RTG prášková difraktometrie

Příprava preparátů pro měření

Příprava práškových vzorků

Cílem každého měření v práškové difraktometrii je získání kvalitních dat, která je možné správně interpretovat a analyzovat. Prvním krokem k úspěchu je kvalitně připravený preparát studovaného vzorku.

V obecném případě zahrnuje příprava vzorku řadu kroků jako je drcení, mletí, rozpouštění, sušení nebo lepení. Vždy je třeba mít na paměti, že preparát připravený pro měření, musí ve všech směrech reprezentovat původní vzorek.

Při měření preparátu vzorku nás zajímají především tyto informace:

- Přesné pozice difrakčních maxim
- Intenzity difrakčních maxim
- Distribuce intenzit jako funkce difrakčního úhlu

Technika přípravy preparátů

Techniky přípravy vzorků mohou být různé v závislosti na vlastnostech materiálu, jeho množství, zrnitosti, účelu pro který vzorek připravujeme nebo na čase, který jsme schopni či ochotni přípravě věnovat. Optimální technika by měla splňovat tyto požadavky:

- **reprodukovatelnost** (pokud opakujeme přípravu vzorku stejnou technikou, měl by být rozdíl mezi vzorky minimální)
- **správnost** (příprava by neměla být zatížena systematickými ani náhodnými chybami)
- **jednoduchost a rychlost**

Obecně existují dva typy vzorků: práškové, které zpravidla převažují, a kusové, které nejde podrtit na prášek. Jedná se zejména o různé kovy a slitiny, polymery, keramiku, nebo vzorky, které mají složení povrchu odlišné od uvnitřní části vzorku.

Příprava kusových preparátů

V ideálním případě mají kusové vzorky tvar destičky s rovným povrchem. Pak stačí jen upravit rozměr vzorku a vložit jej do držáku daného přístroje. Tímto způsobem mohou být studovány různé povlaky a nátěry. V případě, že je vrstva velmi tenká, musíme si být vědomi, že nosný substrát bude přispívat do výsledného spektra a musíme s tím počítat.

V případě slitin není zpravidla problém připravit rovný povrch leštěním. V dalším kroku je třeba zajistit, aby povrch kusového preparátu byl tangenciální vzhledem k fokusační kružnici difraktometru. To se zpravidla provádí takovým uchycením, kdy je plocha rovnoběžná s držákem vzorku. Velmi vhodným materiálem je např. plastelína nebo vosk, na které se preparát upevní a lehkým tlakem se uvede do rovnoběžné polohy s držákem.

Nezanedbatelná je i velikost vzorku. Ten by měl svým rozměrem přesáhnout velikost oblasti ozářené RTG svazkem a zároveň by se měl vejít na držák nebo do vzorkové komory. Ideální rozměry jsou závislé na používaném přístroji, zpravidla destička o rozměrech 20x20 mm je vyhovující.

Příprava kusových preparátů

Povrch vzorku má velký vliv na kvalitu konečného výsledku měření. Ideální vzorek je zcela rovný, každá nepravidelnost a nerovnost povrchu může způsobit posun difrakčních maxim a jejich rozšiřování.

Tažné a kujné kovy mají po řezání na povrchu tenkou vrstvu, která je plasticky deformovaná. To může být příčinou odlišných výsledků nebo může dojít k jejich zkreslení. Tuto plasticky deformovanou vrstvu lze odstranit chemickým nebo elektrochemickým leštěním, případně leptáním. Vzorky kovů by měli být kontrolovány z hlediska velikosti zrna, zvláště v případě předpokládané aplikace kvantitativní fázové analýzy.

Křehké materiály (horniny, keramika) mohou být studovány ve formě kusových vzorků. V takovém případě se vyřízne potřebná destička diamantovou pilou. Takové vzorky pak zpravidla stačí na nosič nalepit. Bez problémů lze podrobit RTG studiu i nezakrytý výbrus.

Obecně je třeba u kusových vzorků předem počítat s jejich přednostní orientací.

