

STANOVENÍ MAJORITNÍCH MINERÁLŮ V JÍLOVCÍCH A JÍLOVÝCH BŘIDLICÍCH CHEMOMETRICKOU ANALÝZOU INFRAČERVENÝCH SPEKTER

JANA JOSIEKOVÁ a MICHAL RITZ

*Katedra analytické chemie a zkoušení materiálů, VŠB
Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/2172,
708 33 Ostrava-Poruba
jana.josieкова@vsb.cz*

Došlo 3.1.12, přepracováno 26.11.12, přijato 3.1.13.

Klíčová slova: kvantitativní fázová analýza, infračervená spektroskopie, chemometrické metody, Partial Least Squares, břidlice

Úvod

Pro fázovou analýzu hornin se v současnosti používá celá řada metod. Mezi nepoužívanější patří rentgenová difrakční analýza (XRD), elektronová spektroskopie, Mössbauerova spektroskopie, infračervená spektroskopie (IČ). Nejvýznamnější postavení mezi výše uvedenými metodami patří XRD analýze. V této studii jsme se pokusili ukázat, že použití IČ spektroskopie může být ve fázové analýze její plnohodnotnou alternativou.

V IČ spektroskopii se pro kvantitativní aplikace nejčastěji využívá Lambertův-Beerův zákon¹. Při použití této kvantifikační techniky je zapotřebí, aby analyzované spektrum obsahovalo izolovaný pás kvantifikovaného analytu. V případě, že takový pás ve spektru není, nebo pokud dochází k překryvu spektrálních pásů, je použití Lambertova-Beerova zákona velmi problematické až nemožné. Řešením takového problému může být spojení infračervené spektroskopie s chemometrickými vyhodnocovacími metodami².

V prezentované studii byly z IČ spekter analyzovaných vzorků jílovců a jílových břidlic vyhodnocovány obsahy čtyř majoritních minerálů (chloritu, muskovitu, albitu a křemene) pomocí chemometrické metody částečně nejmenších čtverců (PLS – Partial Least Squares). Tato metoda je popsána v celé řadě publikací^{3–6}. Podmínkou chemometrické analýzy je velký počet kalibračních standardů, přičemž standardy musí být vzájemně nezávislé. V praxi se nutnost velkého počtu kalibračních standardů řeší reálnými vzorky, v nichž je obsah požadovaných analytů stanoven jinou, referentní metodou. Pro potřeby této studie byl obsah minerálů v použitých horninách stanoven XRD analýzou za použití Rietveldovy metody. IČ spektra

analyzovaných vzorků byla měřena technikou difuzní reflexe (DRIFT).

Experimentální část

Vzorky a chemikálie

Pro analýzu bylo použito 86 vzorků jílovců a jílových břidlic pocházejících z různých lokalit. Z tohoto počtu bylo 78 vzorků (K1 – K78) použito pro tvorbu kalibračních chemometrických modelů. Ze zbývajících vzorků bylo 6 vzorků (A–F) použito pro odhad správnosti výsledků získaných z vytvořených modelů a 2 vzorky (G, H) byly použity pro odhad opakovatelnosti.

Předúprava vzorků

Vzorky byly jemně rozemlety v achátovém mlýnku. Následně byla provedena homogenizace jednotlivých vzorků.

XRD analýza

Pro analýzu byl použit rentgenový difraktometr ID 3003 (Rich. Seifert-FPM) s digitálním vyhodnocováním dat. Parametry XRD analýzy: Co lampa; Fe filtr; napětí 40 kV; proud 35 mA; geometrie goniometru 2 θ / θ ; krok měření 0,05°; měřicí čas 3 s.

