

IR-spektroskopi af mineraler

- en metode der ikke forældes

Af forsker Jimmy Bak, Forskningscenter Risø.

IR-spektroskopi er velegnet til at analysere både amorf og krystallinske stoffer i ren tilstand, og til måling af urenheder i lave koncentrationer. Som eksempel på brugen af teknikens muligheder er forskellige karbonatholdige prøver blevet analyseret.

Anvendelse af IR-spektroskopi til analyse af kemiske forbindelser tog fart i halvtredserne, da instrumenter til måling af infrarødt lys blev kommercielt tilgængelige. IR-spektroskopi blev særligt udbredt blandt kemikere, der arbejdede med organiske forbindelser. De er forholdsvis lette at måle på, og da man samtidig kunne lave de enkelte forbindelser relativt nemt, kunne man opbygge en viden om forskellige forbindelsers infrarøde spektre dvs. hvert stofs unikke måde af absorberet IR-lys på.

I starten af tresserne begyndte mineralogere at anvende IR-spektroskopi til analyser af mineraler. Det første problem der skulle løses var, hvorledes man skulle håndtere de prøver, der skulle analyseres. Organiske forbindelser på væskeform eller som bløde faste materialer var, i modsætning til de hårde mineraler, nemme at arbejde med. Tolkningen af mineralspektrene var desuden meget mere kompleks sammenlignet med spektrene af de organiske forbindelser. Dette skyldes, at strukturen af mineralerne er kompleks og de kemiske forbindelser, der udgør mineralet påvirker hinanden gensidigt. Begge forhold har indflydelse på mineralspektrets udseende.

I perioden fra midten af tresserne og frem til starten af halvfjerdsenerne undersøgte man en del forskellige mineralgrupper med IR, og dermed blev grunden lagt til et stort erfaringsmateriale om naturligt forekommende og teknisk fremstillede mineralers, og glas' og cements, infrarøde spektre.

Interessen for anvendelsen af IR-spektroskopi til analyse af bl.a. mineraler og organiske forbindelser kulminerer i begyndelsen af halvfjerdsenerne, hvilket skal ses i sammenhæng med, at IR som eksperimentel teknik var ved at blive overgået af andre analyseteknikker. Denne udvikling



Et moderne IR-spektrometer er ikke en stor sag. Selve apparatet ligger i den grå kasse, og IR-lyset hentes op til prøven og igen ned til detektoren vha. spejle i de to tårne. (Foto: forfatteren)

er vendt efter, at nye IR-instrumenter fra midten af firserne blev gjort kommercielt tilgængelige. Disse instrumenter bygger på et måleprincip, der tillader IR-spektre at blive målt meget hurtigere og mere præcist i modsætning til hvad instrumenterne, der blev anvendt i tresserne, kunne præstere. Med fremkomsten af disse instrumenter har IR-spektroskopien fået en kolossal opblomstring, apparaterne anvendes i dag inden for mange områder, det være sig analyse af gasser, væsker, faste stoffer af såvel organiske som mineralske materialer, samt studier af overflader og af kemiske reaktioner etc.

Kemiske bindinger i faste stoffer

Med IR-spektroskopi måles de kemiske bindinger i faste stoffer. Alle faste stoffer består af atomer, som er bundet sammen af covalente, ioniske eller metalliske bindinger. I organiske forbindelser vil det typisk være covalente bindinger, som dominerer, mens det i uorganiske krystallinske og amorfte forbindelser er en kombination af covalente og ioniske bindinger, der holder atomerne sammen.

Krystallinske materialer er kendetegnet ved, at atomerne er bundet i en overordnet og repetérbar struktur, medens amorfte stof-

fer helt mangler krystallernes regelmæssige strukturer.

Mineraler absorberer infrarødt lys

Infrarød spektroskopi karakteriserer krystallinske og amorfte stoffer ud fra elektroniske ladningsforhold og bindingslængder atomerne imellem. Med belysning i det fjern-infrarøde spektralområde 500-100 cm^{-1} (bølgelængde 20-100 mm) kan krystallernes gittersvingninger sættes i gang (exciteres).

En del mineraler er opbygget af ioniske bindinger mellem positive metalioner og sammensatte negative ioner, som eksempelvis sulfat-ionen (SO_4^{2-}) og karbonat-ionen (CO_3^{2-}). Atomerne i den sammensatte ion er igen bundet sammen med covalente bindinger. Med belysning i det midt-infrarøde spektralområde 5000-500 cm^{-1} (bølgelængde 2 - 20 mm) kan de sammensatte ioner exciteres dvs. ionerne absorberer energi fra lyset. Den absorberede energi får atomerne til at vibrere og rotere omkring deres indbyrdes bindinger i den sammensatte ion. Bølgelængden af den lysenergi, som absorberes, afhænger både af hvilke atomer der indgår i bindingen, atomernes indbyrdes afstand og masse, elektriske forskellige atomerne imellem og af, hvilken

overordnet struktur ionerne er en del af (amort eller krystallint materiale, og evt. krystaltype).

