

Probleme der quantitativen röntgenspektrometrischen Analyse von Hauptkomponenten und Spuren in geologischen Proben

Autor(en): **Stern, W.B.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **59 (1979)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **23.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-46045>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Probleme der quantitativen röntgenspektrometrischen Analyse von Hauptkomponenten und Spuren in geologischen Proben

von *W. B. Stern*¹⁾

Abstract

The reliability of routine analyses (geological samples) by X-ray fluorescence techniques is significantly controlled by the quality of sample preparation, at least as much as by technical details of analysis or mathematical correction procedures.

Ignited, and highly diluted samples (flux:sample=94:6) enable fast and reliable determinations of main constituents; matrix corrections are in most cases superfluous, but the glass beads of standards and unknowns have to be homogeneous. The use of an inductive furnace may improve the homogeneity of the melt, but normally additional mixing and melting processes are necessary.

Fast trace element analysis on undiluted samples (polymerised pellets) is possible down to a concentration range of 5 to 20 ppm for certain elements of $Z=20$ to 40. The accuracy depends on element configuration, analytical conditions, concentration range, and quality of eventual absorption corrections, and may be indicated as 5 to 20% rel but has to be checked in any special case.

Ein Blick auf die neuere geochemische Literatur zeigt, dass physikalisch-instrumentelle Verfahren auf dem Gebiet der Silikatanalyse eine wachsende Verbreitung finden, vgl. Fig. 1. Eine besondere Zunahme haben neben Atomabsorption röntgenspektrometrische Methoden (Röntgenfluoreszenz XFA und Röntgenmikrosonden RMS) erfahren, und dies hauptsächlich aus drei Gründen:

1. ausgeprägte Vielseitigkeit in Bezug auf Elementkonfiguration (Analyse einer grossen Anzahl von gleichzeitig auftretenden Hauptkomponenten) und auf erfassbare Konzentrationsbereiche (Prozent bis ppm ohne chemische Anreicherungsverfahren)
2. zerstörungsfreier Analysenvorgang. Da alle spektrometrischen Methoden Relativverfahren sind, und der Eichung mit externen Standards bedürfen, kommt dieser Eigenschaft Bedeutung zu. Im Falle der sequentiell betriebenen Spektrometer kann zudem jedes Element unter jeweils optimalen Apparatebedingungen analysiert werden.
3. hoher technischer Stand der heute im Handel befindlichen Analysengeräte und gute Betriebssicherheit. Einfache Verarbeitung der Messdaten, partielle oder vollständige Automatisierung möglich.

¹⁾ Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität, Bernoullistrasse 30, CH-4056 Basel.

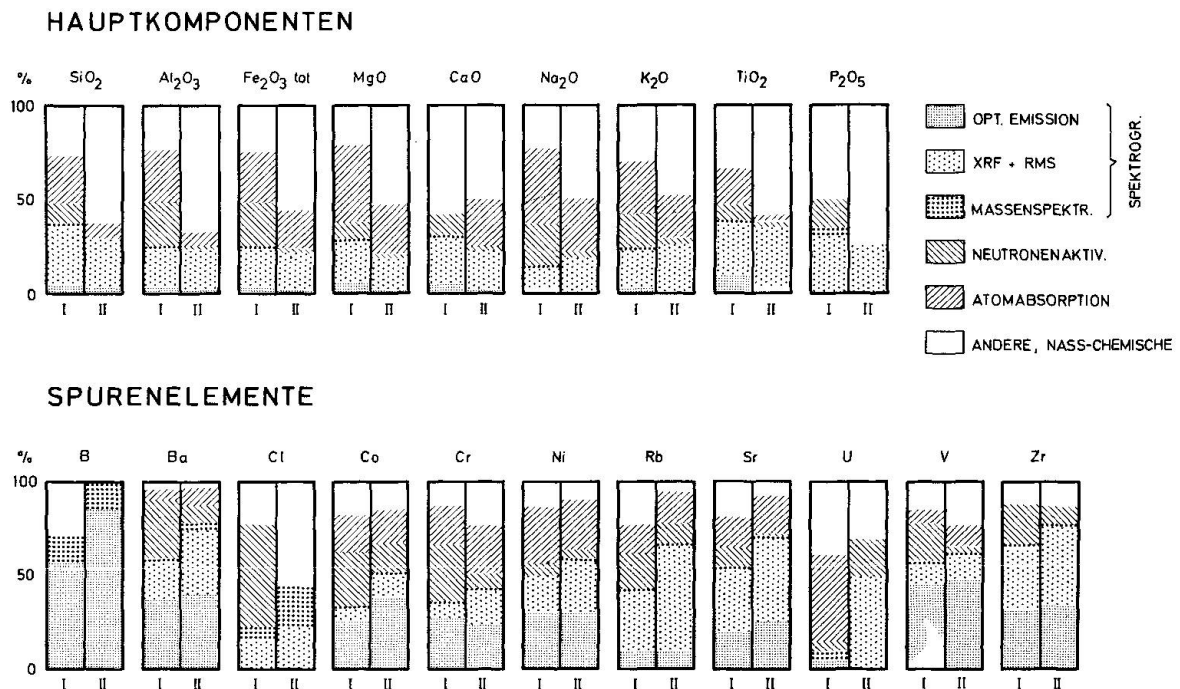


Fig. 1 Anteil verschiedener Analysenverfahren an der Erfassung von internationalen Gesteins-Silikatstandards I = US Geol. Survey (FLANAGAN 1976) II = NIM Südafrika (Reports 1972, 1978).

