

4. PRÍPRAVA PREPARÁTOV PRE RTG. PRÁŠKOVÚ DIFRAKCIU

Správne pripraviť preparáty pre práškovú rtg. difrakciu je základnou podmienkou získania dobrého a reprodukovateľného rtg. záznamu. Každopádne to nie je jednoduché. Technika prípravy preparátu, respektíve úpravy materiálu pred jeho analýzou, závisí hlavne od

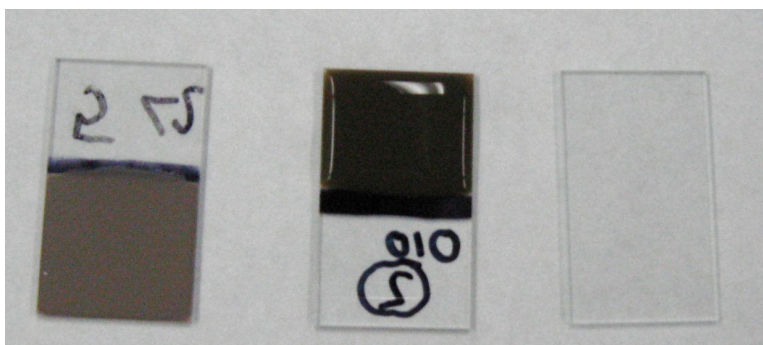
1. typu prístroja, ktorý máme k dispozícii
2. cieľa, pre ktorý sa analýza robí
3. typu študovaného materiálu

Pri štúdiu nerudných surovín, ktoré zahŕňajú široký sortiment najrôznejších typov geologických materiálov, je celkový postup prípravy vzoriek na analýzu ovplyvnený najmä typom materiálu. Z tohoto pohľadu musíme jednoznačne vyčleniť spomedzi nerudných surovín všetky vrstevnaté silikáty, lebo pri nich sa prístup líši od ostatných materiálov najviac. Vrstevnaté silikáty, reprezentované hlavne ílovými minerálmi, vyžadujú pred samotnou prípravou preparátov separáciu jemnej frakcie (najčastejšie pod 0,002 mm). Separácia je nevyhnutná hlavne pre ich koncentráciu a minimalizáciu vplyvu ostatných neílových minerálov. V rámci separácie sa vo veľkej miere využíva ultrazvuková dezintegrácia, ale aj rozpúšťanie jednotlivých tmelov (karbonáty, sulfáty, odstraňovanie organickej hmoty a oxidov či hydroxidov železa). Analýza vrstevnatých silikátov má aj ďalšie špecifikum vyplývajúce z ich vrstevnatej štruktúry, a tým sú orientované preparáty.

4.1. Orientované práškové preparáty

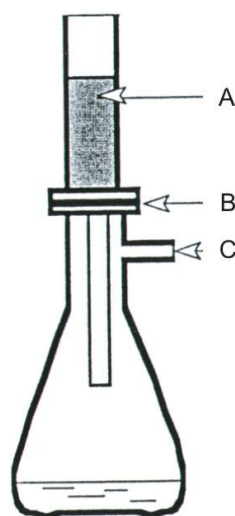
Predstavujú najvýznamnejší typ preparátov využívaných na identifikáciu a charakterizáciu vrstevnatých silikátov na základe diagnostických bazálnych reflexov. Výhodiskom pre prípravu orientovaných preparátov je najčastejšie vyseparovaná suspenzia, ktorá sa necháva sedimentovať na sklenené alebo keramické doštičky (**Obr.13**). Výhodou tejto metódy je jej relatívna nenáročnosť na zručnosť i čas. Nevýhodou je, že pri sedimentácii dochádza k segregácii rôzne veľkých častíc. V spodnej časti preparátu sa akumulujú väčšie a ťažšie častice, zatiaľ čo na povrchu prednostne zostávajú menšie a ľahšie častice. To môže viesť k nadhodnoteniu menších častíc pri kvantitatívnej analýze. Druhou používanou metódou je skoncentrovanie študovaného materiálu na povrchu nosiča v zvláštnom držiaku umiestnenom v centrifúge. Ďalšou technikou je príprava tenkej vrstvy vzorky na nosiči roz tretím kašu pripomínajúcej hmoty. Tú dostaneme zmiešaním jemného prášku s niekoľkými kvapkami kvapaliny, najčastejšie vody. Výhodou tohto spôsobu prípravy preparátu je, že netreba mať

vyseparovanú ílovú frakciu a preparát je relatívne homogénny. Nevýhodou je, že pri rozotieraní nedostaneme takú prednostnú orientáciu vrstevnatých silikátov ako pri sedimentácii. Zároveň nepoužitie ílovej frakcie má za následok zvýšenú prítomnosť nebazálnych reflexov vrstevnatých silikátov i neílových minerálov. Pri tejto metóde je potrebná zručnosť na prípravu tenkej vrstvy vzorky paralelnej s podložným sklíčkom či iným materiálom.

