

Identifikace neznámých látek za pomoci rentgenové difrakční analýzy

Autoři (V. Belada, V. Zajac, M. Beran)

Instituce, adresy (ČVUT – Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská –
Katedra inženýrství pevných látek, Trojanova 13, 120 00 Praha 2)

E-mail – belada.vojtech@psjg-hk.cz

– 20Lzajac@student.panska.cz

– beran.matyas@gymhu.cz

Abstrakt:

Práce (*Identifikace neznámých látek za pomoci rentgenové difrakční analýzy*) se zabývá strukturní analýzou práškové směsi složené z tří různých složek. K jejich analýze je používán je postup známý jakožto rentgenová difrakční analýza, který je vhodným nástrojem pro identifikaci fázového složení.

V praktické části práce jsou úspěšně odhaleny všechny tři látky. Konkrétně se pak jednalo o kuchyňskou sůl, jedlou sodu a křídou. Zároveň byla ovšem zaznamenána příměs neznámého původu, kterou ani po prvkové analýze nebylo možné identifikovat.

1 Úvod

Rentgenová difrakční analýza je nedestruktivní analytická metoda, pomocí které se analyzuje struktura krystalové mřížky materiálů. Funguje na principu difrakce záření krystalovou mřížkou a jeho následné detekci. Monochromatické záření zasáhne vzorek a na základě úhlu dopadu způsobí difrakci – rozptyl monochromatického záření na atomových rovinách krystalického materiálu. Analýzou lze určit fyzikální vlastnost jako druh krystalové mřížky, její orientace, zbytková napětí, přítomnost defektů, koncentrace příměsí atd. Metoda byla objevena již v roce 1912 Maxem von Laue. Metoda byla využívána u mnoha průlomových objevů například v biologii pro určení struktury DNA a různých aminokyselin. Metoda je dodnes hojně používaná ve strojírenství, farmakologii, forenzice, geologii, sklářství a výzkumu nanomateriálů a integrovaných obvodů [1] [2].

2 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza je metoda používaná v inženýrství pevných látek k určení krystalografické struktury těchto materiálů. Samotné zařízení funguje na principu ozařování materiálů rentgenovým zářením o určité vlnové délce a následného měření intenzity a úhlu jeho

rozptylu [3]. Tato kapitola se zabývá samotnými principy, na kterých difraktometr funguje, i následnou analýzou výsledků.

Princip funkce

Rentgenové paprsky potřebné pro tuto metodu jsou nejprve vytvořeny v rentgence, kde urychlené elektrony narážejí do anody z určitého materiálu, jehož elektrony jsou srážkou vyraženy. Elektrony z vyšších vrstev se srazí toto místo zaplnit, při čemž emitují charakteristické záření o známé vlnové délce. Volba terče ovlivňuje energii emitovaného záření, což má za následek i jiné výstupní spektrum z difraktometru. Z širokého spektra rentgenového záření se musí následně odstínit nežádané energie s pomocí speciálního kovového plíšku pro vytvoření monochromatického svazku, který je následně zkolimován. Paprsek zasáhne vzorek, kde je defraktován. Defrakci pak lze interpretovat jakožto odraz záření na atomových rovinách a jeho následná interference. Vztah pro interakci lze vyjádřit Braggovou rovnicí

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

kde n je počet vrstev (většinou jedna), λ je vlnová délka, d je vzdálenost mezi atomy a θ je difrakční úhel. Během měření se otáčí ramena rentgenového zdroje i detektoru, čímž se mění úhel. Pozvolným pohybem ramen naměříme histogram intenzity záření v závislosti na difrakčním úhlu. Analýzou těchto dat lze určit různé parametry reálné struktury vzorku. Metodu lze použít jak pro kvalitativní, tak kvantitativní analýzu například koncentrace příměsí na základě výšky jednotlivých difrakčních maxim. Vzorky je možné analyzovat vcelku pro změření povrchové struktury a defektů nebo i ve formě prášků. Látky je možné rozeznat z toho důvodu, že každá má unikátní kombinaci symetrie krystalické mřížky, velikosti této krystalické mřížky a bází.

Analýza výsledků

Po úspěšném provedení rentgenové difrakční analýzy je nutné provést samotnou práci s výslednými daty. Tu lze rozdělit do dvou základních částí – zpracování naměřených dat a hledání shod s dostupnou databází.

Zpracování dat

Nejprve je pomocí výpočetních technologií nalezeno pozadí. Následně jsou automaticky identifikovány tzv. „peaky“, které uživateli ukazují úhly, pod kterými dochází u látek ke konstruktivní interferenci.

Moderní programy ovšem nejsou schopné bezchybně určit polohu všech těchto peaků. Proto musí být celý záznam v dalším kroku procházen a manuálně upravován uživatelem. Jakmile jsou chybějící peaky uživatelem vloženy, křivka je na data finálně nafitována. Proces fitování je také aplikován před zahájením manuálního vkládání nových peaků a také na zvolené úseky po každém vložení nového peaku.

Hledání shod s databází

Jakmile je křivka patřičně upravena, můžeme ji pomocí softwaru začít porovnávat s dostupnou databází. Pokud máme dostupné nějaké informace o zkoumané látce (její prvkové složení apod.), můžeme je aplikovat ve formě restrikcí. Ty mají schopnost redukovat množství shod s databází, což může začně usnadnit práci, kterou obnáší manuální hledání shod s danou databází.

Samotný program je schopný percentulálně ohodnotit shody měřených látek s látkami zaznamenanými v samotné databázi. Je pak ovšem na uživateli, aby zvolil správnou kombinaci látek, které se ve směsi/látce vyskytují. Pomoc nám při tom můžou přinést i znalosti o barvě či struktuře látky, kterou máme dostupnou.