Výběr materiálu pro práškový vzorek

Pro přípravu práškového vzorku je potřeba maximálně několik gramů vzorku (podle typu držáku a přístroje). Důležitým krokem je výběr právě oněch několika gramů. Musí se jednat o vzorek reprezentativní, tudíž je třeba použít postupu hrubého mletí, kvartace a následného jemného domletí a natření.

Hrubé mletí vzorku se zpravidla provádí v mlýnech nebo drtičích nejrůznějšího typu. Výsledným produktem je zpravidla materiál se zrny do 0,5 mm.

Jemné mletí prášku

Jedná s o závěrečné mletí vzorku v množství zpravidla nepřesahující 5g materiálu. Tato operace má hlavní význam při získávání přesných intenzit během rentgenografického měření. Je třeba rozlišit tyto pojmy:

- **zrno** je mechanicky oddělitelná volná částice v práškovém vzorku
- **krystalit** je souvislá čistá fáze, která zaujímá část nebo celý objem zrna
- **koherentní doména** je krystalit s dokonalou nebo téměř dokonalou strukturou, který zaujímá část nebo celý krystalický objem.

Jemné mletí prášku

Existují tři hlavní jevy, které ovlivňují intenzity difrakčního záznamu z hlediska velikosti částic:

- **primární extinkce**, která redukuje intenzity
- různý počet reflektujících krystalitů v různých vzorcích způsobuje statistické fluktuace intenzit
- **mikroabsorpce**, která způsobuje systematické změny v intenzitách

Jediným způsobem, jak odstranit mikroabsorpci a tím zachovat správnost intenzit, je redukce velikosti částic. V některých případech je nutná redukce až na částice o velikosti 1μm. Průměrná hodnota velikosti částic, která potlačuje mikroabsorbční vlivy, je kolem 10 μm.

Mlecí zařízení

Je několik zařízení, která pomáhají účinně redukovat velikosti částic:

- **achátová miska** a tlouček představují sice značnou námahu, ale při přípravě malého množství vzorku nebo citlivého materiálu (organika, fáze snadno podléhající fázovým přechodům apod.) jsou naprosto nepostradatelné,
- **mechanické mlýny**, které se používají hlavně k redukci velikosti částic na středně hrubý až jemný prach. Jsou to např. vibrační zařízení, zařízení s rotujícími částmi (koule, tyče) nebo automatické třecí misky.

U jednotlivých zařízení je potřeba znát správnou dobu mletí na požadovanou velikost částic. Pokud je tato doba překročena, prášek pak obsahuje vysoký podíl částic pod 1 μm, který způsobuje rozšiřování difrakčních profilů. Velmi opatrní musíme být u výběru materiálu, ze kterého je mlýn zhotoven. Je třeba vybírat takové, kde nedochází ke kontaminaci.

Média pro mletí prášků

Mletí a natírání prášku může být prováděno ve vzduchu nebo v roztoku. Mletí v roztoku má několik výhod:

- křivka distribuce velikosti částic je užší
- krystality jsou mnohem méně poškozeny a méně vzniká pnutí v povrchových částech částic
- při mletí v roztoku je zpravidla rychleji dosaženo výsledku

Použitá kapalina musí být inertní vůči mletému materiálu a měla by mít nízký bod varu. To je potřebné při odstranění zbytku kapaliny - zpravidla stačí jen velmi slabé zahřátí. Jako nejvhodnější se jeví alkoholy (metanol, etanol, propanol), éter nebo aceton.

