktovat rtg. záření (dojde k tzv. amorfizaci vzorku). Při roztírání je třeba uvažovat i možnou změnu modifikace zkoumané látky, k níž může dojít působením tlaku nebo vysoké teploty při roztírání (při ručním tření v třecí misce lze dosáhnout teploty až $300 \text{ }^\circ\text{C}$). Vysoká teplota může způsobit i ztrátu krystalové vody u hydrátů (a následně tedy i změnu jejich struktury). Rozpráškovaný materiál se pak upevní vhodným způsobem do držáku. Prášek se buď napěchuje do nosiče (např. želatinové trubičky), nebo se rozmíchá s disperzním lepidlem a směs se nakápně na umělohmotnou fólii.

Vzorky

Průvodce studiem

Při laboraci je třeba dbát na to, aby v rozpráškovaném vzorku nevznikla přednostní orientace, tj. aby minerální zrna byla ve vzorku orientována statisticky nahodile. Přednostní orientace vzniká často u štěpných minerálů (kalcitu, fylosilikátů, amfibolů, aj.) a způsobuje selektivní ovlivnění intenzit difrakčních linií.

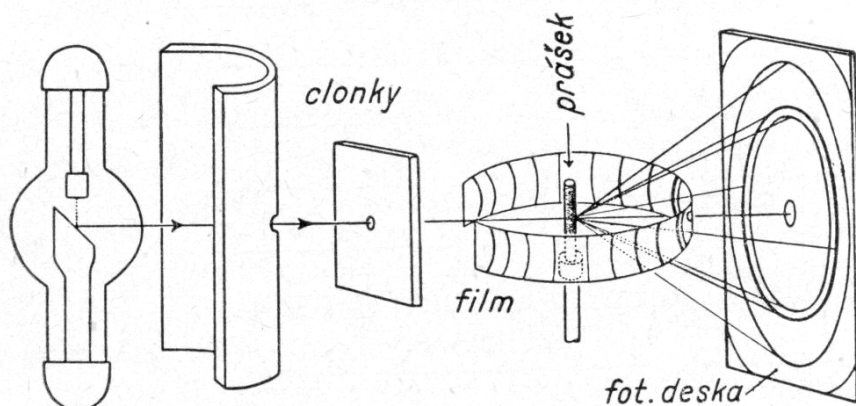
Při studiu horninových textur se používají výbrusy nebo nabroušené úlomky hornin, orientované k významným makroskopicky patrným stavebním znakům (např. řez rovnoběžně nebo kolmo k foliaci apod.).

Po interakci se vzorkem je difraktované rtg. záření někdy podrobováno nové monochromatizaci v sekundárním monochromátoru, většinou však postupuje rovnou do detektoru.

K detekci difraktovaného rentgenova záření se používá buď fotografický film nebo polovodičový detektor. Fotografický film je tvořen světlocitlivou emulzí (jejíž podstatou jsou krystalky AgBr rozptýlené v želatině), nanesenou na umělohmotné podložce. Po dopadu rtg. fotonu dojde k redukci stříbrného iontu na elementární stříbro (vznik latentního obrazu). Chemickým vyvoláváním se proces redukce stříbra na ozářených místech významně prohloubí (vznik viditelného obrazu). Míra zčernání filmu je úměrná intenzitě dopadnuvšího rtg. záření, a měří se mikrofotometrováním. Polovodičové detektory představují moderní způsob detekce rtg. záření. Dopadem rtg. záření na krystal polovodičové látky dojde k vyrazení elektronů z elektronových obalů atomů polovodiče. Vložíme-li takový ozářený polovodič do vnějšího elektrického pole, dojde k pohybu uvolněných elektronů, a na elektrodách se získají

Detektory

registrovatelné napětíové nebo proudové pulzy. Detektor se pomocí automatické mechaniky během analýzy pohybuje po půlkruhové dráze a zaznamenává tak postupně rentgenovo záření difraktované při různých úhlech 2Θ . Měření jsou zpracovávána a vyhodnocována řídicím počítačem.



Obr. 19. Uspořádání práškové rentgen-difrakční analýzy

Podle uspořádání difraktografu rozlišujeme sestavení na odraz a na průchod. Sestavení na odraz (difraktograf v reflexním modu) má detektor umístěný před vzorkem; detekuje se odražené záření. Aparatura na průchod (v transmisním modu) má detektor umístěný za vzorkem a detekuje se záření, které prošlo vzorkem.

5.3 Výstup analýzy

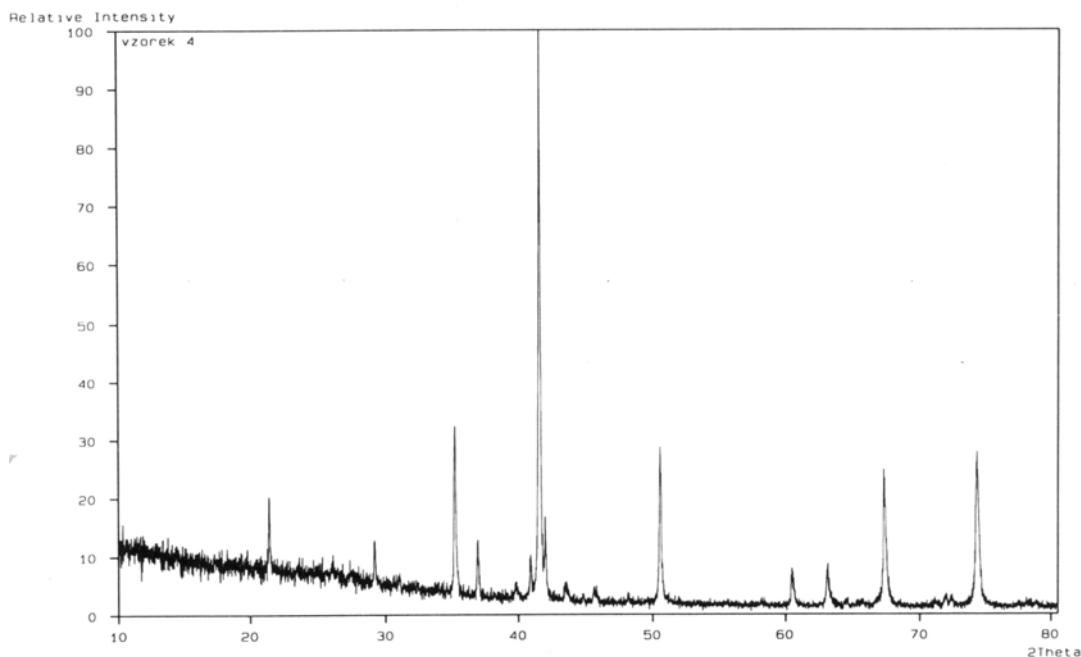
Výsledek rentgenové analýzy vzorku lze vyjádřit tabelárně, nebo v podobě grafu. Tabelární prezentace (tab. 2) zahrnuje obě hlavní charakteristiky každé difrakční linie - polohu a intenzitu. Poloha konkrétní difrakční linie je určena velikostí úhlu 2Θ (nebo z ní vypočítané d-hodnoty). Intenzita linie charakterizuje intenzitu difraktovaného záření. Rozlišujeme absolutní intenzitu a relativní intenzitu. Absolutní intenzita udává počet pulzů, naměřených polovodičovým detektorem. Relativní intenzita pouze vzájemně porovnává intenzity jednotlivých linií. Relativní intenzita nejintenzivnější linie v celém souboru naměřených hodnot se položí rovna 100, a zbývající linie se přepočítají vynásobením stejným faktorem.

*Prezentace
analytických
dat*

Tab. 2. Příklad tabelárního výstupu z práškové rentgen-difrakční analýzy

d	2Θ	I (rel)	I (abs)
4.827906	21.3541	20.9	226
3.550506	29.1836	12.9	140
2.959511	35.1844	34.0	368
2.826357	36.9002	13.0	141
2.563502	40.8438	10.4	112
2.524376	41.5058	100.0	1082
2.499389	41.9402	18.2	196
2.094512	50.5623	29.0	314
1.777405	60.4308	8.2	89
1.710131	63.0740	7.9	86
1.613834	67.3194	25.3	274
1.481274	74.2938	27.3	296

Příklad grafické vizualizace naměřeného záznamu je na obr. 20. Na ose x je velikost úhlu 2Θ , na y ose intenzita. Jednotlivé difrakční linie se zobrazí jako píky.



Obr. 20. Grafický výstup z práškové rentgen-difrakční analýzy (stejná analýza jako v tab. 2)

5.4 Vyhodnocení rtg. difrakčních analýz

Při běžné aplikaci rentgen-difrakční metody je cílem zpravidla určit kvalitativní a/nebo kvantitativní fázové složení vzorku, případně stanovení struktury minerálu (výpočet mřížkových parametrů, stanovení prostorové grupy, stanovení objemu elementární buňky, apod.). Zde se budeme podrobněji zabývat pouze kvalitativní a kvantitativní fázovou analýzou.