Při vyhodnocování se též můžeme řídit jakousi hierarchií důležitosti informací. První by měly být vyhodnocovány peaky s největší intenzitou - jejich pozice a intezita. Následně jsou pak vyhodnocovány peaky, jejichž intenzity nedosahují příliš vysokých hodnot. Pozice by také měla mít přednost před intenzitou peaků.

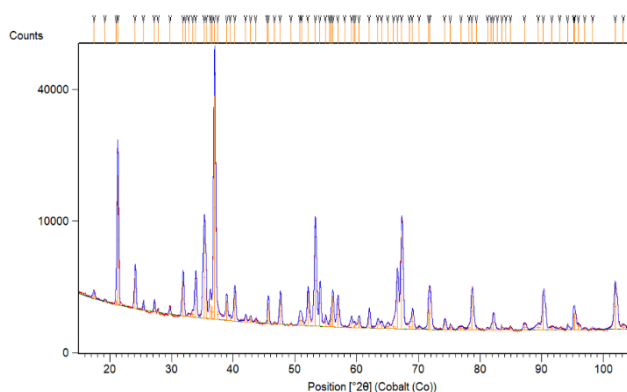
Proces může považovat za dokončený, jakmile jsou všechny peaky (zejména ty s vyššími intenzitami) přiřazeny k daným látkám a jejich intenzity i pozice většinou odpovídají.

3 Metodika

Z 5 vzorků byly vybrány tři, které byly pečlivě nadrceny a promíchány v mosazném hmoždíři. Pro difraktometrii bylo použito zařízení PANalytical X'Pert Pro MPD s kobaltovou rentgenkou od společnosti Malvern Panalytical. Pro samotnou analýzu byl použit software HighScore PLUS a knihovny PDF dostupné přímo v programu. Přesný postup ovládání difraktometru a analýzy dat je popsán výše.

4 Výsledky

Prvním krokem po obdržení výsledných dat z difraktometru byla jejich úprava. Úspěšně bylo nadefinováno pozadí, manuálně přidány systémem nenalezené peaky a nafitována finální křivka (viz obrázek 2).



Obrázek 1 – výsledná data z rentgenového refraktoru s finálně nafitovanou křivkou

Programem byly nalezeny nejbližší shody s daty v systému. Jednu z nejvyšších shod měla kuchyňská sůl (NaCl), která zároveň odpovídala svojí barvou a strukturou. Proto byla právě ona vybrána jako jeden z ucházejících kandidátů.

Peak, který nebyl v minulém kroku přiřazen ke kuchyňské soli, měl poměrně velké procento shody s jedlou sodou (NaHCO₃), která byla taktéž po porovnání barvy a struktury přiřazena na list možných složek.

Zbylé peaky byly programem vyhodnoceny jakožto křída, která má ve svém standardním složení chemický vzorec CaSO₄ · 2H₂O. Křída byla tedy taktéž zařazena do seznamu pravděpodobných složek.

I po přiřazení poslední složky byly ovšem některé peaky nepřiřazeny, či přiřazeny s neopovídající intenzitou. Tyto peaky byly interpretovány jako kontaminace neznámého původu. Následovala tedy prvková analýza, která byla ovšem neúspěšná. Nalezeny byly pouze prvky, které nemohly být součástí samotné směsi.

Diskuse

Po nalezení nepřiřazených peaků byla snaha tento jev objasnit. První hypotézou byl peak z NaHCO_3 neuvedený v knihovně, což se ovšem později vyvrátilo po opětovném měření samotného NaHCO_3 . Rozhodli jsme se proto využít prvkovou analýzu, která však neodhalila žádné smysluplné prvky. Pravděpodobným důvodem je, že účinnost měření lehkých prvků je u tohoto přístroje velmi nízká. Nejpravděpodobnějším vysvětlením tak zbývá kontaminace látek při drcení v hmoždíři.

Shrnutí

Pomocí rtg difrakce byly ve směsi vyhodnoceny fáze kychyňské soli (NaCl), jedlé sody (NaHCO_3) a křídý ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Nebyl ovšem se stoprocentní jistotou odhalen původ kontaminantu, který byl zaznamenán pomocí rentgenové difrakce. Závěrem lze říci, že rentgenová difrakce je schopná nedestruktivně rozlišit jednotlivé fáze ve směsi.

Poděkování

Tímto bychom chtěli poděkovat především Jiřímu Čapkovi, vedoucímu našeho miniprojektu, za předání cenných znalostí a informací. Dále bychom rádi poděkovali organizátorům TV@J a Katedře inženýrství pevných látek FJFI za příležitost si vědeckou práci vyzkoušet a dozvědět se něco nového.

Reference

- [1] HOLLER, Mirko, Manuel GUIZAR-SICAIROS, Esther H. R. TSAI, Roberto DINAPOLI, Elisabeth MÜLLER, Oliver BUNK, Jörg RAABE a Gabriel AEPPLI. High-resolution non-destructive three-dimensional imaging of integrated circuits. *Nature* [online]. New York One New York Plaza Suite 4500: Springer Nature Limited, 1869, 15. března 2017 [cit. 2023-06-20]. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/nature21698>
- [2] BUNACIU, Andrei A.; UDRIȘTIOIU, Elena Gabriela; ABOUL-ENEIN, Hassan Y. X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical reviews in analytical chemistry*, 2015, 45.4: 289-299
- [3] TWI. What is X-Ray Diffraction Analysis (XRD) and How Does it Work?. TWI [online]. Granta Park, Great Abington, Cambridge, CB21 6AL, UK: TWI, 1999 [cit. 2023-06-20]. Dostupné z: <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/x-ray-diffraction>