Problémy při mletí prášku

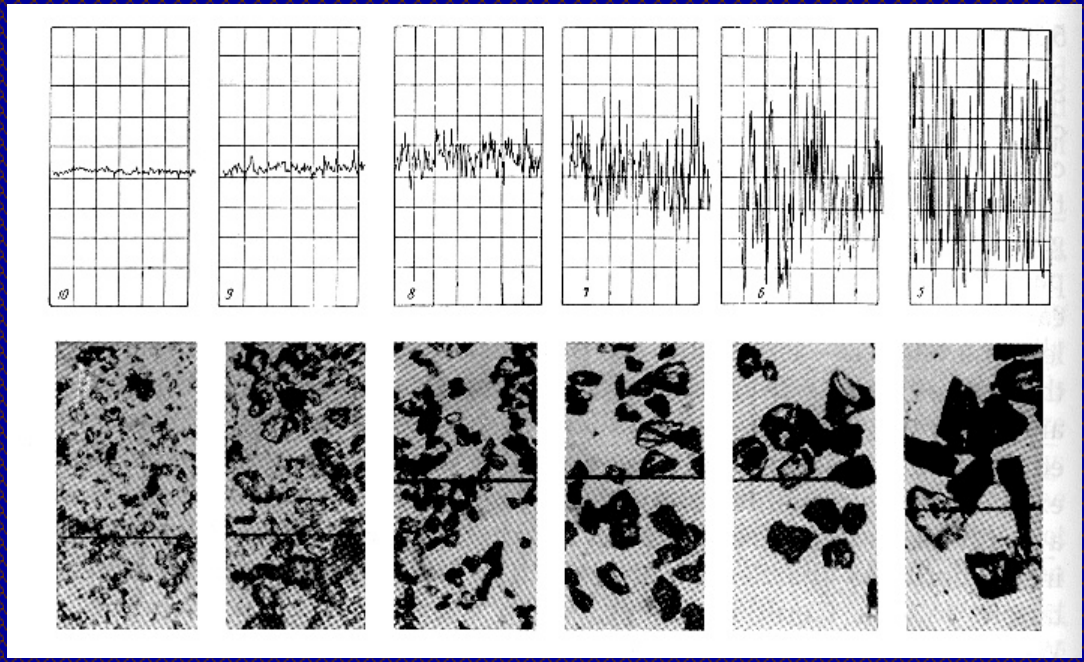
Prvním problémem je kontrola velikosti zrn. Pomocí sítovacích metod jsme schopni oddělit frakci pod 44 μm (325 mesh). Je to ale velmi zdlouhavá a namáhavá práce. Existuje i řada automatizovaných technologií, které jsou ale poměrně drahé. Možností je také kontrola pomocí elektronového mikroskopu.

Jinou cestou přímé kontroly mletí je měření difraktovaných intenzit. Pokud jsou koherentní domény příliš velké, můžeme očekávat špatnou reprodukovatelnost měření intenzit. Koeficient variace takového měření odpovídá času mletí a klesá se stoupajícím specifickým povrchem prášku.

Příliš silné a intenzivní mletí může způsobit přímou destrukci struktury (uspořádání atomů nebo molekul) a následnou amorfizaci prášku. To se týká především organických látek se slabě vázanými molekulami, nebo i některých minerálů s anizodezmickou strukturou. Šířka difrakčních píků vzrůstá s poklesem velikosti krystalitů a vzrůstem mřížkového pnutí. Zpravidla nedochází k poklesům integrálních intenzit difrakčních maxim.

Problémy při mletí prášku

Vliv velikosti částic preparátu na fluktuaci intenzit v difrakčním záznamu.



