



## Literatura

1. L. S. Zevin & G. Kimmel: Quantitative X-ray Diffractometry. New York 1995. Springer-Verlag.
2. B. L. Davis: Reference Intensity Method of Quantitative Phase Analysis. Rapid. City, South Dakota 1988, South Dakota School of Mines and Technology.
3. D. L. Bish & J. E. Post (eds): Modern Powder Diffraction. Washington 1989. The Mineralogical Society of America.
4. D. J. Dyson: X-ray and Electron Diffraction Studies in Materials Science. London 2004. Maney for the Institute of Materials, Minerals and Mining.
5. L. Spiess, R. Schwarzer, H. Behnken & G. Teichert: Moderne Röntgenbeugung. Wiesbaden 2005. B.G.Teubner Verlag.
6. W. A. Wood: The Study of Metal Structures and their Mechanical Properties. New York 1971. Pergamon Press.
7. J. Fiala, P. Mazal & M. Kolega in: NDE for Safety, P. Mazal (ed), 73-80. Prague 2007. Brno University of Technology.
8. P. Mazal, L. Pazdera & J. Fiala in: NDE for Safety, P. Mazal (ed), 169-174. Prague 2007. Brno University of Technology.
9. G. Wassermann & J. Greven: Texturen metalischer Werkstoffe. Berlin 1962. Springer – Verlag.
10. H. J. Bunge in: Defect and Microstructure Analysis by Diffraction, R. L. Snyder, J. Fiala & H. J. Bunge (eds), 405-519. New York 1999. Oxford. University Press.
11. G. B. Harris: *Philosophical Magazine*, **43** (1952) 113-125.
12. J. Marek, Z. Pala & K. Kolařík: *Materials Structure in Chemistry, Biology, Physics and Technology*, **14**, no.2 (2007) 125.
13. J. Marek: *Materials Structure in Chemistry, Biology, Physics and Technology*, **8**, no. 1 (2001) 29-37.

### Comparison of results of the microdiffraction and macrodiffraction of forensic samples measurements

## POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ MAKRODIFRAKČNÍCH A MIKRODIFRAKČNÍCH EXPERIMENTŮ NA FORENZNÍCH VZORCÍCH

I. Jebavá<sup>1</sup>, V. Goliáš<sup>1</sup>, M. Kotrlý<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Albertov 6, 128 43, Praha 2

<sup>2</sup>Kriminalistický ústav Praha PCR, Bartolomějská 10, 110 00, Praha 1  
E-mail: Iva.Jebava@seznam.cz

### Keywords:

X-ray diffraction, microdiffraction, mineralogy, forensic science, phase analysis

### Abstract

The aim of this work was to compare microdiffraction and classic Bragg-Brentano ("macrodiffraction") instrumentation for identical small-volume samples. The alumina (corundum, SRM 676) standard and five real forensic samples of unknown composition was studied using X'Pert PRO (PANalytical) diffractometer system. The standard and all of the samples suggest better angle resolution (FWHM) in Bragg-Brentano geometry than in microdiffraction. In case of real forensic samples the microdiffraction showed to be more suitable, because it manage to identify more crystalline phases, however at the price of time-consuming delay.

### Úvod

Prášková RTG difrakce je v současnosti široce užívaná metoda také ve forenzní praxi, kde poskytuje mnohé analytické možnosti, které jsou v mnoha případech nenahraditelné. Jejimi velkými výhodami jsou relativní rychlost a jednoznačnost získaných výsledků, schopnost analýzy malých vzorků a nedestruktivnost metody při analýze kriminalistických stop [1].

Na pracoviště Laboratoře RTG difrakce Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů byly jedním z

autorů (M. K.) dodány různorodé reálné vzorky z forenzní praxe. Původ a charakter vzorků zůstal ostatním autorům záměrně utajen. Cílem metodického postupu bylo porovnat analytické výstupy mikrodifrakční a klasické Bragg-Brentanovy („makrodifrakční“) techniky na totožných vzorcích a standardním materiálu.

### Metodika

Vzorky byly dodány nanesené na vodivé (grafitové) oboustranné lepicí pásce na kruhovém hliníkovém nosiči (terčíku) o průměru 12 mm, s vodícím kolíkem v ose nosiče pod terčíkem. Tato univerzální montáž je rovněž používána pro jejich studium elektronovou rastrovací mikroskopií. Vzorek však pokrýval jen několik procent plochy nosiče. Na mosazný nosič stejného průměru byl v acetonové suspenzi nanesen standard (korund SRM 676), pokrývající v tomto případě celou plochu nosiče.