Indessen beweist das umfangreiche Schrifttum auf dem Gebiet der Röntgenspektralanalyse von geologischen Materialien, dass eine ideale, d.h. gleichzeitig universelle, einfache, schnelle, empfindliche und genaue Analysenmethode nicht existiert. Im folgenden soll auf einige Schwierigkeiten eingegangen werden, die für die erdwissenschaftliche Praxis von Bedeutung sind.

Die zur analytischen Information benützte Röntgenstrahlung steht in Wechselwirkung mit der durchstrahlten Materie, es treten u.a. positive und negative Absorptionen auf. Da die Materie naturgemäss komplex, und vor allem von Fall zu Fall chemisch verschieden zusammengesetzt ist, besteht zwischen der Intensität der registrierten Analysenstrahlung und der Masse des angeregten Analyseelementes keine einfach zu formulierende Beziehung²⁾. Grundsätzlich existieren drei Methoden, um aus der Intensität der Analysenstrahlung eine brauchbare analytische Information zu gewinnen:

- entweder werden die erwähnten Wechselwirkungen rechnerisch und/oder empirisch erfasst und die gemessenen Signale entsprechend korrigiert,
- oder es werden Standards gewählt, die dem Untersuchungsmaterial chemisch nahe verwandt sind (leitprobengebundene Analyse),
- oder es werden die Wechselwirkungen durch präparative Tricks konstant gehalten und damit ein direkter Vergleich von Analysenobjekt und Standard ermöglicht.

Die Tatsache, dass noch immer neue – und, wie es heisst, verbesserte – Korrekturverfahren auf den Markt gelangen, lässt den Schluss zu, dass ein allseits

²⁾ vgl. auch BERTIN (1970), ZUSSMAN (1977)

Tab. 1 Matrixkorrektur an Silikaten (ohne Schmelzaufschluss) aufgrund verschiedener Absorptionskoeffizienten μ aus der Literatur

Element Literatur	Si μ (Pyrop)	Al	Mg
	μ (Standard)		
JENKINS & DE VRIES (1970)	2.16	1.79	1.23
HEINRICH (1966)	2.25	1.82	1.20
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
Sollwert Pyrop Gew.-%o	44.7	25.3	30.0
korrigiert nach HEINRICH (JENKINS = 1)	42.9	24.9	30.8
korrigiert nach JENKINS & DE VRIES (HEINRICH = 1)	46.6	25.7	29.3
Abweichung, % rel.	± 4.3	± 1.6	± 2.7

Standards: Quarz für Si, Korund für Al und Periklas für Mg.

befriedigendes noch nicht existiert, oder bis vor kurzem noch nicht existiert hat. Die Schwierigkeiten liegen zum Teil schon auf der Ebene der verwendeten Konstanten (Absorptionskoeffizienten zumal), die von Gewährsmann zu Gewährsmann in erheblichem Masse differieren können. Es lässt sich leicht zeigen, dass hierdurch Unsicherheiten entstehen, die gravierender sind, als die eigentlichen Messfehler vgl. Tab. 1.

Bei der Analyse z.B. von Pyrop (unverdünntes Material) mit Quarz, Korund und Periklas als Standards sind – je nach verwendeten Absorptionskoeffizienten – Fehler von bis zu $\pm 4,3\%$ rel. für SiO₂ zu erwarten. Unsicherheiten dieser Grössenordnung sind für Hauptkomponenten kritisch, während sie bei Spurenelementen eher tragbar wären.

Sollen aber die Hauptkomponenten quantitativ erfasst werden, dann wird seit vielen Jahren die Herstellung von Boratgläsern empfohlen (Schmelzaufschluss z.B. mit Li₂B₄O₇) um Korngrösseneffekte etc. zu vermeiden, wobei Aufschliessen natürlich auch Verdünnen des Untersuchungsmaterials bedeutet. Einerseits werden dadurch zwar die Mess-Signale reduziert, andererseits aber bewirkt eine geeignete Verdünnung auch eine Angleichung des Gesamt-Massenabsorptionskoeffizienten («Matrix») verschiedenster Analysenproben und Standards, vgl. Fig. 2.

Bei der Analyse von Spurenelementen freilich hat eine starke Verdünnung auch eine drastische Reduktion des Mess-Signals und eine entsprechende Verschlechterung der Zählstatistik und des analytischen Fehlers zur Folge. Es wird in diesem Falle von der Problemstellung abhängen, ob die zu erwartenden Messfehler noch tragbar sind, oder ob an unverdünntem Material – mit oder ohne Korrekturrechnungen – gemessen werden soll.