*Vyhodnocení
analýz*

5.4.1 Kvalitativní fázová analýza

Cílem kvalitativní fázové analýzy je určení fázového (minerálního) složení zkoumaného vzorku. Rentgenová analýza je v tomto směru univerzální metodou. Stanovení vychází ze zásady, že neexistují dvě různé látky (fáze, minerály), které by měly identický difrakční záznam.

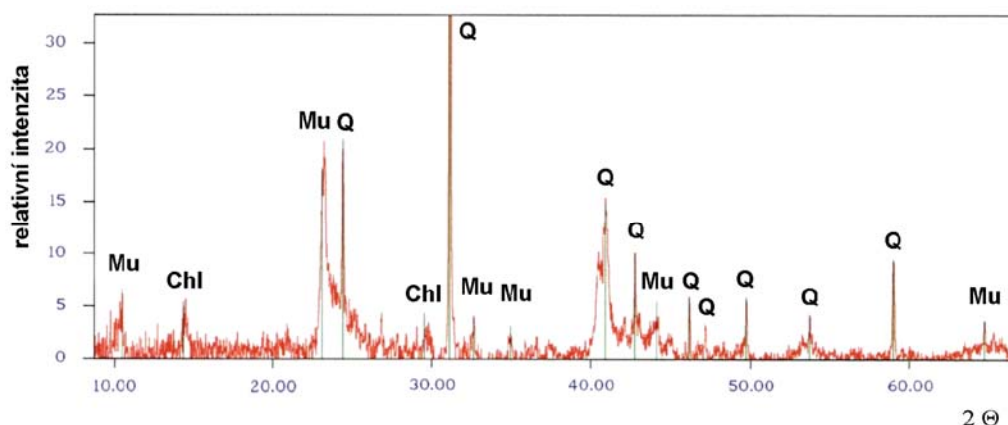
*Kvalitativní
fázová analýza*

Každá krystalická fáze (minerál) se vyznačuje osobitým počtem difrakčních linií, charakterizovaných v difrakčním záznamu konkrétní polohou a intenzitou. Je-li vzorek složen z více fází, bude difrakční záznam směsí superpozicí difrakčních záznamů všech zúčastněných komponent (obr. 21).

Pro účely identifikace fází se používá difrakčních záznamů, získaných práškovou metodou. Z polohy jednotlivých linií se zjistí příslušné d -hodnoty a jejich relativní intenzity. S použitím tabelovaných hodnot d -hodnot a jejich intenzit pro různé minerály je pak možno provést identifikaci zjišťovaného nerostu. K tomu se obvykle používá několik nejintenzivnějších linií práškového diagramu, které se označují jako charakteristické linie. V současné době lze využít pro usnadnění hledání různé počítačové programy, které automaticky porovnávají záznam zkoumaného vzorku s difrakčními záznamy různých minerálů v databázích. Např. databáze JCPDS obsahuje záznamy asi 80.000 krystalických látek, z toho 7.500 minerálů, 20.000 anorganických látek, zbytek tvoří látky organické.

Průvodce studiem

Vyhodnocování rentgenogramů může být v některých případech značně obtížné, zejména tehdy, obsahuje-li vzorek velké množství fází v přibližně srovnatelném kvantitativním zastoupení. Difrakční záznam pak obsahuje velké množství píků se zhruba stejnými intenzitami. Nezřídka se také stává, že se dva (nebo i více) píků, které patří různým fázím, překrývají (koincidují). Konečně, intenzity jednotlivých linií mohou být i významně změněny (sníženy či zvýšeny), pokud se nepodaří připravit vzorek pro difrakční analýzu bez přednostní orientace (viz výše).



Obr. 21. Kvalitativní rentgen-difrakční analýza (ve vzorku je přítomen křemen - Q, muskovit - Mu, a chlorit - Chl)

Rentgenografická kvalitativní analýza je velmi usnadněna, jsou-li k dispozici ještě další údaje o studovaném vzorku (výsledky mikroskopického studia, chemické složení aj.).

5.4.2 Kvantitativní fázová analýza

Kvantitativní fázová analýza zjišťuje kvantitativní zastoupení jednotlivých fází. Hodnocenou veličinou je intenzita určité charakteristické linie, specifické pro stanovovanou fázi. Při interpretaci je třeba zohlednit skutečnost, že intenzita vybrané difrakční linie může být kromě kvantitativního zastoupení minerální fáze ovlivňována i řadou dalších faktorů, jako jsou:

- koincidence
- uspořádání použitého difraktometru
- textura preparátu
- velikost zrn vzorku
- množství a druh dalších složek (včetně amorfních).

Přípravě vzorků pro kvantitativní analýzu je proto třeba věnovat zvýšenou pozornost. Posuny způsobené složením dalších komponent ve vzorku se řeší aplikací vhodných korekčních faktorů a konstant při výpočtech.

Obvykle udávaná chyba stanovení kvantitativního složení pomocí rentgenové fázové analýzy se pohybuje mezi 5-10 % z hodnoty výsledku.

Uvedeme tři základní metody kvantitativní fázové analýzy.

*Kvantitativní
fázová analýza*

5.4.2.1 Metoda vnitřního standardu

Do vzorku, obsahujícího více fází, se přidá známé množství látky, která v něm není přítomna (tzv. vnitřní standard). Například do směsi tvořené kalcitem, křemenem a živcem se přidá 10 hmot. % fluoritu. Směs se dokonale zhomogenizuje a načte se její rtg. difrakční záznam. Výpočet zastoupení jednotlivých složek vychází z porovnání intenzit píků stanovované složky a standardu. Výhoda metody je v tom, že analýza se provádí v jedné operaci, a tedy nevedí např. nerovnoměrnosti v chodu přístroje (kolísání proudu a tedy i intenzity rtg. záření, aj.).

Metoda vnitřního standardu

Průvodce studiem

Jako standard je vhodné zvolit látku, která má malý počet difrakčních linií. Linie standardu se dále nesmí překrývat s liniemi stanovovaných složek (používají se např. fluorit, halit, křemen, syntetický PbS, apod.).

5.4.2.2 Metoda konstantního přídatku

Vzorek se analyzuje dvakrát, poprvé v původním stavu, podruhé se do vzorku přidá známé množství látky, která v něm už je obsažena (např. do směsi tvořené kalcitem, křemenem a živcem se přidá 10 hmot. % křemene). Porovnají se intenzity linií jednotlivých složek v obou záznamech a z difference se vypočítá procentové zastoupení všech složek. Nevýhoda je ve dvojnásobném načítání vzorku, při němž se samozřejmě do výsledku promítají nerovnoměrnosti v chodu přístroje.

Metoda konstantního přídatku

5.4.2.3 Metoda vnějšího standardu

Metoda vnějšího standardu (též bezstandardová metoda) je obzvláště vhodná pro binární směsi. Do studovaného vzorku se nic nepřidává a načte se jeho difrakční záznam. Jako vnější standard slouží intenzita příslušné difrakční linie, změřená na 100%, čisté fázi. Zastoupení složky A se pak vypočte ze vztahu

Metoda vnějšího standardu

$$X_A = I_A \cdot \mu' / I_{A0} \cdot \mu_A$$

kde X_A je zastoupení fáze A, I_A je intenzita difrakční linie fáze A ve směsi, μ' je hmotnostní absorpční koeficient binární směsi, I_{A0} je intenzita difrakční linie čisté 100% fáze A a μ_A je hmotnostní absorpční koeficient čisté fáze A.