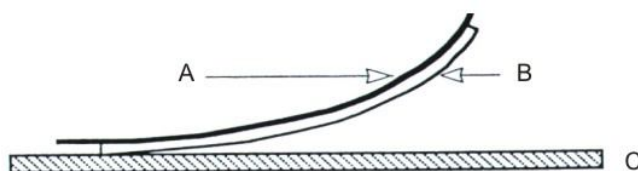


Obr. 13. Sklenené podložné sklíčka sa často používajú na prípravu orientovaných preparátov. Z prava: čisté sklíčko, sklíčko so suspenziou ílovej frakcie a hotový orientovaný preparát po vysušení. Sušiť sa môže pri laboratórnej teplote alebo pri 50-60 °C. Suspenzia sa môže naniesť pipetou aj na celé sklíčko, záleží na type držiaka rtg. difraktometra.

Posledný spôsob, ktorý sa používa, je vákuová filtrácia suspenzie a následné prenesenie jemného filmu obsahujúceho študovaný materiál na sklenenú podložku. Táto technika pri dodržaní potrebného postupu poskytuje dostatočnú homogenizáciu i orientáciu častíc pre kvantitatívnu analýzu. Metóda potrebuje vákuovú filtračnú zostavu (**Obr.14**), pri ktorej sa bežne používajú celulóзовé membránové filtre s veľkosťou pórov 0,45 μm . V extrémnych prípadoch môže dôjsť k úniku významnejšieho množstva veľmi malých častíc, preto je dobré sledovať roztok po filtrácii. Ak je číry, nemal by byť problém. Pri použití jemnejšieho filtra



Obr. 14. Filtračná aparátúra pre prípravu orientovaných preparátov. A – suspenzia so vzorkou, B – filter, C – vákuum.



Obr. 15. Prenášanie vlhkého ílového filmu (B) z filtra (A) na podložné sklo (C).

dochádza k predĺženiu času filtrácie. Ten by nemal prekročiť 3-4 minúty, v opačnom prípade je tu opäť riziko segregácie jemných častíc. Ak sa čas filtrácie predlžuje z dôvodu jemnejšieho filtra či väčšieho množstva suspenzie, treba suspenziu počas filtrácie jemne miešať. Filtráciu skončíte, ak je vzorka dostatočne hrubá a v nádobe zostalo aspoň malé množstvo suspenzie. Ak vzduch prejde cez vzorku na filter, vzorka nemusí následne dobre priľnúť na podložné sklíčko. Po vypnutí vákua odlejte zvyšnú suspenziu a vlhký filter zoberte a obrátený opatrne položte na podložné sklíčko (**Obr. 15**). Začnite na jednom konci a pomaličky filter prikladajte tak, aby tam nezostali vzduchové bubliny. Ak ste zvládli tento krok, nasleduje ďalší, rovnako dôležitý a rovnako náročný☺. Podložné sklíčko so vzorkou a filtrom treba usušiť, je odporúčané to urobiť pri 50 °C pri stálnej kontrole. Doba, po ktorej je treba filter odstrániť, je 3-4 min. Tá doba nastane, keď filter má nepriehľadné a priesvitné pruhy či šmuhy. Ak odoberiete filter príliš skoro, časť vzorky zostane na filteri. Ak budete čakať príliš dlho, filter stratí požadovanú vlhkosť a jeho povrch bude celý biely a nepriehľadný, stane sa krehkým a nebude možné ho odobrať. Ak však spravíte všetko dostatočne šikovne a včas, získate ideálny preparát pre kvantitatívnu analýzu ílovej frakcie. Problém ešte môže nastať, ak Vaša vzorka obsahuje veľa smektitu, pretože malé expandované smektitové častice rýchlo zapchajú póry filtra a znemožnia získať dostatočne hrubý preparát. Veľmi dôležité je dostatočné množstvo materiálu na nosiči, ktorý sa vkladá do rtg. difrakčného prístroja. Množstvo musí byť také, aby predstavovalo pre rtg. žiarenie "nekonečne hrubý preparát". To znamená, že žiarenie cez preparát neprejde a prístroj nezaznamenáva difrakciu nosiča. V opačnom prípade sú záznamy len ťažko interpretovateľné. Optimálne množstvo materiálu je 10 mg na 1cm² nosiča vkladaného do prístroja. Teplota sušenia takto pripraveného preparátu by nemala presiahnuť 60 – 70°C. Niekedy sa orientované preparáty nedajú pripraviť. Vzorka pri sušení popraská alebo sa zroluje. Veľmi často to spôsobujú oxidy Fe alebo niektoré smektity. V takomto prípade pomôže zmenšiť množstvo vzorky na nosiči (aj za cenu zhoršenia kvality záznamu). Ak by ani toto nepomohlo, určite pomôžu 1-2 kvapky etylénglykolu do suspenzie. Takýto preparát už nemožno považovať za prírodný, ale čiastočne sýtený etylénglykolom, a podľa toho je aj potrebné postupovať pri identifikácii minerálov.