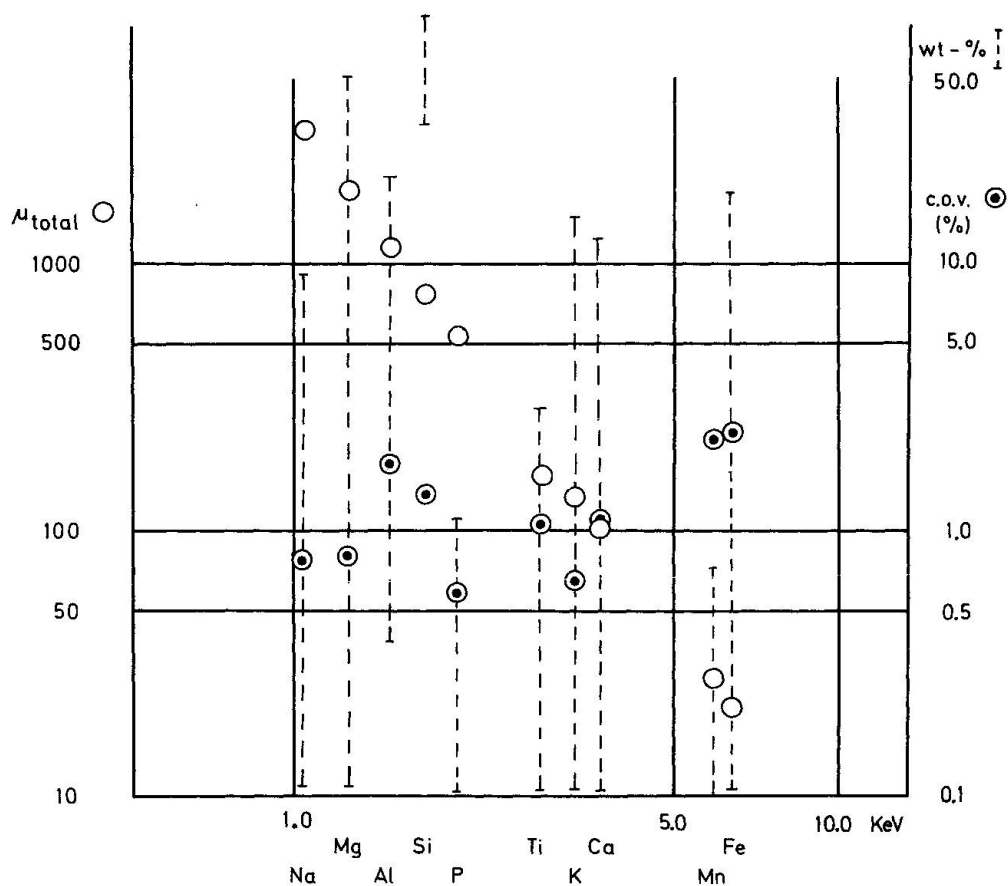


Fig. 2 Variationskoeffizient (C.O.V.) einiger Gesamt-Massenabsorptionskoeffizienten μ_O , sowie die Variationsbreite (gestrichelt) der Standardkonzentrationen (Gew.-%)

Die erwähnte Verdünnung im Schmelzaufschluss (unter eventueller Zugabe eines Heavy Absorbers) macht zwar eine nachfolgende Korrekturrechnung weitgehend überflüssig, sie kann aber ihrerseits eine Quelle schwerwiegender analytischer Fehler sein:

1. Die Mischung und Homogenisierung grosser $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - und kleiner Probenmengen ist schwierig – so heikel jedenfalls, dass sie die Qualität der Analyse entscheidend beeinflusst. Dies gilt in erster Linie für Hauptkomponenten des höheren Konzentrationsbereiches (namentlich Si), wo keine grösseren Relativfehler als $\pm 1\%$ bis $1\frac{1}{2}\%$ akzeptiert werden können.
2. Geringfügige Verunreinigungen des Aufschlussmittels wirken sich störend aus (Nullpunktverschiebung). Nicht alle im Handel angebotenen Li-borate weisen eine genügende Reinheit auf!
3. Da das getrocknete und verglühte Untersuchungsmaterial möglichst feinkörnig ($< 60 \mu \varnothing$) sein soll, um einen perfekten Aufschluss zu gewährleisten, ist die innere Oberfläche des Analysenpulvers und damit seine Fähigkeit zur Adsorption von Luftfeuchtigkeit, gross. Derart angefeuchtete Probenpulver lassen keine definierte Einwaage, und damit auch kein definiertes Mischungsverhältnis Substanz: Borat zu. Dadurch entfällt eine Grundvoraussetzung der quantitativen Analytik.

Aus diesem Grunde müssen Analysenpulver und Lithiumtetraborat in einem Trockenschrank aufbewahrt, und die Wäge- und Mischprozeduren in einem klimatisierten Raum vorgenommen werden.

Der Einsatz eines induktiven Schmelzofens verspricht – vom Werbematerial her beurteilt – einen bedeutenden Fortschritt, da angeblich Konvektionsprozesse und Strömungswirbel während des Schmelzvorganges eine intensive Durchmischung des Schmelzgutes bewirken. Eigene Erfahrungen haben indessen gezeigt, dass zwar sehr rasch makroskopisch homogene Schmelzen erzielt werden können, dass aber – zum mindesten bei Verwendung von flachen Platintiegeln – kaum von einer intensiven Durchmischung die Rede sein kann; eventuelle Glasblasen bleiben an Ort und werden nicht ausgetrieben.

Ein gewisser Fortschritt besteht im Einsatz einer mechanischen Rüttelvorrichtung (Eigenbau), die bei geringer Amplitude und einer Frequenz von 55 Hz den Platintiegel während des Schmelzvorganges bewegt (Fig. 3) – aber auch dieses Hilfsmittel genügt, für sich allein genommen, nicht.