5.5 Příklady aplikací rtg. difrakčních metod

1. Identifikace minerálního (fázového) složení

Rentgenografická analýza je vhodnou (a často i jedinou možnou) metodou pro stanovení kvalitativního a kvantitativního složení mineralogických vzorků i různých technických hmot a produktů. Metoda umožňuje odlišit i různé polymorfni modifikace těžké látky, neboť se liší svou strukturou (např. křemen, tridymit, cristobalit, modifikace Al_2SiO_5 , apod.). Nepostradatelná je rentgen-difrakční analýza při studiu směsí velmi jemnozrnných fází, navíc často si blízkých i svým chemickým složením, kde selhávají mikroskopické techniky a na jednotlivé minerální fáze nelze seriózně rozpočítat ani celkovou chemickou analýzu vzorku. Typickými příklady jsou práškovité agregáty supergenních minerálů a četné technické hmoty (popílký, cementy, betony, keramika). Pomocí rtg.-difrakční analýzy lze stanovit i kvantitativní zastoupení amorfní

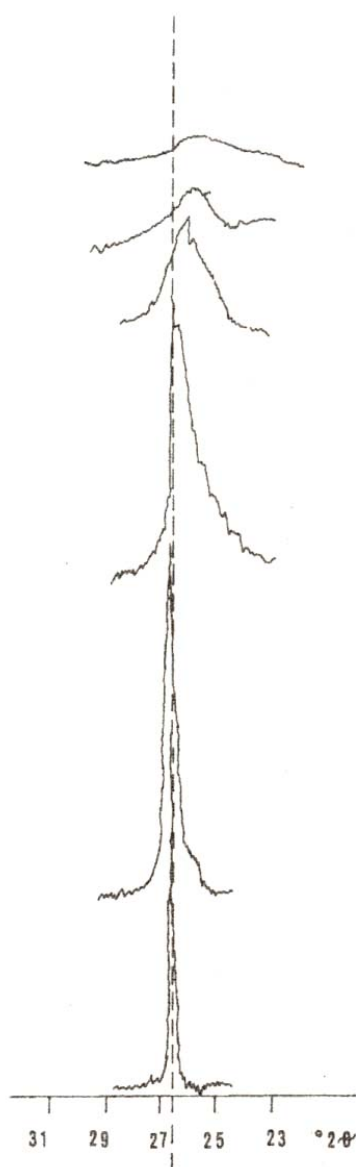
Identifikace fázového složení

složky ve vzorcích (např. sklovité fáze v popílcích, cementech či keramice, nebo opálu v rozsivkové zemině).

2. Stanovení stupně grafitizace organické hmoty

Organická hmota je běžnou minoritní součástí různých typů sedimentárních hornin a z nich vzniklých metamorfítů. Během diagenese, anchimetamorfózy i vyšší metamorfózy prodělává organická hmota vlivem zvýšené teploty změny chemické i strukturní. Obohacuje se uhlíkem, ztrácí těkavé složky (H, O, N). Strukturní změny se projevují v růstu uspořádanosti uhlíkových atomů, od původně amorfní hmoty až po dokonale uspořádanou strukturu grafitu. Čím silnější byla metamorfóza (resp. tepelné ovlivnění), tím je uspořádání struktury lepší. Na difrakčním záznamu se menší uspořádanost projevuje nízkým a difuzním píkem strukturní roviny 002, naopak větší teplotní ovlivnění je indikováno vysokým a úzkým píkem (obr. 22). Studium stupně grafitizace organické hmoty má význam pro stanovení gradientu v intenzitě metamorfózy ve slabě metamorfovaných sedimentárních sekvencích, nebo pro naftovou prospekci (lokalizace zdrojových hornin, v nichž docházelo k tvorbě uhlovodíků).

*Grafitizace
organické
hmoty*



Obr. 22. Změny tvaru píku strukturní roviny 002 grafitu v závislosti na intenzitě metamorfózy (intenzita metamorfózy roste směrem shora dolů)

3. Stanovení hustoty minerálů

Rentgenografické stanovení hustoty minerálu poskytuje přesnější hodnoty v porovnání s klasickými metodami, kde je naměřená hodnota ovlivněna např. přítomností pórů, fluidních inkluzí nebo drobných uzavřenin cizích minerálů. Hustota ρ se vypočte ze vztahu

$$\rho = (A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n) / N_A \cdot V$$

kde V je objem elementární buňky tvořené n atomy, z nichž každý má atomovou relativní hmotnost A_i a N_A je Avogadrova konstanta ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

*Stanovení
hustoty*

4. Měření tloušťky povlaků na materiálech

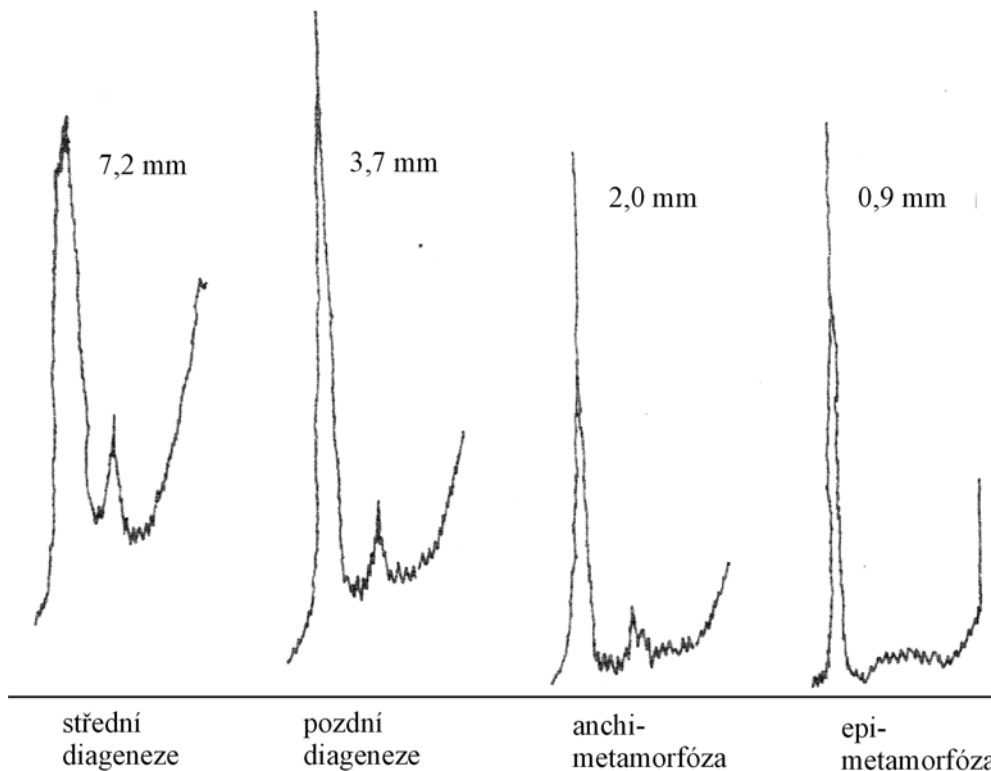
Rentgenografická metoda je vhodná pro měření povlaků o mocnosti řádově v jednotkách μm , které jsou situovány na krystalických (neamorfních) materiálech. Sleduje se zeslabení intenzit difrakčních linií podložky. Čím je zeslabení intenzit linií podložky větší, tím tlustší je povlak. Měření vyžaduje předběžnou kalibraci.

*Měření
tloušťky
povlaků*

5. Stanovení krystalinity illitu

Illit patří mezi jílové minerály. Uspořádanost struktury illitu se zvyšuje s rostoucí teplotou vzniku tohoto minerálu (smíšená struktura \rightarrow illit \rightarrow světlá slída (muskovit)). Na difrakčním záznamu se stupeň uspořádanosti projeví tvarem a výškou píku difrakční linie 001 ($d = 1,00 \text{ nm}$). Nízkoteplotní málo uspořádané illity mají nízký a difuzní pík, výšeteplotní a více uspořádané vyšší a úzký pík (obr. 23). Studium uspořádanosti struktury illitu se využívá při hodnocení termálního vývoje oblastí, budovaných klastickými sedimentárními horninami, které byly postiženy metamorfózou, jejíž intenzita odpovídá maximálně epizóně ($\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$).

*Krystalinita
illitu*



Obr. 23. Změny tvaru píku 1,0 nm illitu v závislosti na intenzitě metamorfózy. Čísla udávají šířku difrakčního píku.

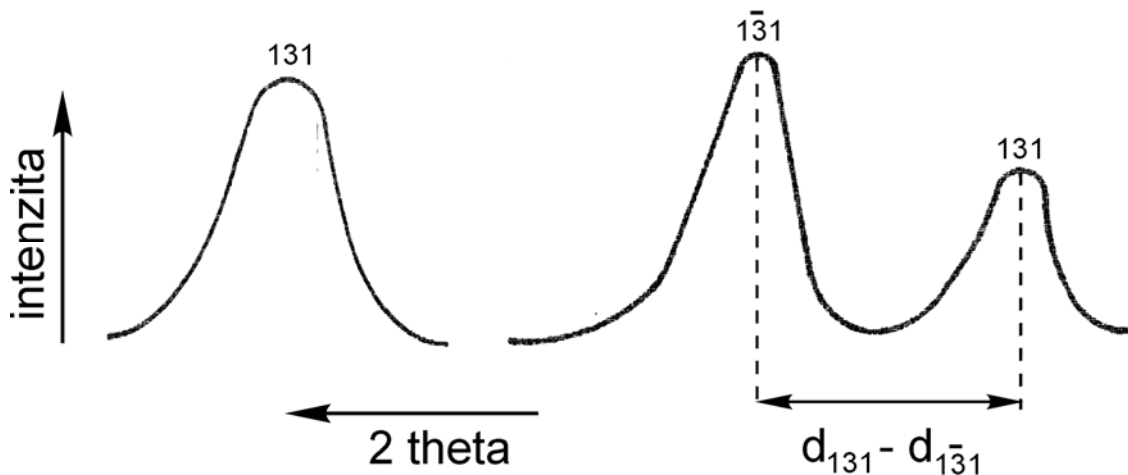
6. Stanovení triklinity K-živců

Draselné živce tvoří plynulou řadu symetrie mezi sanidinem (monoklinický, $\alpha = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$), a mikroklinem (triklinický, $\alpha = 90^\circ 39'$, $\gamma = 87^\circ 47'$). Vysokoteplotní sanidin má neuspořádanou strukturu, nízkoteplotní mikroklin má uspořádanou strukturu. Na difrakčním záznamu se rozdíl ve strukturním uspořádání projeví rozdělením difrakční linie 131 na dvě (dublet 131 a $1\bar{3}1$). Maximální rozdělení má mikroklin. Měří se rozdíl ve vzdálenostech středů píků zmíněného dubletu (obr. 24), přičemž triklinita Δ se vypočte ze vztahu

$$\Delta = 125 \cdot (d_{131} - d_{1\bar{3}1})$$

Takto vypočtené hodnoty triklinity mohou nabývat hodnot od 0 (sanidin) do 1 (mikroklin).

