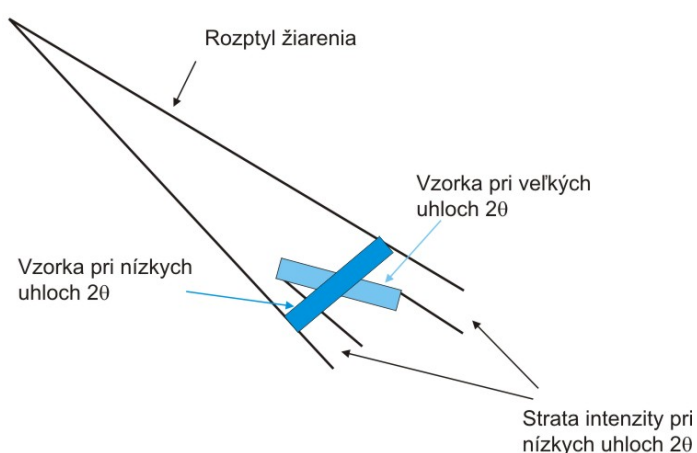


2. PRÍPRAVA VZORKY PRE XRD KVANTITATÍVNU ANALÝZU

Jednou zo základných podmienok dobrej XRD kvantitatívnej analýzy je správne pripravená vzorka. Vzorka má spĺňať nasledovné podmienky:

- Plocha vzorky musí byť väčšia ako je rozsah dopadajúceho žiarenia pri najnižších použitých difrakčných uhloch.
- Vzorka musí byť nekonečne hrubá pri najväčších difrakčných uhloch
- Vzorka musí byť uchytená na difraktometri tak, že uhol medzi primárnym rtg. žiarením a povrchom vzorky je vždy rovný uhlu medzi difraktovaným lúčom a povrchom vzorky.
- Vo vzorke nemôže byť výrazná nehomogenita v distribúcii veľkostí častíc.



Obr. 2. Príklad možnej straty intenzity pri malých difrakčných uhloch.

Teraz si rozvedieme uvedené podmienky trochu detailnejšie. **Obrázok 2** ukazuje vzorku pri malom a veľkom difrakčnom uhle. Vzorka nezachytí celé primárne žiarenie pri malom uhle, časť difrakčnej intenzity sa stratí. Predchádzať alebo eliminovať túto stratu je možné na základe rovnice:

$$L = R_0 \tan \alpha / \sin \theta \quad (1)$$

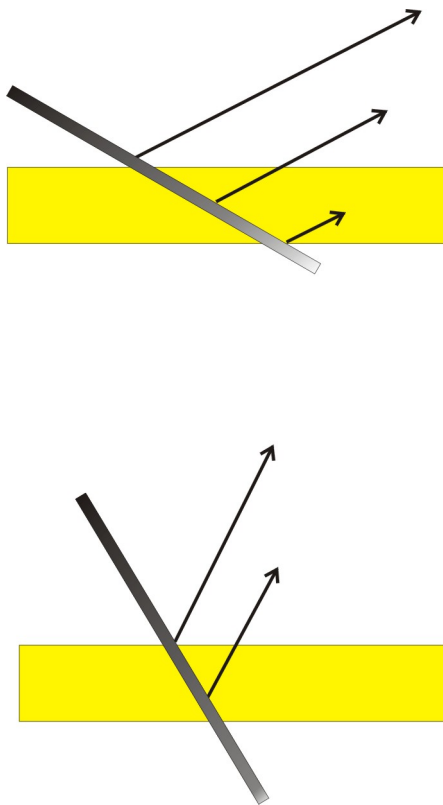
R_0 je polomer goniometra, α je uhol šikmej škáry na divergenčnej štrbine, θ je uhol medzi povrchom vzorky a dopadajúcim primárnym rtg. lúčom a L je šírka ožiarenej plochy. Ak je štrbina príliš veľká tak dochádza k úbytku intenzity pri nízkych uhloch (**Obr. 2, 3**). Najlepšie riešenie je použiť jemnú štrbinu pre malé difrakčné uhly a väčšiu štrbinu pre väčšie uhly. Inou možnosťou je nepoužiť reflexy pri nízkych uhloch pre kvantitatívnu analýzu.

polomer difraktometra (cm)	veľkosť štrbiny (°)	2θ	šírka ožiarenej plochy (cm)	reálna šírka plochy (cm)	strata intenzity pri danom uhle (%)
20	1	5	8.0	8	0
20	1	5	8.0	5	50
20	1	5	8.0	3	63
20	0.3	5	2.4	3	0
20	0.3	5	2.4	8	0
20	0.3	30	0.4	8	0
20	1	30	1.3	8	0

Obr. 3. Príklady závislosti straty intenzity od veľkosti divergenčnej štrbiny (α), difrakčného uhla (θ) a ožiarenej plochy.