4.2. Neorientované práškové preparáty

Neorientované, alebo presnejšie, náhodne orientované práškové preparáty sú najbežnejšími preparátmi, ktoré prášková rtg. difrakcia pri štúdiu nerudných surovín využíva. V prípade

materiálov, ktoré nemajú vrstevnatú štruktúru, celkom postačí pre bežnú difrakčnú analýzu podrvenie a pulverizácia reprezentatívneho materiálu na hrúbku pod 10µm, ktorý sa potom umiestni do držiaka vzorky podľa typu použitého prístroja. Ak však študované vzorky obsahujú vrstevnaté silikáty (čo je veľmi často), nastáva problém s prednostnou orientáciou týchto čiastočiek paralelne s plochami (001), čo výsledky rtg. difrakcie značne skresľuje. A to má negatívny efekt pri kvantitatívnej analýze a určovaní polytypov. Pripraviť dokonale neorientovaný preparát zo vzoriek obsahujúcich vrstevnaté silikáty je zložité, až takmer nemožné. Naším cieľom je čo najviac sa priblížiť k ideálnej dezorientácii častíc. Bolo navrhnutých aj publikovaných veľa rôznych spôsobov. Spomeňme niekoľko:

1. Na sklenenú doštičku nanesieme jemnú vrstvičku vazelíny alebo krému (vopred musíme overiť, či neobsahuje difraktujúce komponenty), a na takto pripravený povrch jemne naprašujeme pulverizovanú vzorku. Táto technika je rýchla, ale má viac nevýhod ako výhod. Hlavnou nevýhodou je, že naprášená vzorka pravdepodobne nebude v dostatočnej hrúbke a výsledné intenzity nebudú zodpovedať realite.

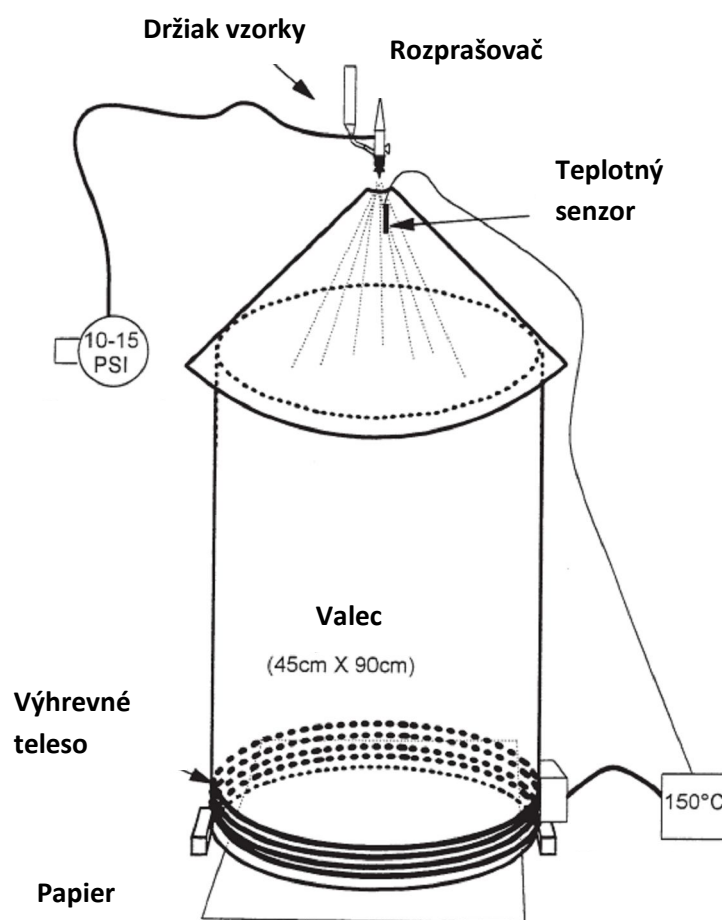
2. Povrch vzorky nasypanej do nosiča vzorky dezorientujeme pritlačením teflónovej doštičky, na povrchu ktorej sú vyryté paralelné ryhy v dvoch na seba kolmých smeroch. Šírka ryhy je maximálne 0,1 mm. Táto technika poskytuje len čiastočnú dezorientáciu.