*Triklinita
K-živců*



Obr. 24. Pík 131 sanidinu (vlevo) a rozdělení tohoto píku v dublet 131 a $1\bar{3}1$ u mikroklinu (vpravo)

7. Měření velikosti drobných krystalků

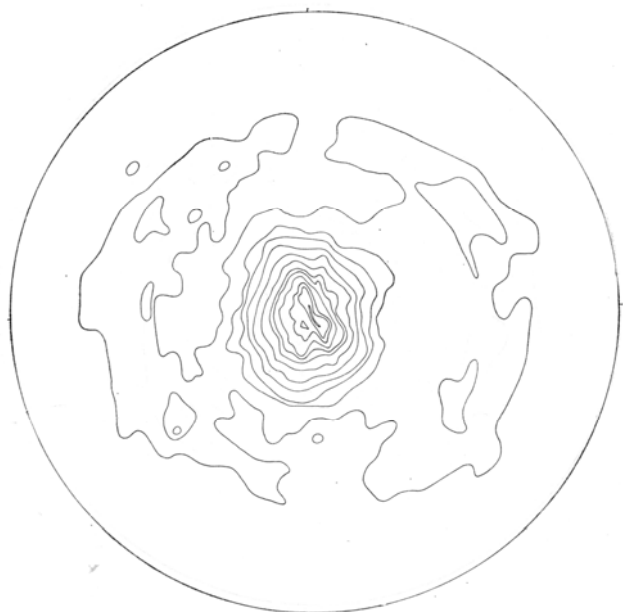
Metoda je založena na empirickém poznatku, že při aplikaci práškové rtg. analýzy (s detekcí na klasický fotografický film) dá vzorek ostrou difrakční linii jen v případě, že má vhodnou velikost zrn (cca $1 \mu\text{m} - 20 \text{ nm}$). Má-li vzorek zrnitost hrubší než $1 \mu\text{m}$, difrakční linie přestává být spojitou a rozpadá se do jednotlivých difrakčních skvrn. „Skvrnitost“ linie je přitom přímo úměrná velikosti zrn ve vzorku. Naopak pokud je vzorek tvořen zrny menšími než cca. 20 nm , linie přestává být ostrou, a stává se širokou a „rozmazanější“ (difuzní). Čím je linie širší, tím menší je velikost zrn ve vzorku). Pro danou konfiguraci přístroje je nutno nejprve zanalyzovat sadu kalibračních vzorků se známou zrnitostí.

*Měření
velikosti
krystalků*

8. Studium přednostní orientace minerálů (textur)

Texturou rozumíme existenci nějakého přednostního uspořádání minerálů v hornině. Příčiny vzniku textur mohou být různé, nejčastěji jde o vliv anizotropie působícího tlaku (u metamorfovaných hornin), nebo existence gradientu teploty (při chladnutí magmatických hornin). Studuje se např. orientace zrn křemene, kalcitu, chloritu nebo slíd. Protože se nesetkáváme s takovou ideální texturou, v níž by byly všechny krystaly orientovány zcela shodně, nestačí udát jen jeden krystalografický směr nebo rovinu. Je třeba uvést statistické rozložení preferovaných směrů či rovin v textuře. Proto výstupem rentgenografického stanovení je obvykle obraz rozložení pólů vybrané krystalové nebo strukturní roviny určitého minerálu ve stereografické projekci. Může jít např. o z osy křemene, strukturní rovinu 001 u slíd, apod.). Přehledněji je možno měření zpracovat do podoby konturových diagramů, v nichž kontury sledují izolinie hustoty měření (obr. 25).

Studium textur



Obr. 25. Konturový diagram pólů strukturní roviny 004 chloritu z chloritické břidlice. Řez paralelní s foliací horniny.

Shrnutí

Rentgenografické metody jsou založeny na difrakci rentgenova záření při jeho interakci s krystalickou látkou. Slouží zejména ke zjištění kvalitativního a kvantitativního fázového složení. Kvalitativní fázové složení vzorku je určeno polohou difrakčních píků (úhlem 2Θ), respektive z ní vypočítanou d-hodnotou. Kvantitativní složení lze zjistit z intenzity vhodné difrakční linie; používá se metoda vnitřního standardu, metoda konstantního přídatku nebo metoda vnějšího standardu. Rtg. difrakční metody lze využít i v mnoha dalších oblastech geologických věd i technické praxe.

Pojmy k zapamatování

Rentgenová difrakce, Braggova rovnice, monokrystalová metoda, prášková metoda, kvalitativní fázová analýza, kvantitativní fázová analýza, metoda vnitřního standardu, metoda konstantního přídatku, metoda vnějšího standardu.

Kontrolní otázky

18. Co je to rentgenová difrakce?
19. Jaký je princip práškové metody?
20. Popište princip monokrystalové metody.
21. Jak se postupuje při rentgen-difrakční kvalitativní fázové analýze?
22. Charakterizujte jednotlivé metody kvantitativní rtg. difrakční fázové analýzy.
23. Uveďte příklady praktického využití rentgen-difrakčních metod v geologii.

6 Elektronová mikroskopie a mikroanalýza

Studijní cíle: Po prostudování kapitoly získá čtenář základní představu o elektronové mikroskopii, metodách elektronové mikroanalýzy a možnostech jejich využití v geologických vědách.

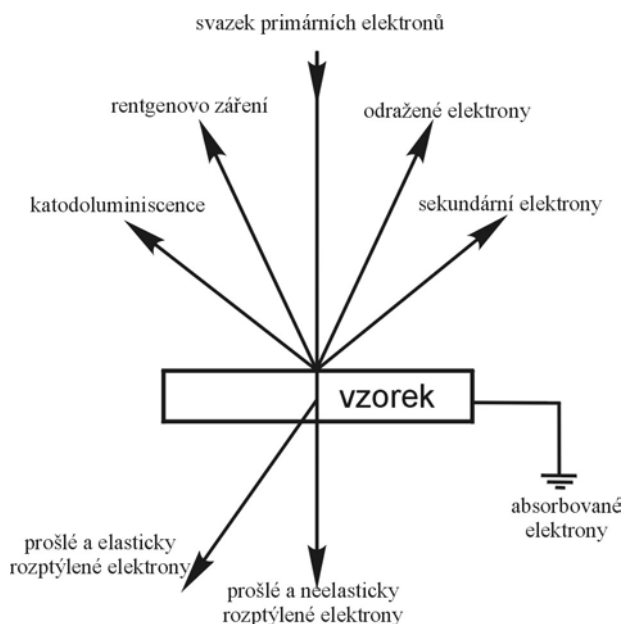
Klíčová slova: Transmisní elektronová mikroskopie, skenovací elektronová mikroskopie, energiově disperzní mikroanalýza, vlnově disperzní analýza.

Potřebný čas: 1 hodina 10 minut

6.1 Interakce elektronů s hmotou

Po dopadu proudu rychlých elektronů na povrch zkoumaného vzorku dochází k řadě fyzikálních jevů, které jsou zdrojem informací o analyzované látce (obr. 26). Primární elektrony, urychlené na rychlost srovnatelnou s rychlostí světla, narážejí na atomy zkoumaného vzorku a dochází k jejich rozptylu.

Interakce elektronů s hmotou



Obr. 26. Interakce primárního svazku rychlých elektronů s pevnou látkou

Odražené elektrony se pružně odrazí od atomů vzorku bez ztráty své rychlosti. Energie odražených elektronů se pohybuje kolem 50 eV.