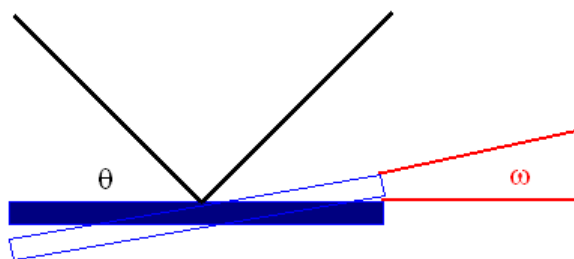
Iná chyba môže ovplyvniť reflexy pri vysokých uhloch. Vzorky, ktoré sú príliš tenké produkujú zoslabené reflexy pri veľkých difrakčných uhloch a korektné intenzity pri nízkych uhloch (**Obr. 4**). Je to spôsobené tým, že pri väčších uhloch je pri tenkých preparátoch v spodnej časti preparátu stále intenzívne primárne rtg. žiarenie, ktoré neinteraguje so vzorkou, ale napr. s nosičom. Riešenia tohto problému sú tri: nekonečne hrubý preparát; pri kvantitatívnej analýze použiť reflexy, ktoré sú vzájomne blízke, pretože efekt straty intenzity vplyvom tenkej vzorky je v rámci malého rozmedzia 2θ zanedbateľný; korigovať intenzity na základe stanovenia hrúbky a absorpčného koeficientu tak, aby zodpovedali korektným intenzitám pri nekonečne hrubom preparáte.

Chyba je minimálna alebo žiadna, ak pomer prijatého a absorbovaného žiarenia je rovný alebo veľmi blízky 1. Intenzita absorbovaného žiarenia je ovplyvnená hrúbkou, hustotou materiálu a jeho chemickým zložením (absorpčný koeficient), pri použití rtg. difraktometra aj od difrakčného uhla. Bolo vypočítané, že pre vzorku s absorpčným koeficientom 45 (priemerná hodnota pre dioktaedrické slúdy) je dostatočne hrubý preparát s množstvom vzorky 15 mg/cm^2 . Pri vzorkách bohatých na smektit alebo kaolinit, ich absorpčný koeficient je okolo 30, by takéto množstvo nestačilo a problém z hrúbkou preparátu je vážnejší. Ale týka sa to hlavne orientovaných preparátov. Ak máme dostatok vzorky a do držiaka ju vložíme dostatočne nahusto, tak neorientované preparáty by nemali mať problém s nekonečnou hrúbkou.



Obr. 4. Väčšia strata energie rtg. lúčov pri väčších difrakčných uhloch (spodný obrázok).