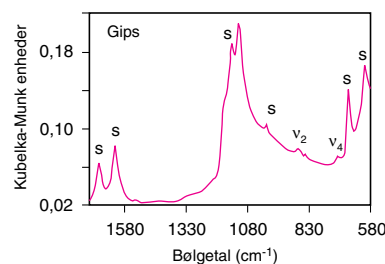
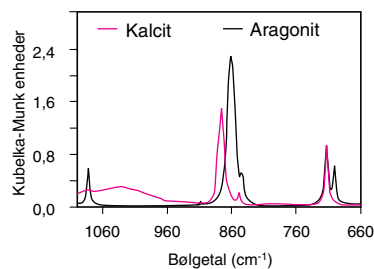
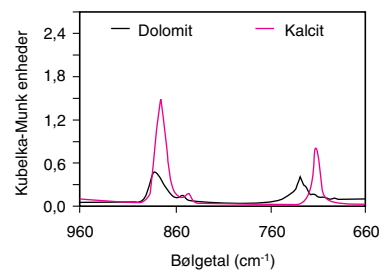
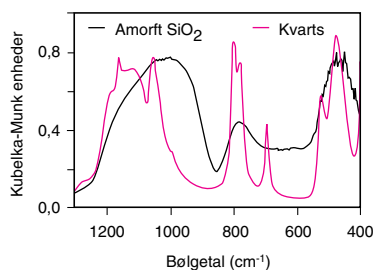
Den absorberede energi som funktion af bølglængden målt med IR-spektroskopi er *vibrationsspektret* (absorptionsspektret) for materialet. Spektret indeholder ofte flere *vibrationsbånd* (absorptionsbånd) afhængig af stoffets mineralsammensætning og disses sammensatte ioner. Antallet af vibrationsbånd stiger i takt med, at de mineralske forbindelser bliver mere komplekse - dvs. at antallet af forskellige atomer, og dermed kemiske bindinger, øges. Figuren oven for viser IR-spektret af kvarts og SiO₂-glas. Det er et eksempel på, at to prøver med henholdsvis en krystallinsk og amorf struktur kan adskilles med teknikken, selvom prøverne er kemisk identiske.

IR-analyse af karbonater

IR-spektroskopi anvendes til at analysere udvalgte mineralers kemiske sammensætning og struktur. Her er der valgt at fokusere på analyse af karbonat-forbindelser, men teknikken er også meget velegnet til eksempelvis at analysere silikater, sulfater, fosfater, hydroxider, oxider og glasser.

Karbonater er kemiske forbindelser, hvor karbonat-ioner er ionisk bundet til en eller flere slags metalioner. I karbonat-ionen er kulstofatomet covalent bundet til de tre iltatomer. Alle atomerne ligger i samme plan med kulstofatomet i centrum og iltatomerne placeret med en indbyrdes vinkelafstand på 120°. I denne ligevægtsgeometri er karbonat-ionen elektrisk neutral.

Med infrarød spektroskopi måles karbonat-ionens absorptionsspektrum - dvs. de



Resultatet af en måling med IR-spektroskopi præsenteres med en kurve med ændringen i strålen givet som funktion af bølglængden. (Grafik: Forfatteren)

absorptionssbånd, der hører til de forskellige vibrationer mellem kulstofatomet og iltatomerne. Atomernes vibrationer kan dels foregå i det plan de ligger, men ud af det. Sammensatte ioner, der er elektriske neutrale, har et spektrum, hvis nogle af forskydningerne imellem atomerne (og dermed forskydninger af elektronerne) resulterer i, at ionen får et dipolmoment. Vandmolekylet (H₂O) har f.eks. et permanent dipolmoment på grund af dets geome-

triske form (vinklet) og forskellen i elektronegativitet mellem iltatomet og brintatomene.

Karbonat-ionen har ikke dette permanente dipolmoment, men der opstår mulige dipolmomenter ved vibrationer og forskydninger atomerne imellem, da det bryder den oprindelige geometri. Dette åbner op for absorption af elektromagnetisk stråling (IR-lys). Antallet af stærke absorptionsbånd i karbonat-ionens spektrum kan populært siges at stemme overens med antallet af forskellige forskydningsmønstre i ionen mellem kulstof og iltatomer, som resulterer i dannelsen af elektriske dipoler.