Odražené elektrony

Pokud elektron předá atomu část své energie a dále se pohybuje s nižší kinetickou energií (dojde k nepružnému rozptylu), dochází k ionizaci atomu vzorku a k uvolňování **sekundárních elektronů**. Energie sekundárních elektronů je nižší, řádově v desítkách až jednotkách eV. Sekundární elektrony se uvolňují jen z velmi tenké povrchové vrstvy vzorku.

Sekundární elektrony

Část primárních elektronů se vzorkem pohltí (**absorbované elektrony**). Množství absorbovaných elektronů závisí na velikosti proudu vzorkem a také na jeho chemickém složení (čím větší je protonové číslo atomů ve vzorku, tím více elektronů se absorbuje)

Absorbované elektrony

Je-li vzorek dostatečně tenký, část elektronů jím projde (**prošlé elektrony**), přičemž může nebo nemusí dojít k elastickému rozptylu primárního svazku, tj. k vychýlení letících elektronů z jejich původního směru.

Prošlé elektrony

Dalším jevem, ke kterému dochází v místě dopadu primárního svazku elektronů, je vznik **rentgenova záření** o vlnové délce 0,01 až 10 pm. Energie fotonů rtg. záření je 0,1-100 keV. Rentgenové spektrum, emitované vzorkem, je tvořeno sérií spektrálních čar, jejichž poloha (vlnová délka) je charakteristická vždy pro určitý prvek (tzv. charakteristické záření). Kromě toho je vždy přítomna i spojitá složka, která tvoří pozadí (šum). Rtg. záření je produkováno z povrchové vrstvy vzorku o síle max. prvních jednotek mikrometrů.

Emise rtg. záření

V některých případech se může energie vyzářit i ve formě infračerveného, ultrafialového nebo viditelného záření. Hovoříme o tzv. **katodoluminiscenci** (resp. katodové luminiscenci).

Emise CL záření

Průvodce studiem

Katodoluminiscence je mnohdy vlastností samotného nerostu (např. u scheelitu), v jiných případech je podmíněna přítomností cizích příměsí ve struktuře minerálu (např. Mn v kalcitu). Naproti tomu existují jiné látky, které mohou luminiscenci naopak zabránit (tzv. luminiscenční jedy, např. Fe v kalcitu).

6.2 Elektronová mikroskopie

Rotačně symetrické elektrické pole a magnetické pole mohou vytvořit geometricky věrný obraz zobrazovaného předmětu. V elektronové optice se takováto pole označují jako čočky. Podobně jako u skleněných čoček, můžeme i u elektronových čoček určit jejich ohniskovou vzdálenost a polohu hlavních rovin. U elektronových mikroskopů se v současné době používá pouze magnetických čoček, tvořených magnetickým polem.

Elektronová mikroskopie

Uvedeme dvě základní metody mikroskopického zkoumání pevných objektů pomocí elektronového paprsku, a sice transmisní a skenovací elektronovou mikroskopii.

6.2.1 Transmisní elektronová mikroskopie

Zkratka metody je TEM. Princip funkce transmisního elektronového mikroskopu je následující. Zdrojem proudu (svazku) primárních elektronů je elektronové dělo (tryska), jehož základním stavebním prvkem jsou dvě elektrody. Žhavená katoda (obvykle je tvořena wolframovým drátem) má vysoký záporný potenciál (napětí 40-100 kV). Anoda je uzemněna. Z katody vylétují elektrony a vysokým napětím mezi katodou a anodou jsou urychleny až na rychlost srovnatelnou s rychlostí světla. Prostorem tubusu mikroskopu (až ke vzorku) elektrony postupují již jen setrvačností. Celý pracovní prostor elektronového mikroskopu je vyvakuován ($10^{-3} - 10^{-5}$ Pa). Pomocí elektromagnetických čoček se svazek elektronů zaostří na rovinu preparátu (vzorku). Nezbytnou podmínkou získání obrazu u transmisní elektronové mikroskopie je, aby elektrony prošly vzorkem.

Transmisní elektronová mikroskopie

Průvodce studiem

Aby elektrony prošly, musí být vzorek velmi tenký. Obvyklá tloušťka preparátů pro transmisní elektronovou mikroskopii je řádově pod 100 nm.

Prošlé elektrony jsou zpracovány elektromagnetickou optikou, která zvětší obraz. Elektrony pak dopadají na luminiscenční stínítko (tvořené obvykle směsí ZnS a CdS), čímž se vytvoří viditelný obraz (směs obou sulfidů po dopadu elektronů světélkuje). Odklopením stínítka lze výsledný obraz exponovat na fotografický film.

Obraz vzniká na základě rozdílné "propustnosti" elektronů materiálu s různým chemickým složením. Minerální zrna s větším středním atomovým číslem (tj. zrna složená z prvků s vyšším atomovým číslem) pohlcují elektrony více než zrna s nižším středním atomovým číslem (tj. tvořená prvky s menším Z). Minerály tvořené "těžšími" prvky proto budou na stínítku transmisního mikroskopu tmavší než fáze tvořené "lehkými" prvky.

Vznik obrazu

Rozlišovací schopnost transmisních mikroskopů je až 0,1 nm, což je řádově vzdálenost atomů v krystalové mřížce. Platí, že čím vyšší urychlovací napětí použijeme, tím vyšší rozlišení získáme.

Speciální pozornost je třeba věnovat přípravě vzorků pro TEM. Tloušťka preparátu se obvykle pohybuje mezi 5-300 nm. Používají se práškové preparáty nanesené na speciální folie, nebo se materiál řeže na ultramikrotomu na ultratenké řezy (studuje-li se stavba hornin, póry, orientace částic v hornině...). Jindy se zhotovují otisky (repliky) vzorku pro pozorování morfologie. Studovaný vzorek se natře roztokem např. kolodia, nechá se zaschnout a pak se mechanicky oddělí od vzorku pomocí lepicí pásky. Vzorky pro TEM musí být vodivé a uzemněné. Vodivosti vzorků se dosahuje tím, že se pokovují napařením tenkého vodivého povlaku (C, Au) ve vakuu.

Vzorky pro TEM

6.2.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Zkratka metody je SEM. Ke zobrazení předmětu metodou skenovací elektronové mikroskopie lze využít sekundární elektrony (metoda SEI, z anglického *Secondary Electron Imaging*), odražené elektrony (metoda BEI, z anglického *Back Scattered Electron Imaging*; někdy označovaná též BSE), nebo katodoluminiscenční (CL) záření.

Skenovací elektronová mikroskopie

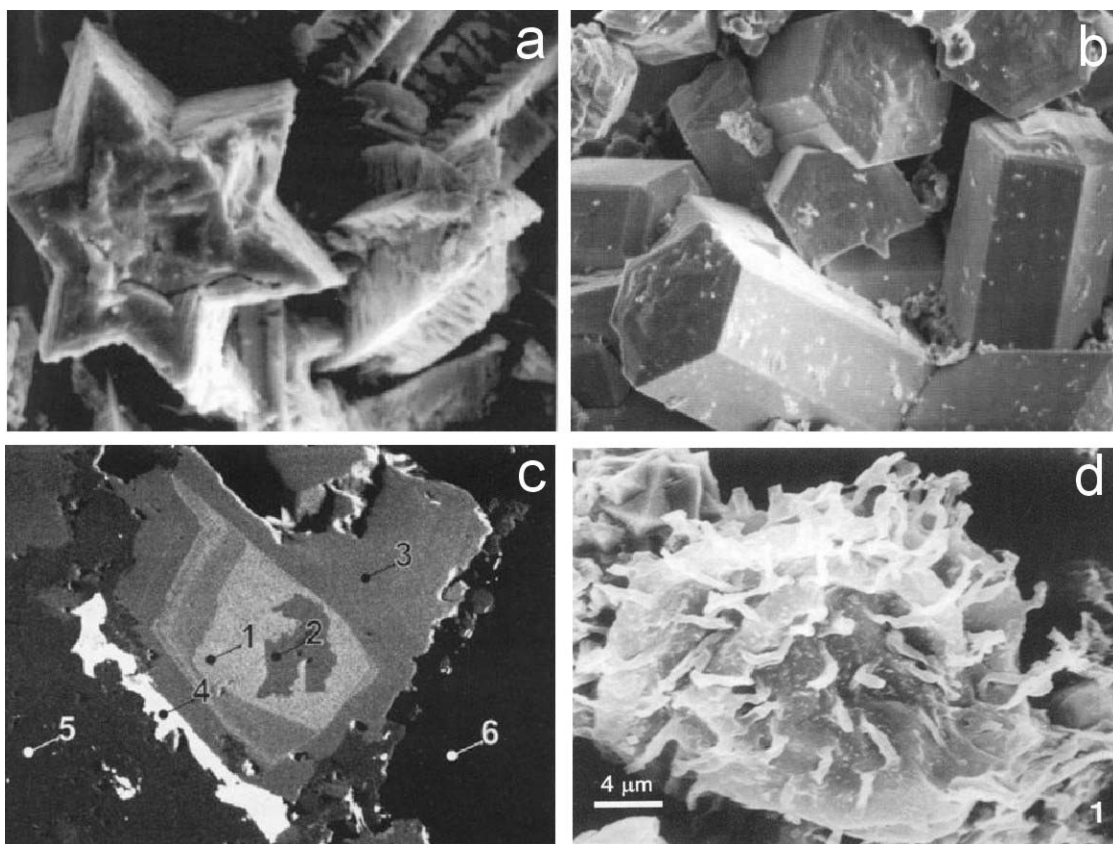
Zdrojem elektronů je opět zhavená katoda (W drát nebo tyčinka z hexaboridu lanthanu LaB₆). Svazek elektronů je usměrněn elektronovou optikou. Těsně nad vzorkem je deflekcí cívkou, která vychyluje svazek tak, že přejíždí po řádcích celou plochu vzorku. Odražené či sekundární elektrony jsou v detektoru převáděny na optický signál na obrazovce. Pracovní prostor skenovacího mikroskopu je podobně jako u metody TEM vyvakuován (tlak pod 10⁻⁶ Pa) a vzorky vodivě pokoveny.