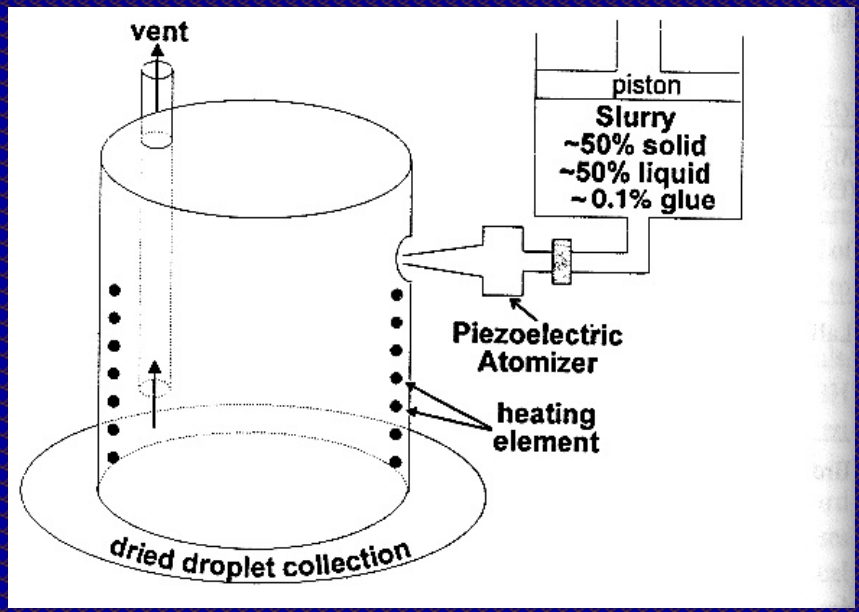
Homogenita a agregace prášku

Agregace prášku pro difrakční účely má velký význam zvláště v případě tabulkovitých nebo jehlicovitých částic, kdy lze předpokládat přednostní uspořádání takových zrn. Někdy se používá technologie rozprašovaného sušení (spray drying), viz dále.

Mísení a následná homogenita prášku má velký vliv na výsledek měření, zvláště v případě kvantitativní fázové analýzy. Při jakémkoliv míchaní prášků (přidání vnitřního standardu, konstantního přídavku nebo ředidla) musí výsledek tvořit směs jednotného složení v objemu, který je menší než ozářená oblast vzorku. To není zpravidla žádný problém, protože obě fáze se smíchají před závěrečným třením na požadovanou jemnost prášku a tím dojde i k potřebné homogenizaci. Problémy nastávají, pokud míchané fáze mají diametrálně rozdílnou tvrdost. Může se stát, že měkčí fáze se během tření amorfizuje, zatímco tvrdší stále nemá požadovanou velikost.
V takovém případě se každá fáze natře zvlášť a následně se homogenizují.

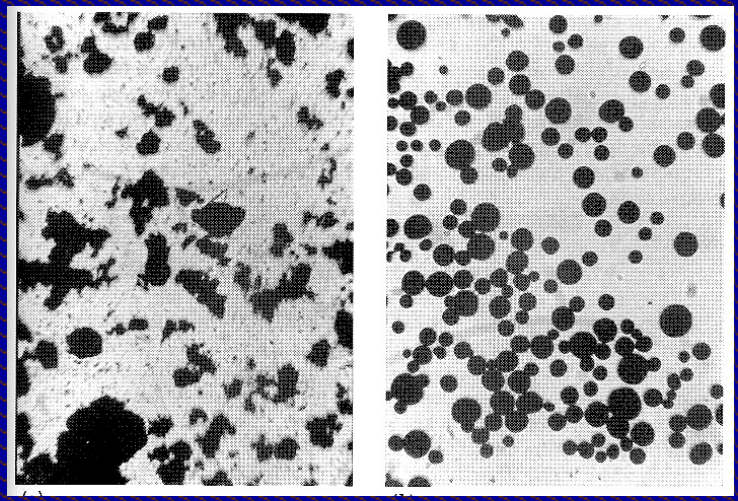
Spray - Drying

Technologie rozprašovaného sušení je cesta, jak potlačit efekt přednostní orientace v preparátu. Vzorek se za mokra mele na velikost částic kolem 10 μm. Vzniká roztok s obsahem asi 50% pevné fáze, do kterého se přidává malé množství alkoholu. Suspenze je poté atomizována v peci a kapičky usychají ještě před dopadem na stěnu komory.



Spray - Drying

Výsledkem jsou sférické částice o velikosti do 50 μm a díky svému tvaru nevykazují přednostní orientaci svých krystalitů. Tento postup se dobře osvědčil u takových materiálů, které v normálním stavu vykazují silnou přednostní orientaci (jílové minerály, wollastonit).



Upevnění vzorku

Uchycení vzorku do držáku nebo nosiče je individuelní pro každý přístroj a geometrii. Technika přípravy se řídí zejména podle:

- aktuální geometrie přístroje
- dosažitelného množství vzorku
- morfologie částic vzorku
- typu přednostní orientace vzorku

Vzorek a jeho uchycení by měli splňovat následující požadavky:

- dostatečná mechanická odolnost, která zajistí stálý tvar vzorku
- minimum cizích materiálů, jako je držák vzorku nebo jeho podklad, které způsobují přítomnost nežádoucích difrakcí v záznamu
- pro reflexní mód dostatečné množství materiálu v nekonečně silném vzorku
- pro transmisní mód optimální tloušťku vzorku

Příprava vzorku do nosiče

Práškový vzorek pro reflexní měření se zpravidla plní do dutin držáků různých hloubek. Plnění se provádí tak, aby povrch vzorku byl dokonale plochý. Držáky s dutinou nebo vybráním jsou zpravidla zhotoveny z hliníku nebo skla.