Glücklicherweise lässt sich die Homogenität einer Glasschmelze durch wiederholte Präparationen leicht überprüfen. Soll bei der Analyse von SiO_2 ein Relativfehler von besser als ± 1 bis $1\frac{1}{2}\%$ erreicht werden – vgl. Tab. 2, so empfiehlt sich folgende Prozedur:

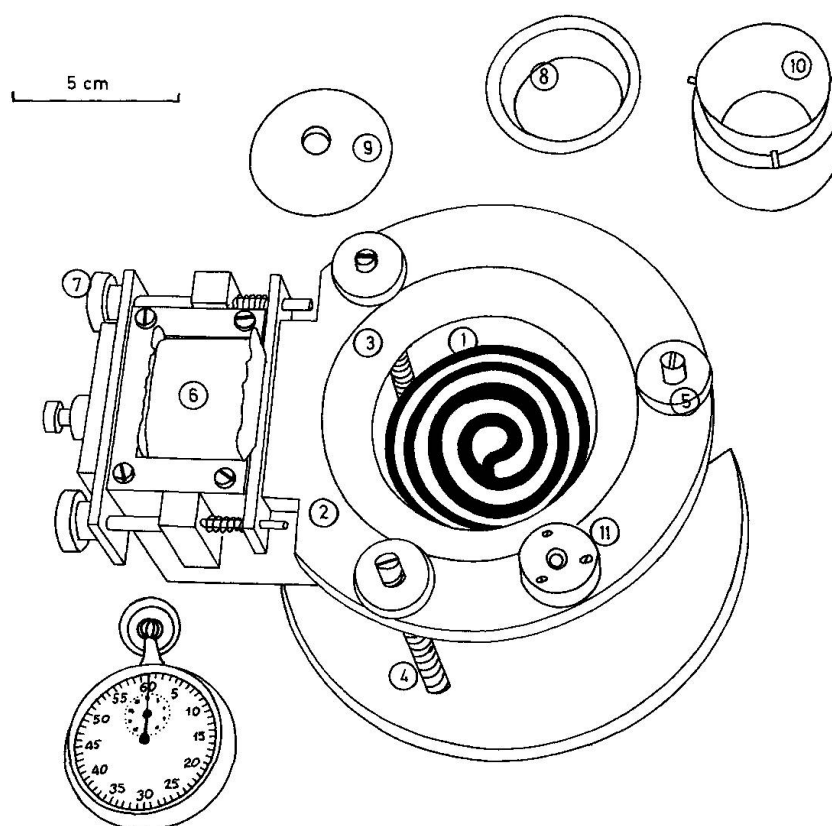


Fig. 3 Induktiver Schmelzofen LINN Elektronik/Induktherm 1.2 mit magnetischer Schüttelvorrichtung (Eigenbau)

a.) Wassergekühlte Induktionsspirale (1)

Trägerplatte (2) mit keramischem Innenteil (3), gelagert auf drei Spiralfedern (4), in der Höhe mit Stellschrauben (5) justierbar. Magnetischer Vibrator (6) mit Verstellmöglichkeit (7) der Amplitude. Schmelztiegel 95-Platin/5-Gold, ca. 40 g schwer (8) mit Deckel (9). Schmelztiegel für Aufschlüsse im Muffelofen (10). Wasserwaage zur Justierung der Trägerplatte (11)

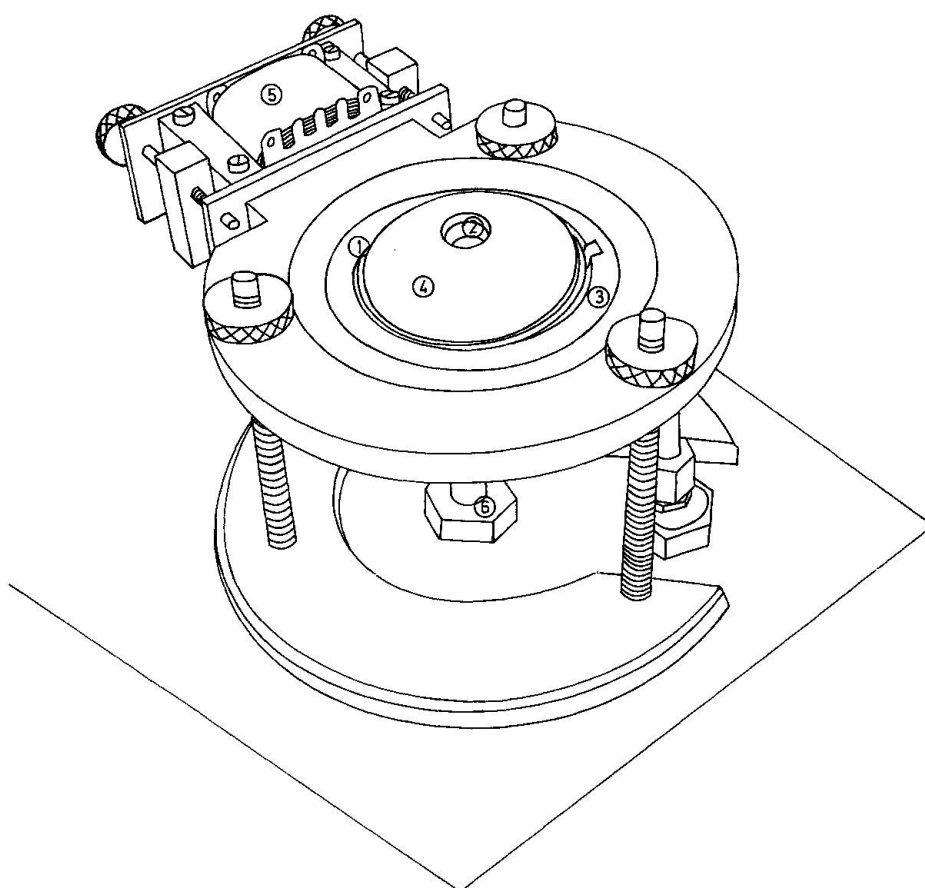


Fig. 3b Vorrichtung, bereit zum induktiven Schmelzprozess

Schmelztiegel 95-Platin/5-Gold, nur Rand sichtbar (1), Deckel (2), Keramikträgerschale (3) und -deckel (4), magnetischer Vibrator (5), Zuführung zur Induktionsspirale (6).