Obraz vzniká na základě různé emise sekundárních (resp. odražených) elektronů v závislosti na chemickém složení jednotlivých fází ve vzorku (obr. 27). Materiály s vyšším středním atomovým číslem odrážejí elektrony více než látky s nižším atomovým číslem. Proto se na stínítku jeví prvně jmenované fáze jako světlejší. Je tak možno snadno odlišit od sebe jednotlivé minerály, vyhledat rudní minerály v hornině, najít akcesorie, sledovat zonální stavbu krystalů.

Vznik obrazu

Metoda BEI má menší rozlišovací schopnost než metoda SEI (odražené elektrony jsou vybuzovány z větší hloubky vzorku než sekundární elektrony). Rozlišovací schopnost skenovacích elektronových mikroskopů je kolem 2-10 nm, dosažitelné zvětšení až 200 000x.

Protože elektrony u této metody nemusejí projít vzorkem, je možno ke studiu použít i tlustší preparáty, jako jsou běžné leštěné výbrusy a nábrusy, pro studium morfologie i zcela neupravené vzorky. Vzorky musí být rovněž vodivě pokovené a uzemněné.



Obr. 27. Příklady snímků z elektronového mikroskopu. a, b - morfologie minerálů ve zpětně odražených elektronech; c - různá odraznost fází s rozdílným chemickým složením (1 - Bi-tennantit, 2 - tennantit, 3 - Zn-tennantit, 4 - galenit, 5 - chalkopyrit, 6 - dolomit); d - mikrofosílie *Skiagia aff. compressa*.

6.3 Elektronová mikroanalýza

Elektron primárního svazku po dopadu na vzorek vyrazí elektron z některé z vnitřních hladin atomu vzorku. Vzniklá elektronová vakance se zaplní přeskokem elektronu z vyšší energetické hladiny. Rozdíl energií se vyzáří v podobě rtg. kvanta, jehož energie odpovídá rozdílu energií obou energetických hladin. Tato energie je dána druhem atomu, a proto ji lze použít k identifikaci prvku, z něhož byla uvolněna.

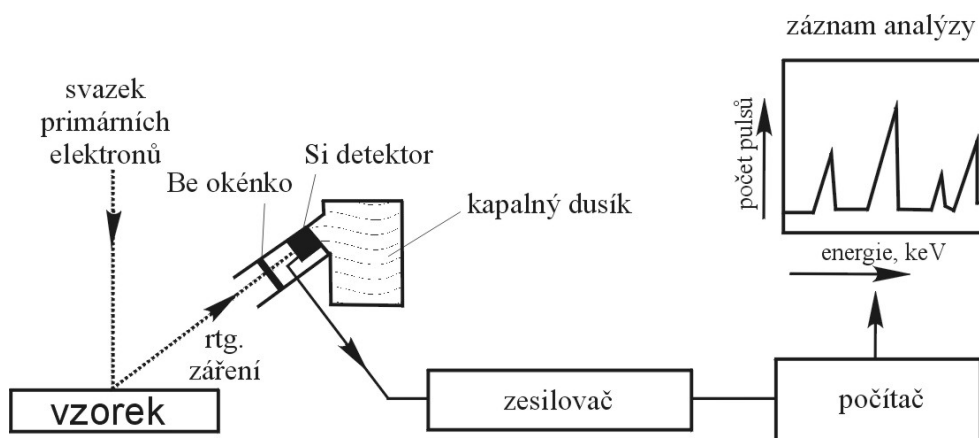
Uvedený jev využívá konstrukce elektronové mikrosondy pro stanovení chemického složení vzorku. Elektronová mikrosonda představuje v podstatě výkonnou kombinaci elektronového mikroskopu a spektrometrů rentgenova záření. Součástí přístroje je i řídicí počítač pro vyhodnocování naměřených dat, mechanika pro horizontální posun vzorku, a často i optický polarizační mikroskop pro vyhledání vybraného místa pro analýzu.

Detekce emitovaného rtg. záření může být založena na jeho energii nebo vlnové délce. Podle toho se rozlišuje energiově disperzní analýza a vlnově disperzní analýza.

*Elektronová
mikroanalýza*

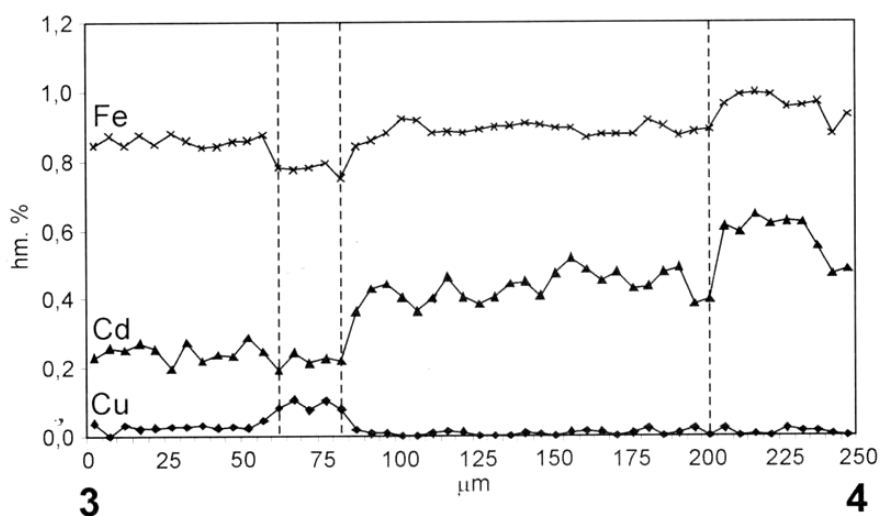
6.3.1 Energiově disperzní mikroanalýza

Zkratka metody je EDX. Zkoumaný vzorek musí být upraven do podoby rovinného, naleštěného výbrusu či nábrusu, postaveného kolmo na dopadající svazek primárních elektronů (obr. 28). Primárním svazkem vybuze rtg. záření snímá a vyhodnocuje polovodičový spektrometr. Jeho základem je monokrystal křemíku, dopovaný stopovým množstvím Li v mřížce (aby nedošlo k difuzi Li, je křemíkový krystal udržován trvale při teplotě varu kapalného dusíku $\sim -196\text{ }^{\circ}\text{C}$). Energií rtg. kvant mění Si-krystal na elektrický náboj, který je zesilován a registrován v řídicím počítači. Získané spektrum se pak vyhodnotí a přepočítá na obsahy jednotlivých prvků. Všechny prvky se měří v jedné operaci (z jednoho záznamu). Analýza je proto velmi rychlá (cca 1-2 minuty).