3. Pulverizovanú vzorku zmiešame s roztavenou kolofóniou (dá sa kúpiť v obchodoch s hudobníkmi), vzniknutú zmes necháme utuhnúť a opäť rozpulverizujeme v achátovej miske. Pri tomto postupe sa predpokladá, že častice vrstevnatých silikátov výrazne predĺžené v jednom resp. dvoch smeroch sa obalia kolofóniou a nabobudnú izometrický tvar. Jednoduchou zásadou pri takomto spôsobe prípravy preparátov je použiť čo najmenej kolofónie, ale vždy tak, aby sme dostali celistvý nerozpadavý "kolofóniový koláč". Problém je utrátiť ten správny pomer :(. (Pozor! Kolofónia nepríjemne zalepí všetok laboratórny riad, ktorý použijete, ale ľahko ho očistíte acetónom).

4. Pravdepodobne najpoužívanejšou metódou je bočné vkladanie. Táto metóda je rýchla, nenáročná a poskytuje porovnateľne dobré výsledky s náročnejšími technikami. Vrch nosiča vzorky, ktorý musí mať jednu stranu bez okraja, sa prikryje s mikroskopicky drsným pevným materiálom napr. s nepriehľadným zdrsneným sklom. Vzorka sa kladie cez bočný voľný otvor. Ak je vzorka dostatočne jemná a je jej dosť, po odobratí pomocného zdrsneného skla získame práškový preparát dostatočne eliminujúci prednostnú orientáciu.

5. Najefektívnejším spôsobom prípravy neorientovaných preparátov sa dnes javí metóda „rozprašovacieho sušiča“ (spray dryer) vyvinutá Stevom Hillierom. Metóda vyžaduje špeciálne zariadenie, je náročnejšia na čas a nie je to rutinná metóda, pre tieto

aspekty nie je táto metóda veľmi rozšírená. O jej kvalite však svedčí aj prvé miesto jej autora v Reynoldsovom pohári 2008 (súťaž o najpresnejšiu kvantitatívnu analýzu). Rozprašovací sušiak sa skladá z dvoch častí: rozprašovacieho systému a sušiacej komory (**Obr. 16**). Sušiacia komora má zohriať vzduch, do ktorého je naprašovaná vzorka na 100 – 150 °C. Do rozprašovača je potrebné pripraviť koncentrovanú suspenziu študovanej vzorky. Tento zdanlivo jednoduchý krok je najdôležitejší pre získanie kvalitného preparátu. Je to spôsobené tým, že príprava si vyžaduje balancovanie medzi dvoma protikladnými cieľmi. Na jednej strane suspenzia potrebuje obsahovať čo najviac pevnej látky, aby sa minimalizoval čas sušenia, aby sa zabezpečilo, že kvapkám zostane ich guľovitý tvar aj po vysušení (**Obr. 17**). Na druhej strane suspenzia musí byť dostatočne riedka, aby mohla byť rozprášená pri nízkom tlaku (70-100 Pa) bez upchávania.

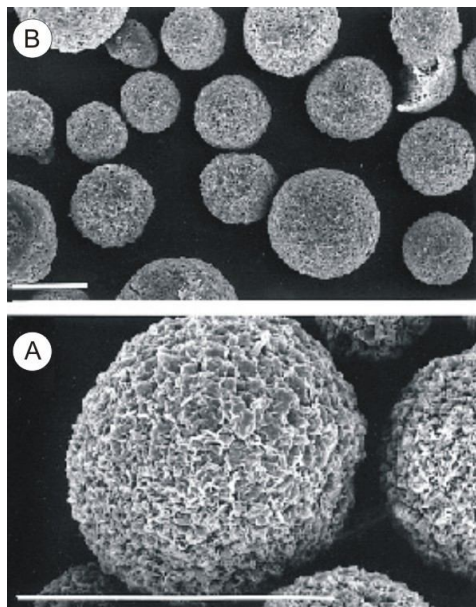


Obr. 16. Rozprašovací sušiak.