Tab. 2 Statistische Auswertung von wiederholten Schmelzaufschlüssen ($N = \text{ca. } 50$) und Messungen ($N = \text{ca. } 300$ pro Element)

Präparator (3)	Si (1) Mittel (4)	SiO ₂ =60.2% Var.koeff. (5)	statist. Streuung (6)	K (2) Mittel (4)	K ₂ O= 10.5% Var.koeff. (5)	statistische Streuung (6)
A J	1.0061	0.98	0.40	0.9980	1.06	0.47
B B	1.0079	2.44	0.40	1.0018	0.94	0.47
F U	0.9948	1.24	0.40	1.0003	0.53	0.47
G S	1.0047	1.76	0.40	1.0043	0.66	0.47
M B	0.9954	1.18	0.40	1.0011	0.54	0.47
P S	0.9998	1.31	0.40	0.9955	1.06	0.47
R H	0.9998	1.04	0.40	0.9975	0.67	0.47
W S	0.9967	1.17	0.40	1.0015	0.49	0.47

1) Analysenbedingungen: Si K α I, Ag 40 kV 50 mA, TAP 32.11, 10 Sek, 480 μm

2) K K α I, Ag 40 kV 50 mA, Gr 67.82, 10 Sek, 160 μm .

3) Jeder Präparator stellte mindestens 6 Schmelzaufschlüsse gemäss hier beschriebenem Rezept her.

4) Das Mittel aus allen Messungen (ca. 300 Einzelmessungen je Element) wurde gleich 1.0000 gesetzt und mit den jeweiligen Teilmitteln verglichen.

5) Variationskoeffizient (Standardabweichung $\times 100$ /Mittelwert, $N=36$) jedes Präparators.

6) Relativer Fehler aufgrund der Zählstatistik ($\sqrt{N} \times 100/N$).

1. 150 mg verglühtes und trockenes Analysenpulver (Korngrösse $\ll 60 \mu \varnothing$), Wägetoleranz $\pm 0,2\%$ rel, und 2350 mg getrocknetes $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ der Firma Merck (Spectroflux), Wägetoleranz $\pm 0,02\%$ rel, werden in der Achatschale während mindestens 3 bis 5 Minuten sehr sorgfältig gemischt und anschliessend in einen Platin-Goldtiegel beliebiger Form gegeben.
2. Im Muffelofen erfolgt bei 1070°C ein erster Aufschluss. Der Tiegel soll mit der Platinzange mehrmals aus dem Ofen genommen und intensiv geschüttelt werden, bis alle eventuellen Glasblasen aus der Schmelze verschwunden sind. Nach ca. 5 Minuten darf die Schmelze auf einem Gebläse abgeschreckt werden; ein eventuelles Springen des Schmelzkuchens schadet nicht.
3. Der Schmelzkuchen wird in einen flachen dickwandigen Platin(95)-Gold(5)tiegel (ca. 40 g Gewicht) gegeben, dessen Form den gewünschten Massen der Analysenprobe genau entsprechen soll; ideal ist ein Schmelzkuchen mit möglichst grossem Durchmesser ($>30 \text{ mm}$) bei einer Minimaldicke von mindestens einem Millimeter und gleichzeitig möglichst geringem Gesamtgewicht. Die Masshaltigkeit des Tiegels sowie dessen Politur müssen dauernd überprüft werden, vgl. Punkt 5.
Der zugedeckte Platintiegel wird in den Induktionsofen (Fabrikat LINN Induktherm 1.2/Kontron) eingebracht, wobei auf eine horizontale Lage des Tiegels zu achten ist. In einem ersten Schmelzprozess wird das Boratglas im Verlauf von 2 Minuten auf Rotglut gebracht und anschliessend während weiterer 2 Minuten unter gleichzeitigem Einsatz der Rüttelvorrichtung bei Gelbglut (ca. 1100°C) weiter geschmolzen.
4. Nach Beendigung des Schmelzprozesses muss der Tiegel an der Luft auf dunkle Rotglut abkühlen und darauf über dem Gebläse abgeschreckt werden.
Der Abkühlprozess ist kritisch; erfolgt er zu rasant, so springt das Boratglas, gerät er zu langsam, so lässt sich der Schmelzkuchen nur schwer aus dem Tiegel lösen.
5. Nach ein bis zwei Dutzend Aufschmelzungen sollte das Platingeschirr mittels Stahlgesenken neu in Form gebracht und mit $1\text{-}\mu$ -Diamantpaste poliert werden. Nach den bisherigen Erfahrungen können mit demselben Platingeschirr auf diese Weise viele hundert Schmelzaufschlüsse vorgenommen werden
6. es ist empfehlenswert, von jeder Analysenprobe mindestens zwei Schmelzpräparate herzustellen und gesondert zu analysieren, damit die Homogenität der Schmelzen kontrolliert werden kann. Der Zeitaufwand für einen Schmelzaufschluss beträgt – Politur der Tiegel mitgerechnet – 15 bis 20 Minuten.

Analysen an Schmelzpräparaten, die auf oben beschriebene Weise hergestellt worden sind, gewährleisten für Haupt- und Nebenkomponten zuverlässige Resultate bei bescheidenem zeitlichen Aufwand für die eigentliche Analyse; bei den meisten Elementen genügen Messzeiten von 10 Sekunden. Eine Ausnahme bilden Magnesium und Phosphor mit 40, sowie Natrium mit 100 Sekunden Integrationszeit. Eine Voraussetzung für derart kurze Messzeiten sind freilich einerseits hochbelastbare Röntgenröhren, und andererseits Analysatorkristalle mit besonders gutem Reflexionsvermögen, wie z.B. TIAP für leichte, und Graphit für schwerere Elemente.