Difrakční experimenty byly provedeny na přístroji X'Pert PRO (PANalytical) s vertikálním goniometrem poloměru 240 mm v uspořádání / (pohybuje se RTG lampa i detektor, vzorek stacionární), při záření CuK , příkon 40 kV/30 mA.

Při mikrodifrakčním uspořádání bylo použito bodové ohnisko lampy a paprsek fokusován monokapilárou při šířce svazku 100  $\mu$ m. Vzorek byl nesen goniometrickou hlavičkou, justován pomocí mikroskopu se záměrným křížem do roviny osy difraktometru. Vzorek byl při měření

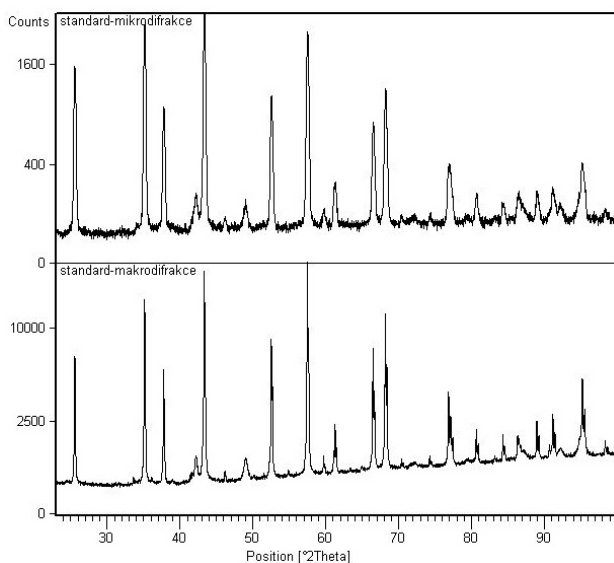
rotován pro zlepšení statistiky měřených dat. Difraktovaný paprsek snímá detektor X'celerator – polovodičový, pozičně citlivý detektor s aktivním intervalem  $2,12^\circ 2\theta$ , bez monochromátoru. Beta složka byla potlačena Ni-filtrem. Krok měření činil  $0,02^\circ 2\theta$ , virtuální čas měření 2000 sekund na krok, celkový čas měření 22-24 hodin v závislosti na snímaném úhlovém rozmezí.

Při uspořádání Bragg-Brentanově byla ponechána pouze goniometrická hlavička se vzorkem. Na straně dopadajícího paprsku bylo užito čárové ohnisko lampy, šířka paprsku omezena maskou 10 mm a použita automatická divergenční clona pro konstantně ozářenou délku 5 mm. Na straně difraktovaného paprsku bylo použito stejného detektoru, ovšem s grafitovým monochromátorem. Krok měření činil rovněž  $0,02^\circ 2\theta$ , virtuální čas měření 250 sekund na krok, v případě standardu korundu 150 sekund. Vzorky byly snímány v úhlovém rozmezí  $3-95^\circ 2\theta$ . Celkový čas měření byl 3 hodiny 7 minut, v případě korundu 1 hodina 33 minut.

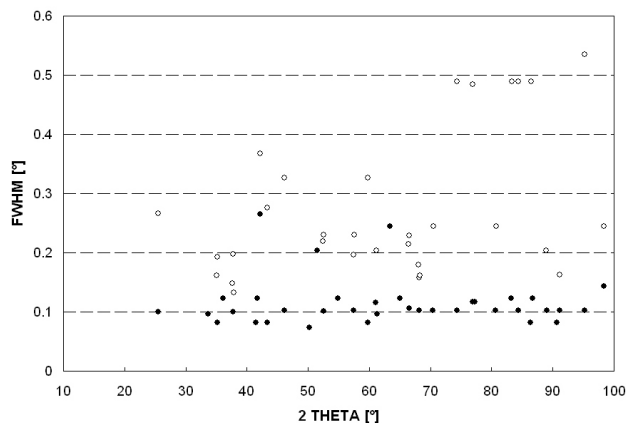
Záznamy byly vyhodnoceny programem HighScore (PANalytical), pološířky i polohy difrakcí byly určeny fitováním teoretického profilu na experimentální data. Vyhledání přítomných fází bylo provedeno Search-Match algoritmem za použití databáze ICDD (PDF-2).