Suspenzia je pripravená rozptýlením práškovej vzorky v 0,5 % vodnom roztoku PVA (polyvinylalkohol). PVA sa používa ako spojivo. Pomer pevnej ku kvapalnej fáze je pre neľové minerály je okolo 1:2. Pri ílových mineráloch sa však tento pomer výraznejšie mení

a pre ílovú frakciu čistého smektitu môže potrebný pomer narásť až na 1:60. Pri takomto pomere je problém sušenie, ale pri znížení tlaku rozprašovania na 35-70 Pa je možné získať guľovité agregáty aj ílovej frakcie smektitu (**Obr. 17**).

Neorientované preparáty sú nevyhnutné pre sledovanie všetkých hkl reflexov minerálov prítomných vo vzorke (orientované preparáty umožňujú sledovanie len 00l reflexov).



Obr. 17. Guľovité agregáty ako výsledok použitia rozprašovacieho sušiča. A. Kaolinit <2 μm , B. Montmorillonit <2 μm . Fotografie sú z rastrovacieho elektrónového mikroskopu. Veľkosť merítka je 50 μm .

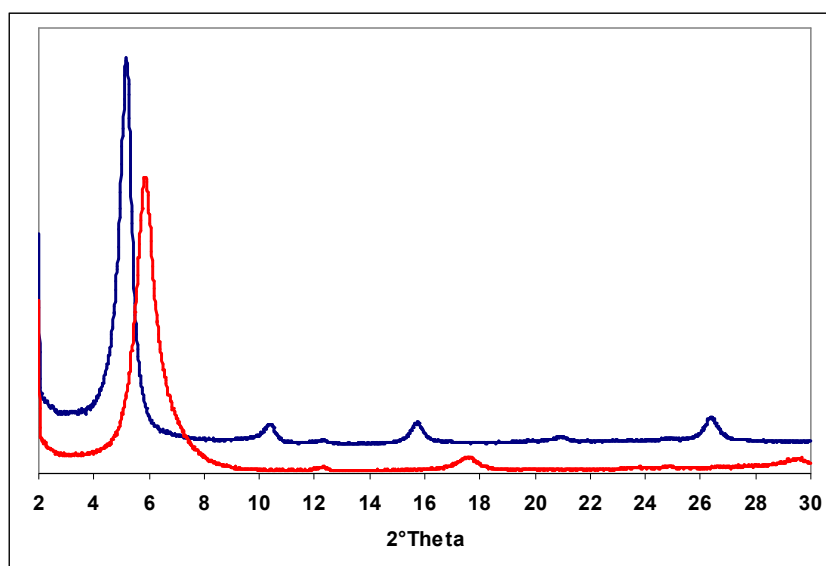
4.3. Úprava preparátov

Preparáty sa pred rtg. difrakčnou analýzou často upravujú chemicky - sýtením rôznymi chemikáliami, alebo termicky. Difrakčné záznamy takto upravených preparátov spolu s prírodnými preparátmi vytvárajú dobrý predpoklad pre správnu identifikáciu. Uvedieme niekoľko príkladov:

Sýtenie etylénglykolom

Je rutinnou metódou chemickej úpravy vzoriek pred rtg. difrakčnou analýzou. Využíva sa pri štúdiu ílov. Je založená na fakte, že niektoré íly sú schopné do svojej štruktúry prijímať molekuly etylénglykolu a zväčšovať tak medzivrstevnú vzdialenosť "d" (**Obr. 18**). Takýmto minerálom hovoríme expandujúce. Sú to napr. smektity a zmiešanostruvnaté ílové minerály so smektitovými vrstvami. Prakticky každý orientovaný preparát určený na rtg. difrakčnú identifikáciu vrstevnatých silikátov musí byť sýtený etylénglykolom. Postup je veľmi

jednoduchý. Do uzatvárateľnej sklenenej nádoby (najvýhodnejší je exsikátor) vložíme na spodok sklenenú misku naplnenú roztokom etylénglykolu. Nad ňu, na keramický rošt, poukladáme orientované preparáty. Nádobu uzatvoríme a vložíme do sušičky aspoň na dobu 8 hodín pri teplote 60°C. Počas tejto doby dôjde k nasýteniu preparátov parami EG. Niekedy sa odporúča preparáty ešte pred vložením do nádoby jemne postriekať roztokom EG. Je na to však nutné použiť veľmi kvalitný rozprašovač, ktorý je len zriedka po ruke, a preto to radšej neskúšajte, aby ste si kvalitne pripravený orientovaný preparát nezničili. Pri práci s etylénglykolom buďte opatrní a dodržiavajte bezpečnostné predpisy práce v laboratóriu.