Für grosse Analysenserien hat sich der Einsatz eines mit der RF-Apparatur on-line verbundenen Kleinrechners (z.B. Diehl Alphontronic) bewährt. Für jedes Element werden zunächst eine Reihe von Standards gemessen. In einem zweiten Programmteil erfolgt die Berechnung der Regressionsfunktion, sowie die Registrierung der unbekannten Proben. Der Korrelationskoeffizient der

Eichung – als Mass für die Eichgenauigkeit – und die gefundenen Konzentrationen werden auf dem Teletype zusammen mit der Probenbezeichnung ausgedruckt. Wenn auch die Zeitersparnis einer solchen halbautomatischen Hauptkomponentenanalyse nicht bedeutend ist, so gewährt doch die automatische Auswertung eine vergrösserte Sicherheit, weil Irrtümer bei der Datenübernahme entfallen. Bei der Spurenanalyse wird gleich vorgegangen, ausser dass jeweils der Absorptionskoeffizient von Standards und Unbekannten berücksichtigt wird.

Bei Spurenelementen muss der Präparationsvorgang modifiziert werden.

Bewährt hat sich die Verpressung von 800 mg Analysensubstanz mit 0.3 ml 5%-igem Elvacite in Toluol, vgl. STERN 1972. Wesentlich ist, dass das Pressgesenk die Tablettierung einer konstanten Gewichtsmenge zu einem konstanten Volumen zulässt; die Packung des Probenpulvers ist hierbei je nach dem spezifischen Gewicht verschieden.

Sowohl der Untergrund, als auch die Nähe benachbarter Linien, und die unterschiedliche Matrix der verschiedenen, unverdünnten Proben bedingen für jedes Element und für jede Stoffklasse gesondert eine sorgfältige Abklärung der optimalen Analysenparameter. Oft erweist es sich als notwendig, auf Linien des L-Spektrums oder auf höhere Ordnungen auszuweichen; besonders kritisch ist gelegentlich auch das Dispersionsvermögen des Analysatorkristalles. Soll z.B. Kobalt als Spurenelement bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen als Hauptkomponente (Normalfall) analysiert werden, dann erweist sich nur die Co K α Linie zweiter Ordnung mit LiF als Analysatorkristall als ungestört, wobei eine Untergrundkorrektur mit Messungen beidseits des Kobaltpeaks, sowie eine Absorptionskorrektur vorgenommen werden muss. Wenn auch Integrationszeiten von 20 Sekunden genügen, so wird eine Kobaltanalyse auf diese Weise doch recht zeitaufwendig.

Die Nachweisgrenze für Spurenelemente mittlerer Ordnungszahl liegt in Routinefällen bei 5 bis 20 ppm; apparative und technisch-analytische Einzelheiten sind bei STERN 1975 zu sehen. Da der Spurengehalt vieler Silikatstandards noch immer schlecht bekannt ist, müssen für bestimmte Elemente synthetische Referenzproben verwendet werden. Als Trägersubstanz, welcher chemisch reine Elementoxide mittels einer Verdünnungsreihe zugesetzt werden, eignen sich Gesteine und Mineralien mit geringem eigenen Spurengehalt.

Ob eine Matrixkorrektur angewendet werden soll, hängt von der Variationsbreite der Matrix ab; in jedem Fall setzt eine Korrekturrechnung der Kenntnis der chemischen Hauptkomponenten und der Absorptionskoeffizienten voraus – beides fehlt zuweilen. Für eine Reihe von Spurenelementen bringt die Matrixkorrektur eine wesentliche Verbesserung der Analysenzuverlässigkeit (vgl. STERN 1975, Fig. 2); so kann der Korrelationskoeffizient für eine Strontiumeichgerade mit vier Standardpunkten von 0.652 ohne Korrekturrechnung auf

Tab. 3 Analysenparameter einiger typischer Spurenelemente in geologischen Proben

Element	Linie	Analysator- kristall	Kollimator		Zähler	Messzeit S Sekunden	Verwendete Standards	Korrela- tions- koeffizient	Interferenzen
			μ	DF					
Cl	K α I	TAP	160	×		20	MAG, NIM-L, STM	0.999	
Sc	K α II	LiF	160	×		20	synthetische (4)	0.998	Ca K β I
Cr	K α I	LiF	160	×	×	10	DTS, PCC, Jb-1, NIM-S	0.999	V K β I
Co	K α II	LiF	480	×	×	40	synthetische (4)	0.999	Fe K β II
Ni	K α I	LiF	160	×	×	10	NIM-D, -P, -N, -G	0.999	Co K β I
Cu	K α I	LiF	480	×	×	10	synthetische (4)	0.999	Ni K β I
Zn	K α I	LiF	480	×	×	10	synthetische (4)	0.999	Cu K β I
Rb	K α I	LiF	160	×	×	10	NIM-S, GSP, NIM-L, -P	0.999	U L β I
Sr	K α I	LiF	160	×	×	10	NIM-L, T-1, NIM-S, -D	0.999	U L β I
Zr	L α I	Gr	480	×		40	synthetische (4)	0.998	Sc K β II
Ba	L α II	Gr	160	×		40	NIM-S, GSP, NIM-P, PCC	0.999	Ti K β II

0.999 mit Matrixkorrektur ansteigen. Eine Übersicht über die Analysenparameter einiger typischen Spurenelemente gibt Tab. 3.