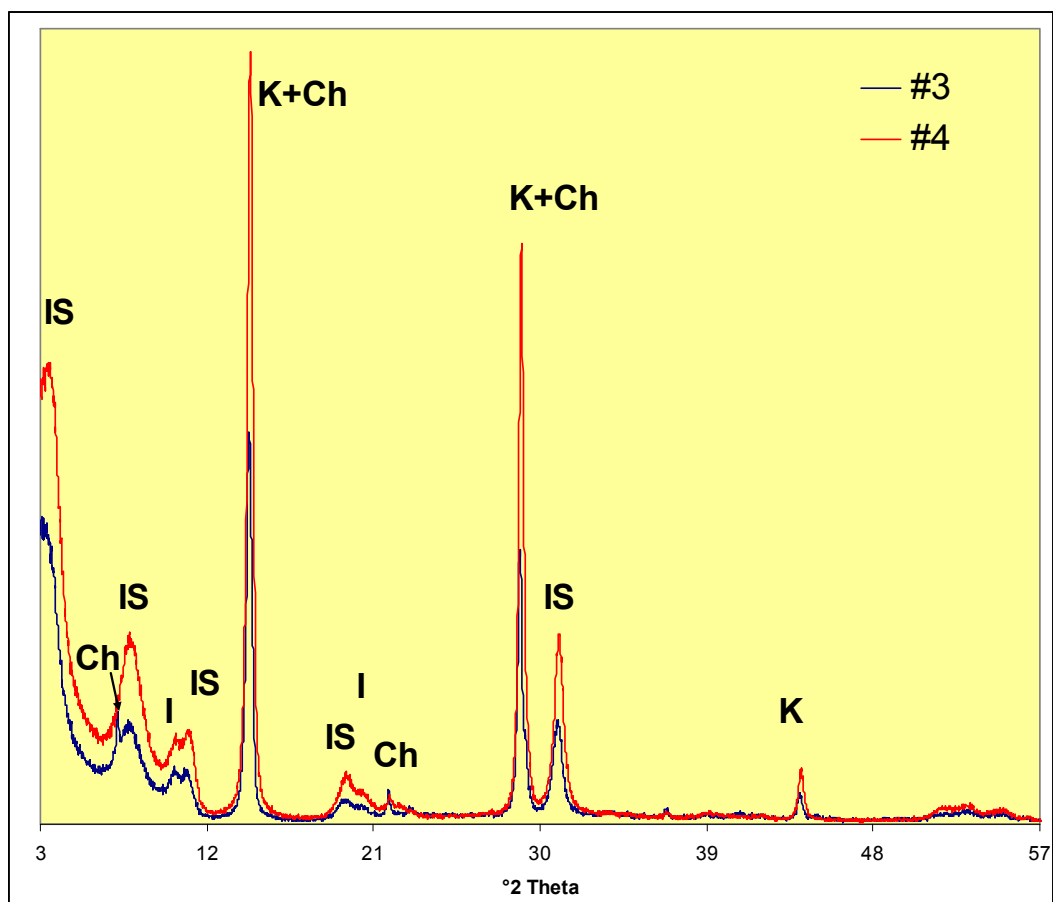
Ideálne je keď je povrch analyzovanej vzorky rovný bez vypuklín a hrudiek. Zároveň vzorka musí byť korektne pripevnená v držiaku. Každá nerovnosť, pohyb vzorky má potenciál spôsobiť systematickú odchýlku v pozícii a šírke získaných reflexov. **Obrázok 5** ukazuje chybu, ktorá je spôsobená nezhodou povrchu vzorky z ideálnym nastavením. Ak uhol ω má pozitívnu hodnotu, tak ako je to na **obrázku 5**, intenzita bude klesať s poklesávajúcou hodnotou 2θ . Ak je ω negatívny, intenzita bude narastať s poklesávajúcou hodnotou 2θ . Už pri $\omega = 0.5^\circ$ bude intenzita reflexu pri nízkych 2θ (pod 5°) o približne 20 % odlišná od reálneho stavu, zatiaľ čo napríklad pri $30^\circ 2\theta$ bude odchýlka len 3-4 %. Ak nie je možné zabezpečiť vzorku s rovným povrchom, presné prichytenie a držiak vzorky je permanentne znečistený, tak jedným riešením je použiť pre kvantitatívnu analýzu reflexy blízko seba a pri väčších difrakčných uhloch, viac ako $10^\circ 2\theta$.



Obr. 5. Zobrazenie chybanej pozície vzorky – uhol ω . θ je difrakčný uhol.

Orientované preparáty s ílovou frakciou majú opäť svoje špecifikum z pohľadu nerovnakej distribúcie veľkosti častíc. Orientované preparáty sa pripravujú väčšinou zo suspenzie, ktorá obsahuje rôzne veľké častice. Nie je dôvod si myslieť, že rozdielne ílové minerály budú rovnako distribuované vo všetkých zrnitostných subfrakciách. Takže vzorka je často obohatená na povrchu o jemné častice a v jej spodnej časti dominujú väčšie, ťažšie častice. Primárny rtg. lúč je vo vzorke absorbovaný logaritmicky, takže vzorka pri povrchu prispieva nepomerne viac k meranej difrakcii. Pri nižších uhloch je vplyv akumulovaných jemných častíc na povrchu nevhodne pripravenej vzorky ešte väčší. Pretože vzorka je hrubšia pri nižších uhloch z pohľadu rtg. lúča (**Obr. 4**). O príprave orientovaných preparátov a ako predchádzať nehomogenite v nich nájdete v kurze Röntgenová difrakčná analýza/4.1. Orientované práškové preparáty. Na **obrázku 6** si môžete pozrieť ako výrazne sa prejaví vplyv nehomogenity veľkosti častíc na intenzitu XRD reflexov v závislosti od prípravy vzorky. Záznam vzorky pripravenej sedimentačnou cestou má zvýšenú intenzitu pre illit-smektit a kaolinit, ktoré majú menšie častice ako chlorit, ktorý pri menších uhloch vôbec nevidieť.