Obr. 18. Rtg. záznamy orientovaných preparátov vyseparovanej frakcie pod 2 μm z bentonitu. Červený záznam predstavuje vzorku sušenú na vzduchu. Modrý záznam je vzorka sýtená EG.

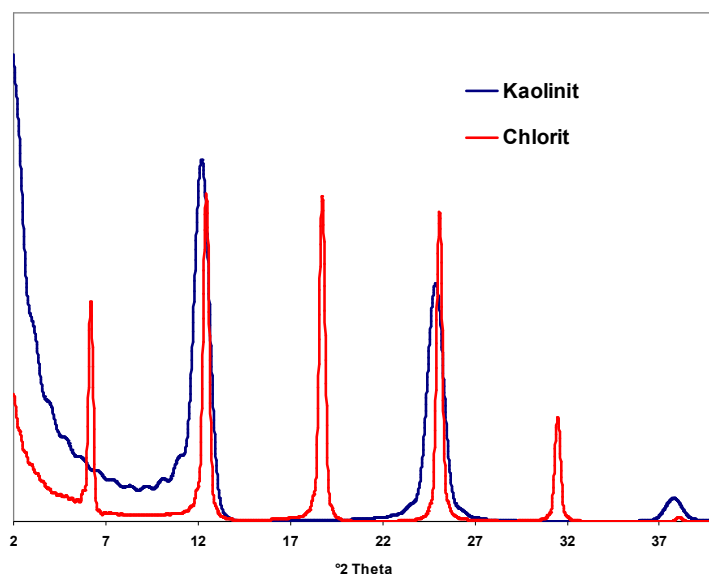
Žíhanie preparátov

Štruktúra, vlastnosti aj rtg. difrakčné charakteristiky niektorých minerálov sa vplyvom žíhania menia. Toto sa často využíva pri ich identifikácii. Do teploty 500 až 600° je možné vzorky žíhať na sklenených resp. keramických podložkách alebo v keramických kelímkoch. Pri vyšších teplotách odporúčame použiť platinové tégliky. Vzorky po žíhaní je vhodné analyzovať čo najskôr, aby sa zabránilo vplyvu vzdušnej vlhkosti.

Ako príklad využitia žíhania pri identifikácii minerálov môžeme uviesť rozlíšenie dvoch zeolitových minerálov klinoptilolitu a heulanditu. Oba sú si veľmi podobné, ich difrakčné záznamy sú prakticky identické, líšia sa pomerom Si/Al. Heulandit ho má väčší ako 4 a klinoptilolit rovný alebo menší ako 4. Na ich odlíšenie je možné veľmi jednoducho využiť ich teplotnú stálosť pričom platí, že heulandit je omnoho menej termicky stály ako klinoptilolit a už pri zahriatí na teplotu okolo 130°C sa štruktúra heulanditu dehydratuje a tým sa mení aj

rtg. difrakčný záznam takéhoto dehydratovaného minerálu oproti klinoptilolitu, ktorý je stabilný a výrazne sa jeho štruktúra mení až pri zahriatí na teplotu okolo 700°C.

Iným príkladom je rozlíšenie kaolinitu a chloritu pri orientovanom preparáte, ktorým sa prekrývajú reflexy v oblasti $\sim 12.38^\circ 2\theta$ (7,15 Å) a často aj v oblasti $\sim 25^\circ 2\theta$ (3.58 resp. 3.55 Å) (**Obr. 19**). Po zahriatí vzorky na 550 °C 7 Å reflex kaolinitu zmizne pre dehydroxyláciu, naopak 14 Å (6,2° 2θ) reflex chloritu ostane.



Obr. 19. Ukážka prekrývania niektorých reflexov chloritu a kaolinitu na rtg. difrakčnom práškovom zázname orientovaných preparátov.