Einen Vergleich von massenspektrometrisch³⁾ und röntgenfluoreszenzanalytisch bestimmten Rb- und Sr-Gehalten granitischer Gesteine zeigt Fig. 4. In diesen Fällen bringt die Matrixkorrektur nicht nur eine geringere Streuung der Messpunkte um die Eichgerade, sondern auch eine Beseitigung des Absolutfehlers; die Steigung der Korrelationsgeraden wird 1.

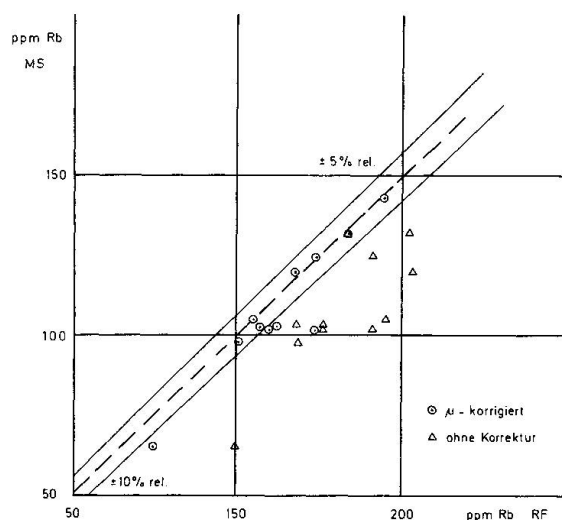


Fig. 4a Vergleich von massenspektrometrisch und röntgenfluoreszenzanalytisch ermittelten Rubidiumgehalten.

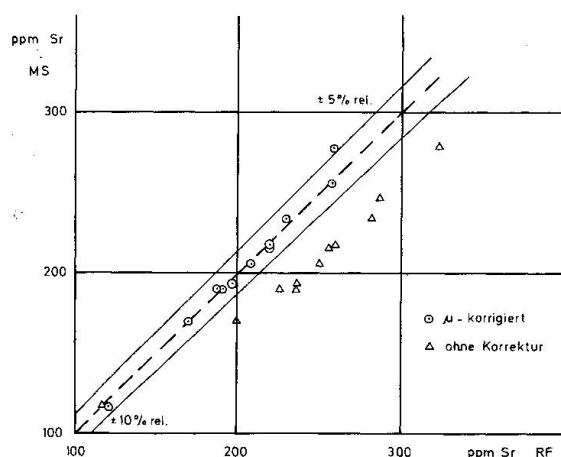


Fig. 4b Vergleich von massenspektrometrisch und röntgenfluoreszenzanalytisch ermittelten Strontiumgehalten.

³⁾eine Arbeit mit Angabe der einzelnen Analysendaten soll später durch J. HUNZIKER/Bern (Massenspektrometrie) und W. STERN/Basel (XFA) veröffentlicht werden.