Způsob, jak je prášek plněn do nosiče, může mít velký vliv na získaná data a jejich zpracování.

Přední plnění vzorku do nosiče

Je to způsob plnění dutiny držáku z přední strany, která bude ozařována. Do dutiny se umístí větší množství prášku a stlačuje se sklíčkem nebo kovovou destičkou. Přebytečný prášek je postupně odstraňován ostrou hranou tak, aby se zachoval rovný povrch připravovaného vzorku. U vertikálních goniometrů je adheze částic prášku dostatečná, aby vzorek vydržel celý běh záznamu. Na horizontálních difraktometrech je třeba použít zpevňovacího materiálu - např. speciální lepidla nebo etylalkohol.

Tento způsob plnění je velmi náchylný k přednostní orientaci částic.

Zadní plnění vzorku do nosiče

Držák vzorku je položen na rovnou destičku s přebytkem vzorku, který je natlačen do dutiny držáku. Přebytečný vzorek je odstraněn ostrou hranou a dutina je uzavřena tenkým plíškem nebo destičkou. Celý držák je pak otočen a odstraněna zpevňovací destička na druhé straně. Tímto postupem dosáhneme toho, že zadní plocha je zcela plochá a bez trhlin či jiných nerovností. Silná tendence k přednostní orientaci částic je zachována. Lze tomu čelit použitím destičky s ne zcela rovným povrchem (v mikroskopických rozměrech), kdy jednotlivé neizometrické částice zaujímají tvar podle povrchu.

Boční plnění vzorku do nosiče

Zpravidla stejné držáky jako u předního a zadního plnění mají boční otvor, kterým je pěchován vzorek. Přední strana držáku je zakryta skleněnou destičkou nebo kovovým plátkem. Při zdusávání vzorku je potřeba použít většího tlaku a po naplnění se odstraní destička z přední strany držáku. V kolmém směru na povrch vzorku nepůsobil žádný tlak a tak lze předpokládat částečné potlačení přednostní orientace.

Průměrná porosita předně a zadně plněného vzorku je kolem 40%, bočně plněný vzorek má porositu kolem 50%. Proto u bočně plněných vzorků můžeme očekávat snížení intenzity difrakčních linií a vzrůst průniku RTG svazku díky nižším lineárním absorpčním koeficientům, což může vést k rozšiřování difrakcí a v krajním případě až ke ztrátě slabých difrakcí.

Stlačování vzorku do preparátu

Jde o techniku výroby kompaktního práškového vzorku, která je podobná metodě zadního plnění. Je zde zajištěna dostatečná hustota vzorku a plochost ozařované strany vzorku. Vzorek je stlačován v kruhovém držáku z hliníku. Náchylnost k přednostní orientaci je poměrně značná, výhodou je ale reprodukovatelnost výroby vzorku (stlačení pod stále stejným tlakem, dobrá kvalita povrchu). Používané tlaky se pohybují od 10 do 100 kg/cm^2. Tato technika se hojně využívá v RTG fluorescenční spektroskopii.

Naprašování vzorku na destičku

Volný práškový materiál je nasypán na destičku, která je zhotovena ze skleněné fólie nebo křemíkového monokrystalu. Použití monokrystalu, který je seříznut v nedifraktujícím směru je výhodné zvláště u malých množství materiálu. Prášek se na destičku upevňuje „lepivým“ materiálem (indulona, silikonový gel) nebo glycerolem. Tyto materiály však nesmí přispívat do difrakčního záznamu.

Tento typ přípravy vzorku je zpravidla technicky možný jen pro difraktometry v uspořádání Θ/Θ, kdy destička se vzorkem jsou v horizontální poloze a neotáčí se.