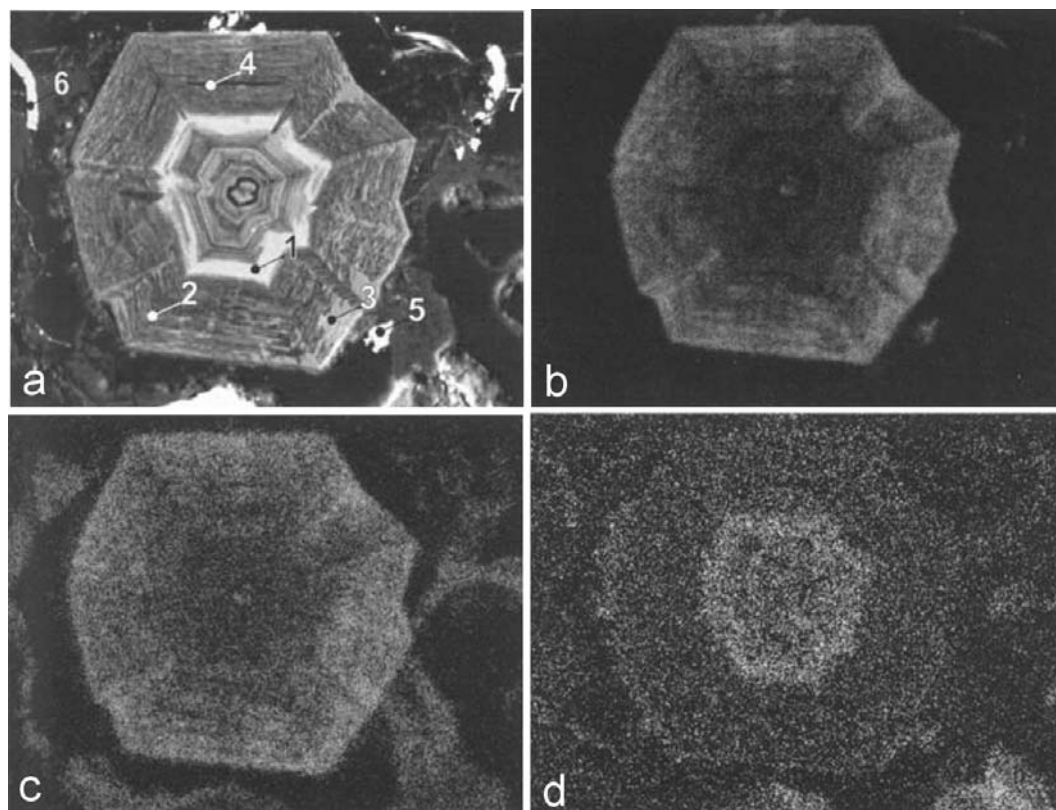
Obr. 28. Blokové schéma energiově disperzního mikroanalýzátoru

Metodou EDX většinou nelze analyzovat prvky o protonovém čísle menším než 11 (Na); nejlepší přístroje zvládnou analýzu již od atomového čísla 5 (B). Mez stanovitelnosti se liší pro různé prvky, většinou se pohybuje kolem 0,1-0,5 hmot. %. Metoda je tedy vhodná jen pro stanovení makrokomponent, nikoli stopových obsahů.



Obr. 29. Příklad výstupu lineární analýzy (liniový sken podél linie 3-4)

Podle zvoleného režimu činnosti přístroje lze rozlišit tři typy analýz. Při **bodové analýze** se analyzuje doména vzorku odpovídající svou velikostí průměru primárního svazku elektronů (cca 0,5-2 μm). Výstupem bodové analýzy je tabulka uvádějící obsahy jednotlivých prvků v procentech. Při **lineární analýze** (tzv. liniový sken) se sleduje změna koncentrace vybraného prvku na určité zvolené linii. Výstupem takové analýzy je graf, na němž je na ose x vynesena vzdálenost na profilové linii, a na ose y obsah prvku (obr. 29). **Plošná analýza** (mapping, area analysis) sleduje distribuci vybraného prvku v celé ploše preparátu. Výstupem takové analýzy je mapa rozložení prvku v ploše, kdy se přítomnost prvku projevuje jako svítící body (místa), zatímco místa, které sledovaný prvek neobsahují, jsou tmavá (obr. 30).



Obr. 30. Příklad výstupu plošné analýzy. a - obraz ve zpětně odražených elektronech (1 - rammelsbergit, 2 - markazit, 3 - sfalerit, 4 - křemen, 5 - bismut, 6 - uraninit, 7 - matildit); b - distribuce síry; c - distribuce železa; d - distribuce niklu

6.3.2 Vlnově disperzní mikroanalýza

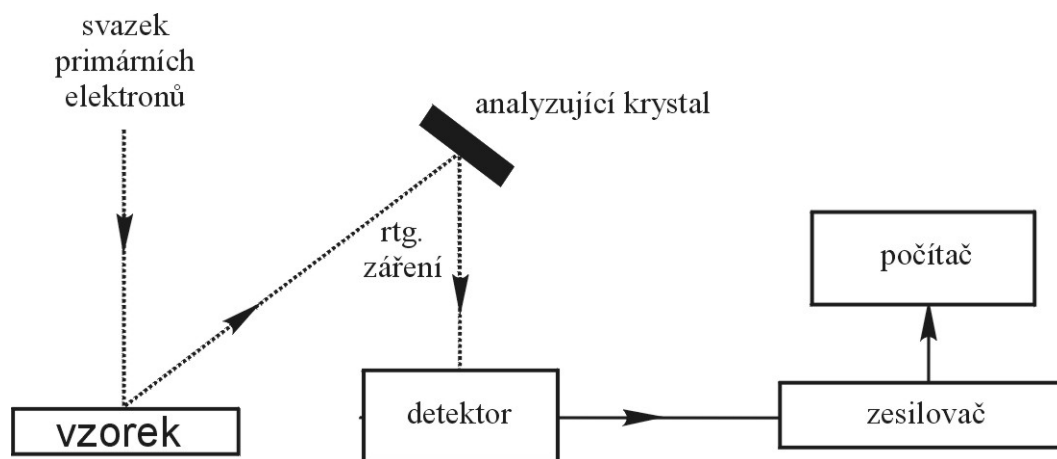
Zkratka metody je WDX. Vzorek je opět leštěný výbrus nebo nábrus, postavený kolmo na dopadající primární svazek (obr. 31). K detekci vybuzeného rtg. záření se používá vlnově disperzní spektrometr. Jeho podstatou je analyzující krystal, který je vhodně natočen vůči dopadajícímu rtg. záření. Analyzující krystal difraktuje rtg. záření do detektoru, v němž se mění záření na elektrické impulsy. Difraktuje se jen záření s takovou vlnovou délkou, která odpovídá aktuální pozici (natočení) krystalu (viz Braggova rovnice, str. 41). Toto difraktované záření odpovídá konkrétní spektrální linii konkrétního prvku. Záření, které nevyhovuje Braggově rovnici, není difraktováno, a tudíž nepostupuje dále do detektoru. Aby bylo možno analyzovat jiné vlnové délky (a tedy stanovovat i jiné prvky), je třeba změnit polohu analyzujícího krystalu pootočením nebo použít jiný analyzující krystal s jinou d-hodnotou. Z toho vyplývá časová náročnost stanovení (každý prvek je potřeba analyzovat zvlášť), při velkém počtu stanovovaných komponent se analýza může protáhnout až na několik desítek minut či několik

*Vlnově
disperzní
mikroanalýza*

hodin. Často je však součástí mikrosondy více detektorů (3-5), což umožňuje měřit zároveň stejný počet prvků.

Metoda WDX umožňuje analyzovat prvky od protonového čísla 5 (B) do 92 (U) (záleží na kombinaci analyzujících krystalů, které aktuálně jsou k dispozici). Mez stanovitelnosti je výrazně nižší než u metody EDX, a může dosáhnout až řádově stovek ppm. Lze tedy stanovit jak makrokomponenty, tak stopové prvky.

Stejně jako u metody EDX, i u vlnově disperzní mikroanalýzy je možná bodová, lineární i plošná analýza.



Obr. 31. Blokové schéma vlnově disperzní mikroanalýzy

6.3.3 Možnosti a limity využití elektronové mikrosondy

Možnosti využití metod elektronové mikroanalýzy jsou velmi široké. Výhody obou uvedených metod jsou zřejmé z předešlého textu. Jde o nedestruktivní metody stanovení chemického složení, tj. vzorek zůstává i po analýze zachován. Analyzuje se velmi malá oblast vzorku v pevném stavu (*in situ*), proto je možno studovat složení i velmi drobných zrn a inkluzí. Pomocí metody EDX lze rychle určit kvalitativní a přibližné kvantitativní složení vzorku, pomocí metody WDX se s vysokou přesností stanoví obsah většiny prvků včetně stopových. Dále je možno zobrazit rozložení jednotlivých prvků v ploše vzorku nebo změnu koncentrace prvků ve vybrané linii. Měření jsou poměrně rychlá i finančně dostupná.