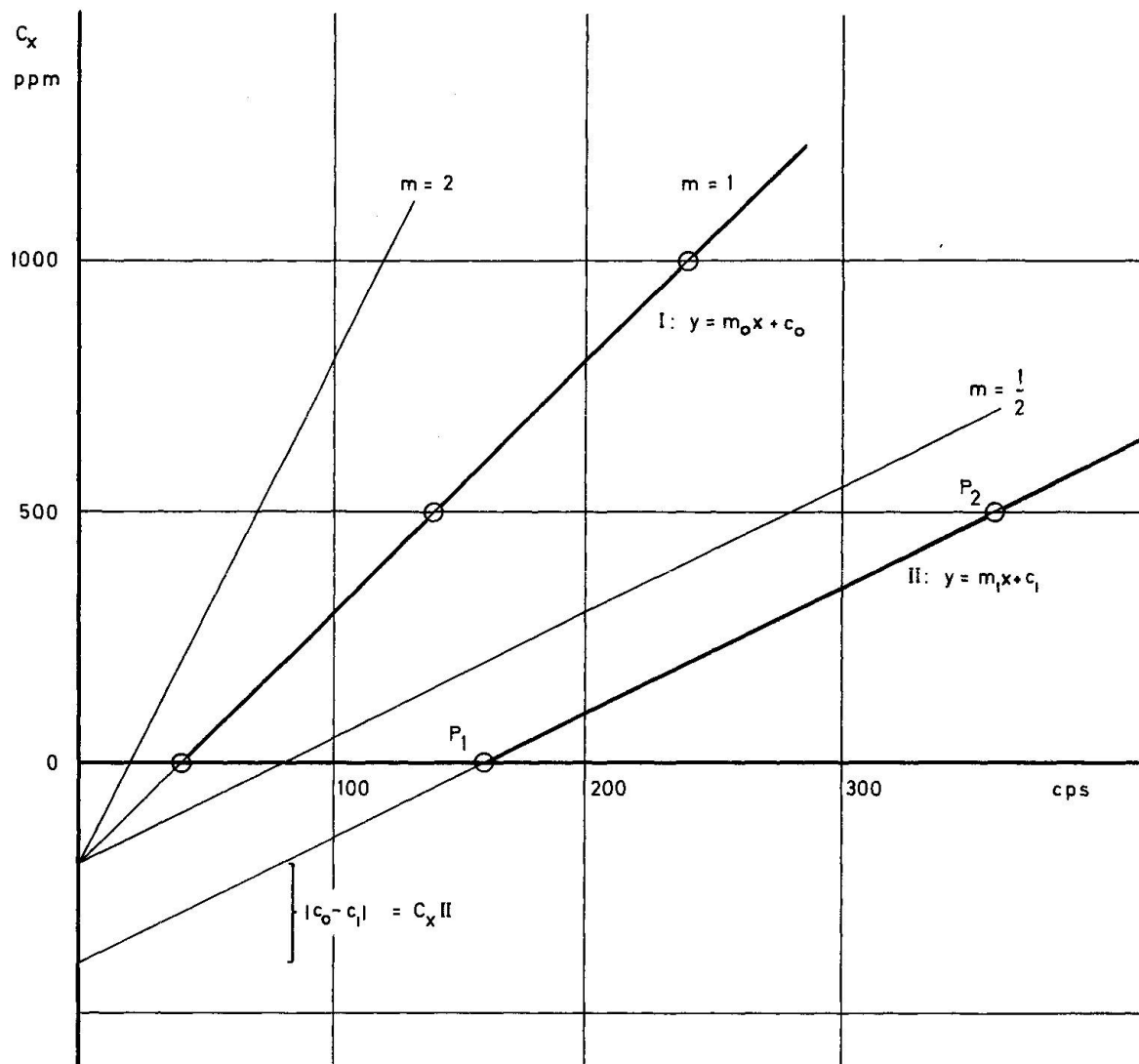


Fig. 5 Spurenanalyse bei unbekannter Matrix nach dem Zugabeverfahren

I: Eichkurve einer Verdünnungsreihe; die Parameter m_0 und c_0 lassen sich berechnen, sobald mindestens zwei Standards vorliegen

II: «fiktive Eichkurve» der unbekannten Substanz; P_1 Messsignal der Probe ohne Zugabe des Elementes X, P_2 Messsignal der Probe nach Zugabe einer bekannten Menge X.

Aus der Verschiebung des Achsenabschnittes c ergibt sich die gesuchte Konzentration X der unbekannten Probe. Alle Kurven nach I müssten nach einer Untergrundkorrektur – unabhängig von der matrixbeeinflussten Steigung m – durch den Nullpunkt des Koordinatensystem verlaufen

X Element

C Konzentration

c Achsenabschnitt

m Geradensteigung, matrixbeeinflusst

cps Messsignal in counts per second

Nicht immer kann freilich eine Korrekturrechnung durchgeführt werden, sei es, dass die Analyse der chemischen Hauptkomponenten fehlt, sei es, dass die Absorptionskoeffizienten nicht, oder ungenügend bekannt sind (z.B. im Falle von Fluor). Mittels eines analytisch-präparativen Tricks kann Abhilfe geschaffen werden, da die Steigung einer Eichgeraden – bei sonst gleichen apparativen Parametern – durch die Probenmatrix bestimmt wird, kann durch

Zugabe bekannter Spurenelementmengen zur unbekannten Probe auf indirektem Wege die Matrix, bzw. der tatsächliche Spurengehalt analysiert werden, vgl. Fig. 5.

Zusammenfassend darf festgehalten werden, dass eine zuverlässige und schnelle Routineanalyse von Hauptkomponenten und einigen Spurenelementen geologischer Proben dann möglich ist, wenn homogene Untersuchungs- und Standardsubstanzen vorliegen – dies gilt besonders für Schmelzaufschlüsse – und wenn die Untergrunds- und Interferenzverhältnisse, sowie die Qualität einer allfälligen Matrixkorrektur abgeklärt ist – dies trifft im besonderen auf die Analyse von Spurenelementen zu. Der Gesamtfehler (Präparation + Analyse liegt für Hauptkomponenten in der Größenordnung von 1 bis 1,5% rel. und für Spuren (Konzentrationsbereich 100 bis 1000 ppm) in der Größenordnung von 5 bis 10%. Der Gesamtaufwand für die Analyse von neun Hauptkomponenten dürfte – inkl. Schmelzaufschluss der verglühten Probe, Messung und Auswertung – für Routinefälle und Serien von mindestens einem Dutzend Proben zwischen 2 und 4 Stunden pro Probe betragen. Wesentlich ist, dass die Zuverlässigkeit der Analyse nicht nur von der Art eventuell verwendeter Korrekturprogramme abhängt, sondern auch von der Qualität der Probenvorbereitung.

Verdankungen

Den Herren Prof. H. Schwander und Dr. R. Hänni sei für anregende Diskussionen, E. Glauser für die Herstellung der Schüttelvorrichtung und cand. geol. M. Brianza für die Reinzeichnung der Figuren gedankt.

Bibliographie

- BERTIN, E. P. (1970): Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis. Plenum Press.
- FLANAGAN, F. J. (1976): Description and Analyses of Eight New USGS Rock Standards. US Geol. Surv. Prof. Paper 840.
- HEINRICH, K. F. J. (1966): The Electron Microprobe. John Wiley.
- JENKINS, R., DE VRIES, J. L. (1970) Worked Examples in X-Ray Analysis. MacMillan.
- REPORT NO. 1351 (1972): Preliminary Report on the Analysis of the Six Nimroc Geochemical Standard Samples. Johannesburg
- 1945 (1978): Analyses of the Nimroc Reference Samples for Minor and Trace Elements. Johannesburg.
- STERN, W. B. (1972): Zur röntgenspektrometrischen Analyse von silikatischen Gesteinen und Mineralien. Schweiz. Min. Petr. Mitt., 52.
- (1975): On Trace Element Analysis of Geological Samples by X-Ray Fluorescence. X-Ray Spectrom. 5, 56.
- ZUSSMAN, J. (1977): Physical Methods in Determinative Mineralogy, 2nd ed. Academic Press.

Manuskript eingegangen am 31. Juli 1978