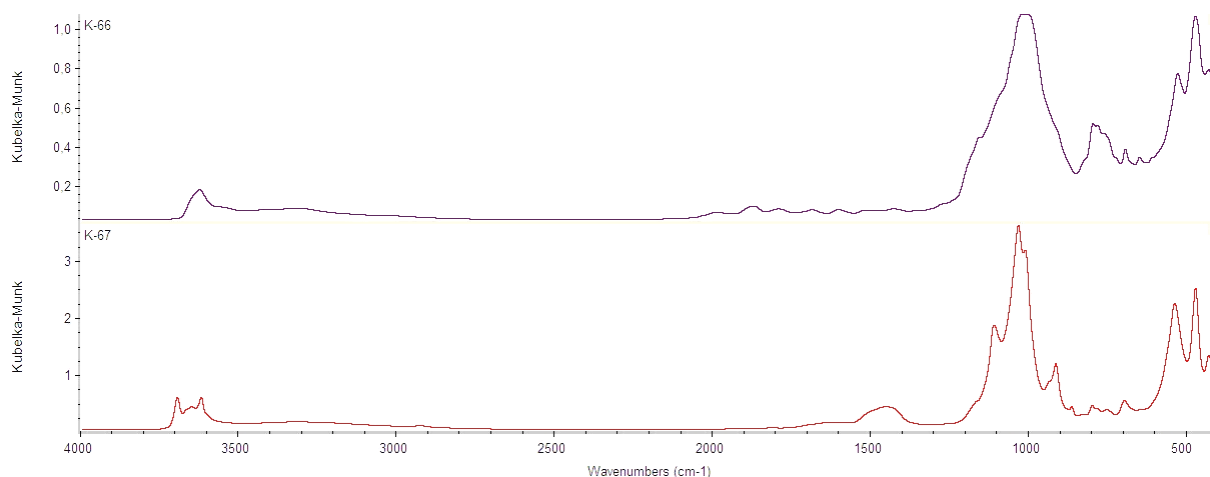
Pro kvantitativní analýzu byl použit software RayfleX (RayfleX ScanX and RayfleX Analyze).

IČ spektroskopie

Pro naměření IČ spekter byl použit FTIR spektrometr Nicolet NEXUS 470 (Thermo Nicolet). Směs 5–10 mg vzorku a cca 400 mg vysušeného KBr byla krátce homogenizována ve vibračním mlýnku a poté vložena do měřícího nástavce spektrometru. Parametry měření byly následující: 256 skenů; rozlišení 8,0 cm⁻¹; Happ-Genzel apodizace; použitá IČ oblast: 4000–400 cm⁻¹, použitá technika DRIFT. Každý vzorek byl homogenizován a následně proměřen 5krát. Ze získaných spekter bylo vypočteno průměrné spektrum.

Konstrukce chemometrických modelů

V této studii byly použity dvě chemometrické metody; metoda analýzy hlavních komponent (PCA) a metoda regrese částečně nejmenších čtverců (PLS). Metoda PCA byla použita pro identifikaci odlehklých spekter a pro nalezení signifikantní spektrální oblasti. Metoda PLS (varianta PLS-1, cit.^{8,9}) byla použita pro tvorbu chemometrických kalibračních modelů a pro následnou predikci obsahu minerálů v analyzovaných vzorcích. V souboru naměřených spekter nebyla metodou PCA nalezena žádná odlehlá spektra. Jako významné byly metodou PCA vybrány dvě spektrální oblasti: 4000–2750 cm⁻¹ a 1300–400 cm⁻¹. V oblasti



Obr. 1. Ukázka IČ spekter (vzorky *K-66* a *K-67*); Popis spekter: 3696–3650 cm^{-1} oblast valenčních vibrací vnějších strukturálních OH skupin, 3620 cm^{-1} valenční vibrace vnitřní strukturální OH skupin, 1450 cm^{-1} oblast valenčních vibrací CO_3^{2-} skupin, 1120–1000 cm^{-1} trojpás valenčních vibrací Si-O skupin, 938 cm^{-1} pás deformačních vibrací vnějších OH skupin, 915 cm^{-1} pás deformačních vibrací vnitřních OH skupin, 800–649 cm^{-1} pásy vibrací Si-O, 530 cm^{-1} pás deformačních vibrací Al-O-Si, 472 cm^{-1} pás deformačních vibrací Si-O-Si, 430 cm^{-1} pás deformačních vibrací Si-O

4000–2750 cm^{-1} se nacházejí pásy $\nu(\text{O-H})$. V oblasti 1300 až 400 cm^{-1} se nacházejí pásy $\nu(\text{Si-O})$, pásy $\delta(\text{O-H})$, $\delta(\text{Al-Fe-OH})$, $\delta(\text{Al-O-Si})$, $\delta(\text{Si-O-Si})$ ⁷. Ukázky IČ spekter vzorků *K-66* a *K-67* jsou uvedeny na obr. 1.

Pro sjednocení optické dráhy ve všech naměřených spektrech byla použita korekční funkce MSC (Multiplicative Signal Correction). Nalezení optimálního počtu faktorů bylo provedeno z minima křivky PRESS^{10,11} (Predicted Residuals Sum of Squares). Pro validaci vytvořených kalibračních chemometrických modelů byla použita cross-validační technika².