Den nøjagtige placering af de enkelte bånd i karbonat-ionens spektrum er afhængig af, hvilken krystalstruktur ionen er en del af. Naturlige karbonatforbindelser forekommer primært i to forskellige krystalinske former med henholdsvis, kalcitisk og aragonitisk struktur. IR-spektret af CO₃²⁻ ionen er afhængigt af, om ionen er bundet i den ene eller den anden struktur. Dette skyldes, at de elektriske omgivelser for karbonat-ionen er afhængig af, hvilken krystalstruktur den er bundet i.

Spektret fra kalcit er derfor markant forskellig fra spektret fra aragonit. Sammenligner man spektret fra en aragonit og en kalcitprøve ser man, at kalcits absorptionsbånd ved 713 cm⁻¹ er splittet op i to bånd i aragonitspektret. Endvidere er der et ekstra bånd ved 1080 cm⁻¹ i aragonitspektret. Det er derfor relativt let med IR-spektroskopi at fastslå, om en karbonatprøve har kalcitisk eller aragonitisk struktur.

Man observerer også en svag, men målbar, ændring af absorptionsbåndenes place-

Analyse med IR-spektroskopi

FTIR spektrometeret består i princippet af en IR-lyskilde, et interferometer og en IR-detektor. IR-lyset bliver moduleret af interferometeret og passerer ud gennem en teleskoparm. En anden teleskoparm leder så IR-lyset til detektoren. Imellem de to teleskoparme kan forskellige tilbehør til måling på væsker, gasser, film, pulvere og faste stoffer placeres. På billedet ses et tilbehør til måling på film mellem teleskoparmene.

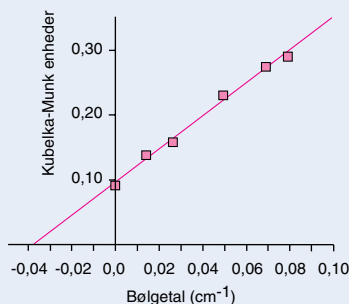
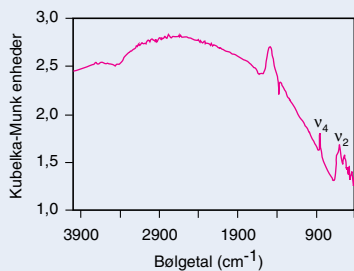
Mineralprøven, der skal analyseres, findeles først. Da de absorberer kraftigt i det midt-infrarøde spektralområde er det nødvendigt med en kraftig fortynding (typisk 1:20 i vægtenheder) med et infrarødt transparent salt, f.eks. kaliumklorid eller bromid. Pulverprøven kommer i en prøvekop, som indsættes i IR-udstyret. Dele af

det IR-lys, der belyser mineralprøven, trænger et stykke ned i pulveret, før det tilbagereflekteres og måles detektoren. Dele af det lys, som trænger ned gennem pulveroverfladen, absorberes af mineralerne. Det tilbagereflekterede lys vil derfor *mangle* intensitet i de bølglængdeområder, hvor mineralet absorberer IR-lys. Mineralerne bliver genkendt på dette manglende IR-lys.

Den tid der bruges på at analysere en prøve kan opdeles i den tid der går på at finde prøven (ca. 10-20 min), og den tid det tager at måle spektret med FTIR instrumentet (fra få sekunder til ca. 10 min).

Når kvantitative analyser foretages, er det essentielt at pulverets pakkeæthed, partikelstørrelser og overfladebeskaffenhed kan gentages fra prøve til prøve.

Standard-additionsmetoden



Tilstedeværelsen af strontianit i superlederpulveret kan ses på vibrationspektret. Ved standardadditionsmetoden tilsætter man stigende mængder strontianit til en række prøver af superlederpulveret. Ved at måle på størrelsen af vibrationsbåndene fra disse

prøver, er det muligt at ekstrapolere og dermed bestemme strontianitindholdet i det rene superlederpulver. Skæringen med x-aksen i den viste graf giver strontianitindholdet i udgangsprøven.

ring, når karbonatforbindelsens metalion byttes ud. I dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) er calcium- og magnesium-ioner placeret skiftevis i en calcitstruktur. Magnesium-ionerne i dolomitkrystallen resulterer i, at de elektriske omgivelser for karbonat-ionen er

anderledes end i calcitkrystallen. Denne ændring af de elektriske forhold i krystallen bevirker at båndene i dolomitspektret er flyttet i forhold til båndene i calcitspektret.