## Výsledky

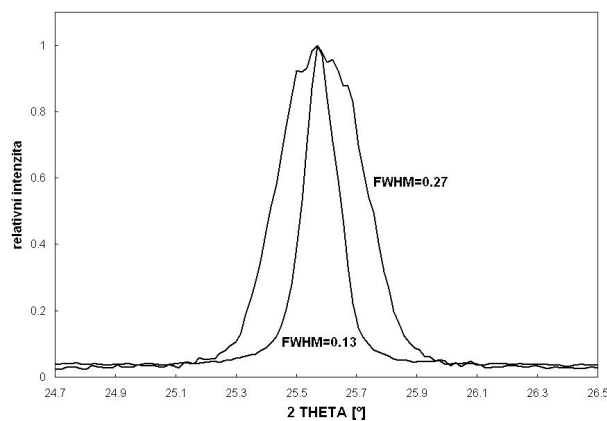
Nejprve byly porovnány oba difrakční záznamy standardu korundu. Bylo zjištěno, že polohy difrakcí získaných oběma metodami se neliší. Liší se ovšem intenzity obou záznamů (mikrodifrakce max. 2500/ makrodifrakce max. 18000, obr.1). Vyhledání fáze Search-Match algoritmem proběhlo bez problémů (automaticky přiřazena karta 43-1484). Kromě fáze korundu se v záznamu vyskytovaly další, méně intenzivní difrakce, které byly identifikovány jako difrakce nosiče („mosaz“), ICDD 50-1295, „aluminum copper nickel“. Velký rozdíl je však v profilech difrakčních linií. Pološířka (FWHM) linií korundu mikro-



**Obrázek 1.** Porovnání záznamů standardu korundu (SRM 676) získaných mikrodifrakční (nahore) a „makrodifrakční“ technikou (dole).