Výhody a nevýhody elektronové mikroanalýzy

Naopak k nevýhodám patří velmi vysoká pořizovací cena elektronového mikroanalyzátoru, nutnost dokonalé přípravy preparátů (hlavně leštění) a ztížená analýza lehkých prvků (${}^3\text{B}$ až ${}_{10}\text{Ne}$). Některé prvky (například alkalické kovy) v intenzivním proudu primárních elektronů těkají, proto je jejich analýza méně přesná. Elektronová mikroanalýza umožňuje pouze prvkovou analýzu, nikoliv chemickou analýzu v obvyklém slova smyslu (sloučeniny je nutno dopočítávat z naměřených obsahů prvků, tj. nelze rozlišit např. oxidační stav železa, manganu aj. prvků). Není možno stanovit některé důležité komponenty (např. vodu, skupiny OH). Metoda neumožňuje identifikaci polymorfních modifikací téže sloučeniny. I přes tato omezení představují dnes metody elektronové mikroanalýzy vzhledem k výše jmenovaným výhodám určitě nejpoužívanější způsob chemické analýzy materiálů v mineralogii, petrologii a geologických vědách vůbec

Shrnutí

Elektronová mikroskopie a mikroanalýza patří k velmi významným metodám studia geologických vzorků. Elektronová mikroskopie využívá schopnosti magnetického pole usměrnit proud rychlých elektronů tak, aby po jejich dopadu na stínítko vznikl mnohonásobně zvětšený, geometricky věrný obraz pozorovaného objektu. Transmisní elektronová mikroskopie využívá pro vytvoření obrazu elektrony, které prošly vzorkem, skenovací elektronová mikroskopie zase od vzorku odražených elektronů nebo ze vzorku vyražených sekundárních elektronů. Elektronová mikroanalýza využívá emise rentgenova záření, které vzniká po dopadu proudu rychlých elektronů na pevný materiál, k identifikaci chemického složení tohoto materiálu. Detekce rentgenova záření může být u této metody založena na energii rtg. kvant (energiově disperzní analýza) nebo na vlnové délce rtg. záření (vlnově disperzní mikroanalýza).

Pojmy k zapamatování

Primární elektrony, odražené elektrony, sekundární elektrony, katodoluminiscenční záření, transmisní elektronová mikroskopie, skenovací elektronová mikroskopie, elektronová mikrosonda, vlnově disperzní mikroanalýza, energiově disperzní mikroanalýza, bodová analýza, liniová analýza, plošná analýza.

Kontrolní otázky

24. *K jakým jevům dochází při interakci proudu elektronů s pevnou látkou?*
25. *Jak vzniká obraz a fázový kontrast u transmisního elektronového mikroskopu?*
26. *Jak vzniká obraz a fázový kontrast u skenovacího elektronového mikroskopu?*
27. *Charakterizujte energiově disperzní mikroanalýzu.*
28. *Popište princip funkce vlnově disperzní mikroanalýzy.*

7 Seznam další doporučené studijní literatury

- Beran P. a kol. (1966): Analytická příručka. – SNTL Praha.
- Borovec Z. (1985): Elektronová mikroskopie a elektronová difrakce. – Skriptum PřF UK Praha.
- Borovec Z. (1992): Metody laboratorního výzkumu hornin a minerálů. – Skriptum PřF UK Praha.
- Čůta F., Popl M. (1986): Instrumentální analýza. – SNTL Praha.
- Hillebrand W. F., Lundell G. E., Bright H. A., Hoffman J. I. (1958): Vybrané metody anorganické analýsy. – SNTL Praha.
- Hradský J. (1986): Základy úpravnictví a technologie nerostných surovin. – SPN Praha.
- Jarkovský J. (1960): Analýza silikátových hornin. – Slov. vydav. tech. liter. Bratislava.
- Mikulčák J. a kol. (1988): Matematické, fyzikální a chemické tabulky. – SPN Praha.
- Selected Powder Diffraction Data for Minerals, Data Book . – Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swathmore, 1974.
- Rost R. (1956): Těžké minerály. – NČSAV Praha.
- Slavík F., Novák J., Kokta J. (1974): Mineralogie. – Academia Praha.
- Tomíček O. (1958): Kvantitativní analýsa. – Stát. zdrav. nakl. Praha.
- Vacík J. a kol. (1990): Přehled středoškolské chemie. – SPN Praha.

8 Rejstřík

- AAS, 35
- acidimetrie, 22
- alkalimetrie, 22
- amorfizace, 42
- analýza
 - bodová, 56
 - destruktivní, 17
 - fázová kvalitativní, 44
 - fázová kvantitativní, 45
 - chemická, 17
 - klasická chemická, 19
 - kompletní, 17
 - kvalitativní, 17
 - kvantitativní, 17
 - liniová, 56
 - nedestruktivní, 17
 - nepřímá, 17
 - neutronová aktivační, 34
 - odměrná, 22
 - parciální, 17
 - plošná, 56
 - přímá, 17
 - semikvantitativní, 17
 - sítová, 11
 - spektrální, 29
 - vážková, 20
 - zrnitostní, 11
- BEI, 53
- bod ekvivalence, 22
- Braggova rovnice, 41, 56
- BSE, 53
- čočka
 - magnetická, 52
- detektor
 - polovodičový, 42
- difrakce, 41
- dispergace, 9
- drcení, 7
- elektromagnet, 14
- elektron
 - absorbovaný, 52
 - odražený, 51, 53
 - primární, 51
 - prošlý, 52
 - sekundární, 51, 53
- ETA-AAS, 35
- flotace, 14
- fluorescence
 - rentgenová, 32
- fotometrie, 36
 - plamenová, 30
- gravimetrie, 20
- homogenizace, 8
- ICP-AES, 30
- ICP-MS, 31
- INAA, 34
- indikátor, 22
- IR spektrometrie, 36
- jehla
 - preparační, 12
 - vakuová, 12
- kalibrace přístrojů, 25
- kapalina
 - těžká, 12
- kladivo, 7
- kolorimetrie, 36
- komplexometrie, 23
- koncentrace
 - molární, 22
- kvartrace, 8
- kyveta, 36
- LA-ICP-MS, 32
- macerace, 14
- magnet
 - permanentní, 14
- makroanalýza, 17
- metoda
 - konstantního přídavku, 46
 - monokrystalová, 42
 - Penfieldova, 22
 - prášková, 42, 44
 - separační, 11
 - vnějšího standardu, 46
 - vnitřního standardu, 46
- metody
 - absorpční, 35
 - elektrochemické, 26
 - emisní, 28
 - chromatografické, 26
 - instrumentální, 25
 - optické, 26
 - rtg.-difrakční, 40
 - spektrální, 26
- mikroanalýza, 17
 - elektronová, 51, 54
 - energievě disperzní, 55
 - vlnově disperzní, 56

mikroskopie
 elektronová, 51, 52
 elektronová skenovací, 53
 elektronová transmisní, 52
miska
 rýžovací, 12
mletí, 8
monochromátor
 krystalový, 42
moždíř
 Plattnerův, 8

NAA, 34
nábrus, 10
navážka, 18

otěr, 9
oxidimetrie, 23

ppb, 19
ppm, 19
ppt, 19
převod do roztoku, 18

radionuklidy, 34
reduktometrie, 23
rentgenka, 41
roztírání, 8
roztok
 odměrný, 22
 zásobní, 19
rušení, 18
rýžování, 12

SEI, 53
sekáč, 7
SEM, 53
separace
 gravitační, 12
 chemická, 14
 magnetická, 14
 ruční, 12
sítování, 11
sonda
 pedologická, 7
spektrometr
 hmotnostní, 31
 polovodičový, 55
spektrum, 26
 absorpční, 27
 čárové, 27
 emisní, 27
 pásové, 27
 spojité, 27
 vznik, 27
stolek
 koncentrační, 12
suspenze
 těžká, 13

štěteček
 jednovlasý, 12

tavení, 18
tavenina
 těžká, 13
TEM, 52
titrace, 22

voda
 vázaná fyzikálně, 21
 vázaná chemicky, 22
volumetrie, 22
výbrus
 leštěný, 10
výplav, 9
vzorek
 analytický, 8
 hrubý, 6
 orientovaný, 7
 základní, 6

WDX, 56

XRF, 32

záření
 elektromagnetické, 28
 katodoluminiscenční, 52
 monochromatické, 28
 polychromatické, 28

O autorovi

RNDr. Zdeněk Dolníček, Ph.D.

Nar. 1976, výška 182 cm, váha těžká. Absolvent odborné geologie na PřF MU v Brně (1999, Mgr.). Rigorózní zkouška na PřF UP v Olomouci (2004, RNDr.). Kombinované doktorské studium oboru Geologické vědy se zaměřením mineralogie a krystalografie na PřF MU v Brně (2005, Ph.D.). Od r. 1999 až dosud zaměstnán jako odborný asistent pro petrografii na katedře geologie PřF UP v Olomouci. Odborné zaměření: mineralogie a podmínky vzniku nízkoteplotních hydrotermálních mineralizací, geoarcheologie, technické hmoty. Oblíbené výzkumné metody: mikroskopie, chemické analýzy, mikrotermometrie fluidních inkluzí, izotopová geochemie. Další informace, jakož i přehled publikační činnosti, jsou na webových stránkách katedry geologie PřF UP (<http://oldwww.upol.cz/resources/geology/index.html>).