Výsledky a diskuse

Analýza kontrolních vzorků (odhad správnosti)

Pro odhad správnosti výsledků obsahu minerálů bylo použito 6 vzorků (*A–F*). Obsahy minerálů v kontrolních vzorcích získané predikcí z chemometrických modelů jsou uvedeny v tab. I. V této tabulce jsou rovněž uvedeny obsahy minerálů stanovené referentní metodou (XRD) a relativní chyba měření (RE).

Pro porovnání statistické shody výsledků s výsledky XRD metody byly použity tři statistické testy: párový test,

Tabulka I

Analýza kontrolních vzorků (správnost metody)^a

Vzorky	Chlorit (Iib-2)			Muskovit (2M1)			Plagioklas (Albit)			Křemen		
	XRD		IR	XRD		IR	XRD		IR	XRD		IR
	<i>w</i> [hm.%]	<i>w</i> [hm.%]	RE [%]	<i>w</i> [hm.%]	<i>w</i> [hm.%]	RE [%]	<i>w</i> [hm.%]	<i>w</i> [hm.%]	RE [%]	<i>w</i> [hm.%]	<i>w</i> [hm.%]	RE [%]
A	8	7	10	42	27	37	3	3	12	40	40	2
B	3	6	89	37	41	10	7	5	23	53	48	10
C	6	7	24	15	20	35	2	2	10	42	23	44
D	11	15	41	10	10	1	27	22	20	52	37	29
E	20	19	4	35	33	5	16	14	14	25	28	12
F	19	20	4	30	34	14	16	13	21	36	32	11

^a XRD – výsledky analýzy metodou rentgenové difrakce, IR – výsledky analýzy pomocí chemometrických modelů, *w* – obsah minerálů, RE – relativní chyba měření

test porovnání dvou výběrů a Youdenova grafická metoda^{12,13}. Použitými statistickými testy byla prokázána shodnost výsledků získaných predikcí z chemometrických modelů s výsledky referenční metody.

Hodnota RE predikovaných obsahů minerálů se pohybovala v rozmezí 1,21 % až 88,67 %. Hodnota 88,67 % u analýzy chloritu (IIb-2) vzorku *B* byla ojedinělá; další takto vysoké hodnoty RE již nebyly zjištěny. Extrémní výše této chyby je vysvětlitelná velmi nízkým obsahem daného minerálu. Ojediněle (u čtyř výsledků) byly nalezeny hodnoty RE kolem 40 %; většina hodnot RE se nicméně pohybovala kolem akceptovatelné hranice 20 %. Žádná výrazně vyšší hodnota RE nebyla nalezena u chemometrického modelu pro predikci obsahu plagioklasu.

Analýza kontrolních vzorků (odhad opakovatelnosti metody)

Pro odhad přesnosti výsledků obsahu minerálů získaných predikcí z chemometrických modelů byly použity 2 vzorky (*G*, *H*). U vzorku *G* byly obsahy minerálu přibližně uprostřed koncentračního rozsahu; u vzorku *H* se hodnoty obsahu minerálů nacházely na spodní hranici koncentračního rozsahu. Kontrolní vzorky byly v průběhu měsíce opakovaně (10×) připravovány a měřeny. Pro odhad opakovatelnosti metody byla použita relativní směrodatná odchylka získaná z výsledků opakovaně prováděných měření. Výsledky měření pro odhad opakovatelnosti metody jsou uvedeny v tab. II.

Při analýze kontrolního vzorku *G* byla zjištěna velmi dobrá opakovatelnost výsledků obsahu minerálů z chemometrických modelů (do 5 %). V případě predikce obsahu křemene byla nalezena hodnota reprodukovatelnosti nižší než 1 %. Při analýze vzorku *H* byly nalezeny vyšší hodnoty opakovatelnosti. To je pochopitelné, neboť se jednalo o vzorek s obsahem minerálů na spodní hranici koncentračního rozsahu.

Závěr

V této studii byla navržena metoda pro kvantitativní fázovou analýzu majoritních minerálů v jílovcích a jílových břidlicích chemometrických zpracováním IČ spekter. Byla provedena predikce obsahu majoritních minerálů – chlorit (IIb-2), muskovit (2M1), plagioklas (albit) a křemen – ve vzorcích jílovců a jílových břidlic pomocí vytvořených chemometrických kalibračních modelů. Pro nezávislé zjištění obsahu minerálů byla použita referenční metoda – Rietveldova metoda XRD analýzy. IČ spektra vzorků hornin byla naměřena technikou DRIFT. Byly použity dvě chemometrické metody PCA a PLS.