**Obrázek 2.** Statistika FWHM difrakcí korundu z mikrodifrakce (prázdné symboly) a „makrodifrakce“ (plné symboly).

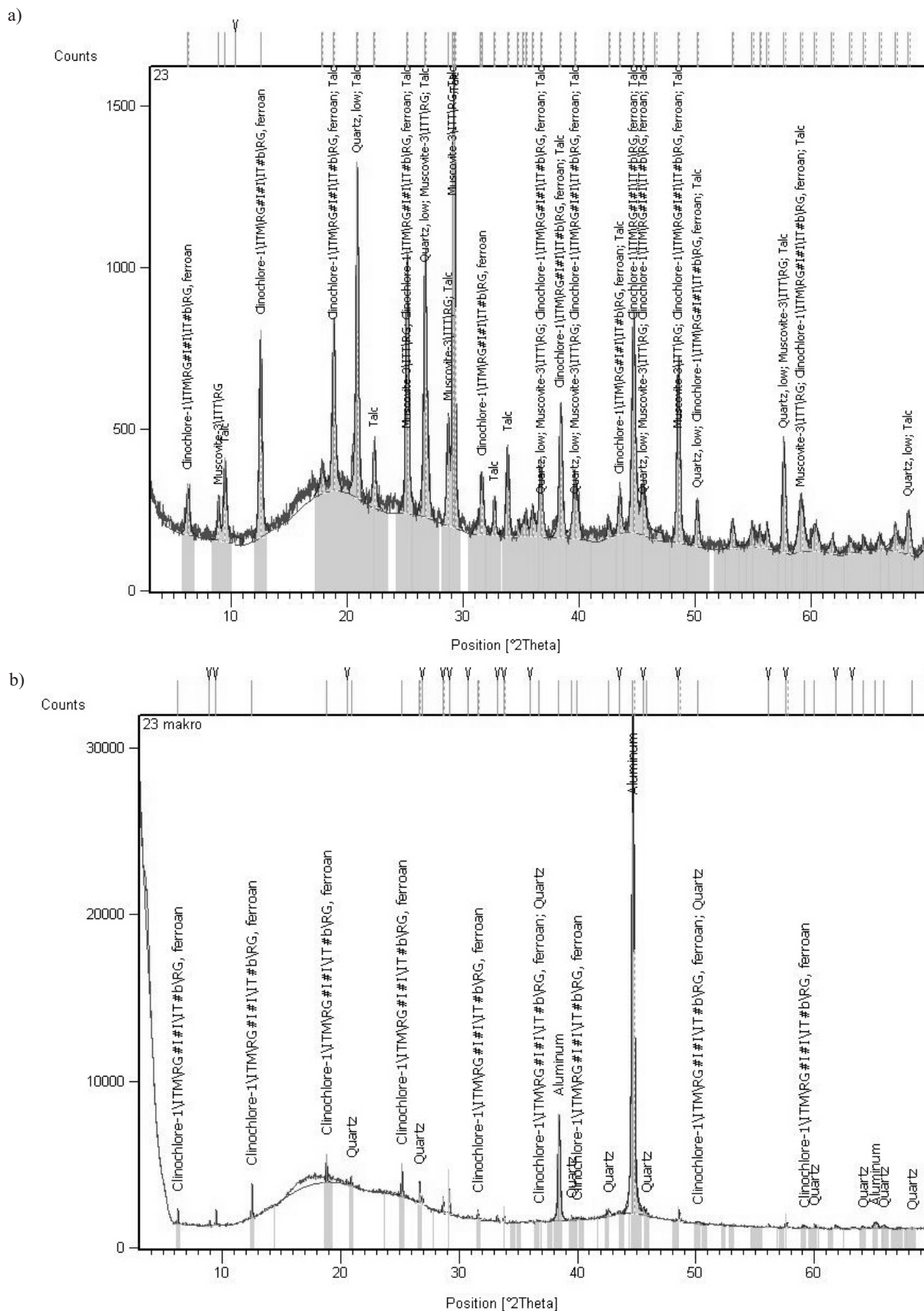


**Obrázek 3.** Porovnání difrakčních profilů linie {012} korundu získaných mikrodifrakční a „makrodifrakční“ technikou.

difrakčního záznamu se pohybovala v rozmezí  $0,26-0,53^\circ 2\theta$ , pro difrakce nosiče až  $0,72^\circ 2\theta$ . Naproti tomu v makrodifrakční geometrii se FWHM pohybovalo v rozmezí  $0,07-0,26^\circ 2\theta$ . Je také zřejmé, že mikrodifrakční záznam má výrazně větší rozptyl hodnot FWHM než záznam v geometrii Bragg-Brentanově (obr. 2). Tento výrazný rozdíl je nejlépe patrný při porovnání difrakčního profilu linie {012}, kdy mikrodifrakční profil má takřka dvojnásobnou pološířku (obr. 3). Vyšší hodnoty FWHM v mikrodifrakčním záznamu lze vysvětlit podstatně horší fokusací primárního paprsku, je totiž použito paralelního svazku.

V případě reálných forenzních vzorků byla pozornost věnována zejména identifikaci přítomných krystalických fází (počet, příp. možnost semikvantitativního vyhodnocení jejich obsahu). V obou druzích záznamů byly nalezeny značné rozdíly. V závislosti na druhu vzorku bylo mikrodifrakční technikou odhaleno většinou více fází než technikou makrodifrakční (tab. 1).

V uspořádání Bragg-Brentanově se navíc negativně projevuje výrazně zvýšená intenzita pozadí, způsobená ozářením velké plochy grafitové lepicí pásky nepokryté vzorkem. Navíc se v této konfiguraci objevují velmi velké



**Obrázek 4.** Porovnání difrakčních záznamů vzorku 23 z mikrodifrakce (nahore) a „makrodifrakce“ s vyhodnocením fázového složení programem HighScore.

intenzity difrakcí náležející hliníkovému nosiči. Intenzity difrakcí náležející vzorku jsou obvykle velmi nízké a Search-Match algoritmus zde selhává. Pro ilustraci jsou

představeny difrakční záznamy vzorku 23 pořízené oběma technikami (obr. 4).



## Závěr

Pro dobře krystalický standardní materiál (korund) nanesený na relativně velké ploše mikrodifrakční technika rozhodně zaostává pro relativně vyšší hodnoty pološířky difrakcí. Pokud je však k dispozici pouze malé množství vzorku, dosahuje mikrodifrakce lepších výsledků co se týče počtu identifikovaných fází. Cenou jsou však výrazně delší načítací doby. Přestože se zdá lákavé použití klasické Bragg-Brentanovy geometrie s vycloněným svazkem i v případě malých vzorků pro její relativně menší časovou náročnost, bylo prokázáno, že mikrodifrakční techniku nenahradí.