Práce se vzorky jílových minerálů

Vzorky jílových minerálů jsou velmi citlivé na přítomnost dalších složek. K nejběžnějším příměsím patří křemen, živce, karbonáty, sulfidy a oxidy železa. Řada těchto příměsí může být odstraněna sítováním, ale tato metoda není zdaleka dokonalá. Přítomnost nejílových složek zpravidla způsobuje nedokonalosti v přednostní orientaci částic a některé difrakční linie mohou překrývat důležité bazální linie jílových minerálů.

Separace jílových minerálů

- **Separace jílových minerálů z klastických hornin**

  Jedná se především o pískovce a jílovité horniny. V prvním kroku je třeba provést rozdrcení a v následném kroku se provádí oddělení jílové frakce ve vodní lázni pomocí ultrazvuku. Měli bychom tak získat suspenzi jílových částic ve vodném roztoku.
- **Separace jílových minerálů z karbonátových hornin**

  Hlavním úkolem je odstranění kalcitu nebo dolomitu. To lze provést rozpouštěním v kyselině octové (≤ 0,3 molární) a následným propláchnutím ihned po rozpuštění karbonátů. Při rozpouštění dolomitických karbonátů je nutné roztok zahřát.
- **Separace jílových minerálů ze síranových hornin**

  Jde o separaci z hornin s obsahem sádrovce nebo anhydritu. Rozpouštění se provádí v sodné soli kyseliny etylendiamintetraoctové (EDTA, Chelaton 3)

Čištění jílové frakce

- **Odstranění oxidů železa z jílového podílu**

  Chemicky lze odstranit Fe oxidy metodou Jacksona (1969) pomocí citrát-bikarbonát-dithionitu. Tato metoda údajně odstraňuje také kalcit a fosfáty. Metoda však mění difrakční odezvu zvláště u komplexních jílových minerálů (mixed layer).
- **Odstranění organických substancí**

  Organické látky mohou výrazně ovlivnit především pozadí záznamu. Chemické metody odstraňování jsou založeny na jejich oxidaci (peroxid vodíku, NaOCl) a je nutné sledovat, zda nebyly použitými procesy pozměněny i jílové složky. Zvláště je možná oxidace Fe v jílových minerálech, čímž se radikálně mění vzhled difrakčního záznamu řady jílových minerálů. U některých vzorků (uhlí) se provádí řízené nízkoteplotní spalování.

Příprava orientovaných preparátů

Tato technika se uplatňuje především u analýzy jílových minerálů. Jejich identifikace a kvantifikace je založena na bazálních difrakcích (00l). Prvním krokem je získání frakce pod 2 μm. Zpravidla se používá procesu sedimentace jílové suspenze nebo se tato suspenze získává centrifugováním.

Samotná příprava orientovaného vzorku může být provedena nanesením suspenze jílových minerálů ve vodě na podložku a po odpaření vody získáváme tenký povlak orientovaných krystalitů. Tento efekt však není zcela dokonalý, protože ho narušují částice s nejílovým charakterem.

Ve filtrační metodě je jílová suspenze nanášena na membránový filtr pomocí vakuového odsávání. Nanesená vrstva se po vysušení z membrány sloupne a umístí do vhodného držáku.

Glykolování vzorků jílových minerálů

Jedná se o metodu používanou u jílových minerálů, kde sycením etylén glykolem dosáhneme posunu v bazálních difrakcích. Nejčastěji používaná technika je umístění vzorku do prostředí etylén glykolových par po dobu 8 hodin při 60°C.

Práce s reagujícími vzorky

Některé vzorky jsou náchylné k hydrataci, oxidaci nebo karbonatizaci a proto s nimi nelze normálně pracovat. Je potřeba tyto vzorky v držáku určitým způsobem utěsnit. Existuje několik možností:

- uzavřít vzorek mezi Mylarovy fólie
- uzavření vzorku do speciálních berilyových, slídových nebo plastických boxů - nepříjemná skutečnost je, že materiál boxu zpravidla přispívá do difrakčního záznamu (rozptyl, absorpce)
- měření vzorků v inertní atmosféře (helium, dusík, vodík)