Na dostatočnú homogenizáciu s pohľadu distribúcie veľkosti častíc treba pamätať aj pri neorientovaných práškových preparátoch. Ak by sme mali vo vzorke výrazne rozdielnu zrnitostnú distribúciu, nie sme schopný zabezpečiť opakovateľnosť výsledkov, pretože počet veľkých zŕn sa bude meniť a to bude ovplyvňovať presnosť meraní. Zároveň veľké, dobre vykryštalizované kryštály (napr. kremeň, kalcit) budú mať väčšiu intenzitu ako rovnaké hmotnostné množstvo veľmi malých, štruktúrne neusporiadaných minerálov (napr. kaolinit, smektit). Ako sme už spomínali aj v rámci ílových minerálov môžu byť markantné rozdiely vo veľkosti častíc. Na **obrázku 7** môžete vidieť, čo spraví 10-násobný rozdiel vo veľkosti častíc.



Obr. 6. Rtg. difrakčné záznamy orientovaných preparátov. #3- pripravený pomocou filtrovacieho aparátu Milipore, #4 – pripravený sedimentačnou cestou. IS – zmiešanovrstevnatý illit-smektit, K – kaolinit, Ch – chlorit, I -illit.

Zmes	minerál	veľkosť frakcie	reálny pomer	nameraný pomer*
1	smektit (SHCa1)	pod 0.2 $\cong$ m	30	28
	illit (RM30)	pod 0.2 $\cong$ m	70	72
2	chlorit (CCA1)	pod 2 $\cong$ m	20	72
	illit (RM30)	pod 0.2 $\cong$ m	80	28
3	chlorit (CCA1)	pod 2 $\cong$ m	20	65
	smektit (SHCa1)	pod 0.2 $\cong$ m	80	35

Obrázok 7. Vplyv veľkosti častíc na intenzitu reflexov z rtg. difrakčnej analýzy. Intenzita je faktor, ktorý sa používa pri (semi)kvantitatívnej analýze. * výpočet uskutočnený podľa Moora a Reynoldsa (1997).

Cestou k dostatočnej homogenizácii je mletie. Mletie vzoriek je dôležité nielen z pohľadu štatistickej presnosti, ale aj z pohľadu správnosti výsledku, t.j. rozdielu nášho výsledku a skutočnosti.

Na počiatku si musíme pripraviť reprezentatívnu vzorku pod 0,4 mm. Minimálne kvartovaním, ale lepšie je použiť laboratórny triedič (splitter).

Nie každý laboratórny mlyn dokáže pripraviť požadovanú frakciu pod 20 μm . Veľa mlynov pripraví frakciu s rozšírenou distribúciou väčších zŕn. Zároveň dĺžka mletia nemôže byť príliš dlhá, aby nedošlo k degradácii a amorfizácii prítomných minerálov. Niekoľko štúdií ukázalo, že najakceptovanejšie výsledky je možné dosiahnuť mokrým mletím v McCrone Micronizing Mill (**Obr.8**). Vzorka je mletá medzi malými valčekmi, ktoré sa vzájomne odierajú pomocou trepacieho zariadenia. Valčeky môžu byť korundové či achátové (**Obr. 9**). Treba brať do úvahy, že pri mletí dochádza ku kontaminácii z mlecích komponentov a sledovať to. Ak nie je možná úplná eliminácia kontaminácie, je nutné, aby bola kontaminácia kontrolovaná.



Obr. 8. Mlyn McCrone Micronizing Mill.

Pri vlhkom mletí sa namiesto vody používa metanol alebo alkohol. Urýchľuje sušenie vzorky a zabráňuje napučievaniu ílov, ak sú prítomné. Ak je vo vzorke prítomné dominantné množstvo smektitu, ílového minerálu z najväčšou schopnosťou napučívať, odporúča sa použiť hexán. Používajú sa 3 g východiskovej vzorky a melú sa 5 min so 4 ml kvapaliny príp. 7 min s 15 ml kvapaliny. Viac kvapaliny urýchľuje odber vzorky po mletí.



Obr. 9 Korundové valčeky a nádoba pre nich a vzorku.