## Literatura

1. M. Kotrlý: in: Kriminální věda a forenzní disciplíny, Praha, 2005, pp. 355-358

## Poděkování

Tato práce vznikla za podpory projektu v rámci výzkumného programu „Bezpečnostní výzkum - Testování možností použití a vytvoření metodických postupů pro práškovou rentgenovou mikrodifrakci jako komplementární metody k tradičním mikroanalytickým postupům ve

**Tabulka 1.** Výsledky vyhodnocení mikrodifrakčních a makrodifrakčních záznamů série forenzních vzorků. Ve všech záznamech se vyskytují navíc difrakce kovového hliníku (nosiče vzorku).

Vz.	Mikrodifrakce	Makrodifrakce
13	amorfní fáze, neident. kryst. příměs	amorfní fáze, neident. kryst. příměs
21	Mg-chlorit > muskovit, příměsi: křemen (?), willemmit (?)	Mg-chlorit + willemmit + křemen
23	křemen, chlorit > muskovit + další fylosilikát (mastek?)	křemen + chlorit
2188	sádrovec (92 %), křemen (8%)	sádrovec

forenzní oblasti“ č. VD20062008B11 a Výzkumného záměru MSM0021620855.

The paper was presented at Struktura 2007.

# LABORATORIES

Application of X-ray Diffraction Methods on the Department of Inorganic Chemistry, Institute of Chemical Sciences, Faculty of Science, P. J. Safarik University in Košice

## APLIKÁCIA METÓD RTG. DIFRAKČIE NA KATEDRE ANORGANICKEJ CHÉMIE ÚSTAVU CHEMICKÝCH VIED PRÍRODOVEDECKEJ FAKULTY UNIVERZITY P. J. ŠAFÁRIKA V KOŠICIACH

Juraj Černák

Katedra anorganickej chémie vznikla v roku 1965 rozdelením spoločnej Katedry chémie [1]. Vlastné priestory získala rekonštrukciou budovy na Moyzešovej ulici č. 11 v Košiciach, kam sa presťahovala v akademickom roku 1966/7 a tu sídli do dnešného dňa.

Počiatky používania difrakčných metód štúdia je možné položiť do roku 1971, keď sa začal prednášať predmet Štruktúrna analýza. Tento predmet v tom čase viac rokov zabezpečoval externý učiteľ katedry, ešte stále aktívny pán prof. Ing. Ján Garaj, DrSc. Neskôr v roku 1979 ho v pozícii externého učiteľa nahradil pán doc. Ing. Dunaj-Jurčo, CSc., obaja z Katedry anorganickej chémie CHT STU v Bratislave. Od roku 1982 predmet zabezpečovali interní učitelia katedry, najprv doc. RNDr. Jozef Chomič, CSc. a o rok neskôr ho začal zabezpečovať prof. RNDr. Juraj Černák, CSc., od roku 1998 v spolupráci s doc. RNDr. Ivanom Potočňákom, PhD. V roku 2000 k základnému predmetu pribudol aj nastavbový predmet určený predovšetkým pre diplomantov katedry s názvom Výpočtové metódy v štruktúrnej analýze, ktoré mali charakter interaktívneho seminára spojeného s využitím kryštalografického softvéru a prácou na počítači. Oba tieto predmety sa vyučujú doteraz.

Experimentálne vybavenie vzhľadom na jeho finančnú náročnosť bolo dlhodobo na katedre skromné. V Laboratóriu štruktúrnej analýzy sa nachádzal štandardný práškový difraktometer Mikrometa 2 s goniometrom GON 3, ktorý umožnil osvojiť si experimentálnu prácu spojenú s rtg. difrakciou. Prístroj sa využíval hlavne na stanovenie fázevej identity medzi produktmi a konečných produktov termického rozkladu.

Neskôr k tejto Mikromete v roku 1978 pribudol druhý vysokonapäťový zdroj s rtg. lampou, na ktorý sa ako nastavba použil Weissenbergov goniometer. Tento sa využíval na overenie monokryštalového charakteru pripravených kryštálov a získanie predbežných kryštalografických údajov študovaných kryštálov (mriežkové parametre, priestorová grupa, spresnenie vzorcovej jednotky). S tým súvisela aj prevádzka tmavej komory, v ktorej sa spracovávali exponované filmy (z finančných dôvodov sa používali filmy pre lekárske účely). Takto študované kryštály sa spočiatku odosiľali na zber dát (intenzít) na difraktometer Syntex P21 na Katedre anorganickej chémie Chemickotechnologickej fakulty STU v Bratislave, alebo sa snímok realizovalo na zahraničných pracoviskách v rámci vedeckej spolupráce. Prvou takto študovanou