Pomocí kontrolních vzorků byla provedena analýza správnosti výsledků predikovaných z vytvořených kalibračních modelů. Statistickými testy (párový test, porovnání dvou výběrů, Youdenova grafická metoda) byla prokázána statistická shoda mezi výsledky predikovanými z chemometrických modelů a výsledky nalezenými pomocí referenční metody. Jako parametr odhadu správnosti metody byla použita relativní chyba. U většiny kontrolních vzorků byla zjištěna relativní chyba do 20 %. Opakovatelnost vytvořených kalibračních modelů byla vyjádřena relativní směrodatnou odchylkou. Pro vzorky neobsahující výrazně nízké obsahy minerálů byla dosažena reprodukovatelnost do 5 %.

Na základě výsledků získaných v této studii je možno konstatovat, že chemometrické zpracování IČ spekter je možno použít jako spolehlivou alternativní metodu k (v současnosti) nejpoužívanější metodě kvantitativní fázové analýzy hornin – Rietveldově metodě XRD analýzy. Negativní stránkou navržené metodiky je nutnost časově náročnější tvorby chemometrických modelů. Za pozitivní metody lze označit rychlost IČ analýzy, snadnou (a rychlou přípravu vzorků) a v neposlední řadě i značné rozšíření IČ spektroskopie v různých typech laboratoří.

Tato práce vznikla při řešení projektu č. CZ.1.05/2.1.00/01.0040 „Regionální materiálově technologické výzkumné centrum“, v rámci Operačního programu

Tabulka II
Analýza kontrolních vzorků (opakovatelnost metody)

Minerál	Vzorek ^a			
	<i>G</i>		<i>H</i>	
	w_{IR} [hm.%]	RSD [%]	w_{IR} [hm.%]	RSD [%]
Chlorit (IIb-2)	21	4	1	68
Muskovit (2M1)	41	4	25	4
Plagioklas (Albit)	14	5	3	19
Křemen	33	1	30	2

^a w_{IR} – obsah minerálu zjištěný pomocí chemometrických modelů, RSD – relativní směrodatná odchylka

Výzkum a vývoj pro inovace, financovaného ze strukturálních fondů EU a ze státního rozpočtu ČR.

Studie byla rovněž částečně financována z projektů specifického výzkumu SP2013/64 a SP2013/56.

LITERATURA

1. Kössler I.: *Kvantitativní infračervená spektrometrická analýza*. SNTL, Praha 1970.
2. Rohman A., Che Man Y. B.: *Vibr. Spectr.* 55, 141 (2011).
3. Geladi P., Kowalski B. R.: *Anal. Chim. Acta* 185, 1 (1986).
4. Khoshayand M. R., Abdollahi H., Shariatpanahi M., Saadatfard A., Mohammadi A.: *Spectrochim. Acta* 70, 491 (2008).
5. Amerta S., Garriques S., de la Guardia M.: *Anal. Chim. Acta* 596, 330 (2007).
6. Moneeb M. S.: *Talanta* 70, 1035 (2006).
7. J. Madejová J., Komandel P.: *Clays Clay Miner.* 49, 410 (2001).
8. Wagieh N. E., Hegazy M. A., Abdelkawy M., Abdelaleem E. A.: *Talanta* 80, 2007 (2010).
9. Khoshayand M. R., Abdollahi H., Shariatpanahi M., Saadatfard A., Mohammadi A.: *Spectrochim. Acta* 70, 491 (2008).
10. Luis M. L., Fraga J. M. G., Jiménez A. I., Hernández O., Arias J. J.: *Talanta* 62, 307 (2004).
11. Sanz-Asensio J., Martínez-Soria M. T., Plaza-Medina M., Pérez Clavijo M.: *Talanta* 54, 953 (2001).
12. Meloun M., Militký J.: *Kompendium statistického zpracování dat*. ACADEMIA, Praha 2006.
13. Eckschlager K., Horák I., Kodejš Z.: *Vyhodnocování analytických výsledků a metod*. SNTL, Praha 1980.

J. Josieková and M. Ritz (*Department of Analytical Chemistry and Materials Testing, Technical University, Ostrava*): **Determination of Major Minerals in Claystone and Clay Slates Using Infrared Spectroscopy and Chemometric Analysis**

The title objective of this work was achieved using diffuse reflectance IR spectrometry. Chemometric calibration models were used for the determination of chlorite, muscovite, albite and quartz. Principal component analysis (PCA) and partial least-squares (PLS) regression were used in chemometry at 4000–2750 cm⁻¹ and 1300–400 cm⁻¹. The models were formed by PLS regression. The mean relative error up to 30 % was found for most controls. With the exception of two samples, the relative standard deviation up to 5 % was achieved.