Bestemmelse af karbonater

IR-spektroskopi er også velegnet til at bestemme mineraler i blandede materialer. På forrige side er IR-spektret af gips produceret på et elværk ved afsvovling af røggassen vist. Spektret er domineret af sulfationens (SO_4^{2-}) absorptionsbånd, der skyldes vibrationer mellem svovlatomet og de fire tilhørende iltatomer. Som for karbonat-ionen gælder det også for sulfat-ionen, at spektrets udseende, antal bånd og disses indbyrdes placering i spektret, er afhængig

af, hvilken overordnet struktur sulfat-ionen er en del af. Gipsspektret ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) er derfor markant forskelligt fra anhydrit (CaSO_4) og bassanit ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) spektrene. Spektret fra gips viser også spor af den calcit, som blev anvendt til udfældning af gipsen. ν_2 og ν_4 calcitbåndene ved 713 og 877 cm^{-1} ses i gipsspektret.

Karbonater i superlederpulvere

Karbonater og hydroxider kan dannes i råmaterialerne til superledere, hvis der er frie metaloxider i dem, og de bliver udsat for luftens CO_2 og vanddamp. Hvis disse pulvere indeholder bare små mængder karbonat, vil de frigive kuldiioxid, når de opvarmes under forarbejdningen. Denne kuldiioxid giver en anden struktur i den færdige superleder, og det forringer dens elektriske egenskaber. I et samarbejdsprojekt mellem bl.a. NKT Research og Forskningscenter Risø er en IR-spektroskopisk metode derfor udviklet til *kvantitativ* analyse af karbonatindholdet i superlederpulvere.

Til udvikling af målemetoden blev der brugt laboratoriefremstillede pulvere til superlederfabrikation med et lavt indhold af karbonat. Superlederpulverne indeholder bl.a. oxider af grundstofferne Ca, Sr, Pb, Bi og Cu. Ovenfor er der vist et absorptions-spektrum af et superlederpulver med karakteristiske karbonatbånd ved 1450 cm^{-1} og 850 cm^{-1} .

En kvalitativ IR-analyse fastslog, at karbonat primært var tilstede i form af strontianit (SrCO_3). Måling af indholdet blev foretaget på to forskellige måder. Dels blev størrelsen af vibrationsbåndene fra strontianit målt på meget rene, fortyndede strontianitprøver. Resultatet herfra blev brugt til at beregne superlederpulverets indhold af strontianit ud fra størrelsen af strontianits absorptionsbånd. Desuden blev indholdet målt ved hjælp af standardadditionsmetoden. De to metoder gav næsten identiske resultater. Detektionsgrænsen for bestemmelse af karbonater i superlederpulvere med IR-spektroskopi er ca. 10^{-4} vægtprocent.

Mineralanalyse med IR-spektroskopi?

Med udviklingen af moderne FTIR instrumenter har IR-spektroskopi anvendt til kemisk analyse fået en renaissance. Det er bare et spørgsmål om tid før de traditioner for IR-analyse af mineraler, der blev opdyrket i tresserne, vil blive videreført på hurtigere og mere præcise instrumenter. Indenfor den sidste tiårsperiode er moderne IR-spektroskopi særligt været anvendt til analyse af mineralindholdet i flyveakser, cement og analyse af superlederpulvere for urenheder. Kombineres fjern- og midt-infrarød spektroskopi fås et særdeles slagkraftigt analyseværktøj til strukturopklaring og til detektion af urenheder i lave koncentrationer. ■

BRONDBORINGSFIRMAET BRØKER I.S.

Kontor og værksted: Telefon 59 44 04 06
Spånnebæk 7, 4300 Holbæk.
Fax 59 44 69 00

Thomas Brøker, privat 59 44 08 71
Bil 30 53 38 71

Henrik Brøker, privat 53 43 09 94
Bil 30 53 69 94



VORT SPECIALE ER:

BRONDBORING, rotations- og tørboring.

REGENERERING af borer.

PRØVEPUMPNING af borer og kildepladsundersøgelser med avanceret elektronisk udstyr og EDB-behandling.

Vi forhandler GRUNDFOS pumper og vort veludstyrede værksted renoverer Grundfos dykpumper.

Vi leverer og monterer underjordiske GLASFIBERPUMPEBRØNDE af eget fabrikat med udstyr i rustfrit stål tilpasset de aktuelle dimensioner.

Miljøteknik

Forureningsundersøgelser i jord, grundvand og recipienter.

Udarbejdelse og tilsynsføring med afværgeforanstaltninger.

Lokalisering af nedgravede metalgenstande/tanke med protonmagnetometer.



42 18 75 66

Hovedkontor:
Vassingerødvej 145
3540 Lyngby

Nykøbing F.:
Højbogade 12-14
4800 Nykøbing F.