

Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem

Studijní opora předmětu
METODY ANALÝZY PEVNÝCH LÁTEK

Tomáš Matys Grygar



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

STUVIN – Studium, výzkum a inovace – rozvoj přírodovědných a technických doktorských programů na Univerzitě J. E. Purkyně v Ústí n., reg. č. CZ.02.2.69/0.0/0.0/16_018/0002735

1. Úvod

Zvláštnosti přímé analýzy pevných látek. Omezenost tradičních destruktivních analytických metod. Informace o složení, chemické a vnitřní struktuře pevných vzorků, které jsou zničeny při rozkladech nutných pro „roztokové“ chemicko-analytické metody jako jsou ICP-OES. Význam přímé identifikace fázového (mineralogického) nebo molekulárního složení pevných látek bez jejich předběžného rozpuštění nebo jiného rozkladu.

Mikroanalýza - analýza s velkým prostorovým rozlišením. Vzorky s vnitřní strukturou, uspořádané kompozity, pevné látky se stratigrafií. Příklady významných vzorků s mikrostrukturou.

Rozdíly ve využití analytických metod založených na signálu atomů, funkčních skupin, uspořádání nejbližších sousedů (mikrostruktury) a struktur krystalů (makrostruktury).

Přehled všech metod analýzy pevných látek, jejich základní principy

Příklady otázek k tématu:

- Příklady pevných látek, u nichž je jednoznačný vztah mezi celkovým chemickým složením a strukturou? Existují takové?
- Které informace o vzorcích pevných látek se zničí vždy, když se vzorek rozpustí nebo rozloží? Které informace se zachovají?
- Které metody analýzy pevných látek umožňují mikroanalýzu plochy/velikosti vzorku v řádu mikrometrů a které v řádu nanometrů?
- Jaké jsou zvláštní požadavky na forenzní analýzu (analytické metody v kriminalistice)?
- Existuje vztah mezi mikrostrukturou (koordinačním okolím atomů/iontů) a krystalovou strukturou?

2. Tradiční metody

Optická mikroskopie. Tradiční a moderní verze, zobrazování vnitřní struktury, tvaru a velikosti části, vzájemného uspořádání složek pevných vzorků. Mikroskopy jako samostatné techniky a jako součástí mikroanalytických metod.

Identifikace chemických nebo mineralogických individuí podle základních fyzikálních vlastností. Charakteristické teploty, barva a tvar krystalů.

Příklady otázek k tématu:

- Co to je metalografie a petrografie?
- Jaké jsou výhody a nevýhody tradičních metod analýzy pevných látek pokud jde o nároky na empirické znalosti, rychlost, cenu, univerzálnost použití a spolehlivost?

3. Elektronová mikroskopie (EM) a rentgenfluorescenční analýza (XRF)

Principy elektronové řádkovací mikroskopie (SEM). Zobrazení povrchu vzorků elektronovou mikroskopií při použití různých detektorů, zobrazování pomocí zpětně odražených a sekundárních elektronů, atomový kontrast, zobrazení obrysu částic, mapování pomocí sekundárního rtg záření. Velikost analyzovaného objemu nebo plochy.

Principy transmisní elektronové mikroskopie (TEM, HRTEM). Elektronová optika, zobrazení v transmisi, zobrazení pomocí interference signálu na krystalové mřížce částic. Penetrační hloubka, příprava vzorků pro (HR)TEM: suspenze nanočástic, tenké plátky, iontové odprašování a další metody přípravy transparentních vzorků.

Elektronová mikroanalýza a rentgenfluorescenční prvková analýza (XRF): principy detekce rtg záření energiově a vlnově disperzními detektory (EDS a WDS).

Příklady otázek k tématu:

- Které uspořádání SEM je vhodné pro přesnou prvkovou analýzu pevného vzorku? Jaké zvláštní požadavky na přípravu vzorku a nároky na obsluhu to vyžaduje?
- Proč je při SEM analýza EDS rychlejší než analýza WDS? Vyjmenujte alespoň tři důvody.
- Které vzorky jsou velmi vhodné pro elektronovou mikroanalýzu? Které naopak takto není možné analyzovat? Jaké vlastnosti musí mít vzorky při analýze (HR)TEM?
- Je možné při analýze (HR)TEM zjistit současně prvkové složení i krystalovou strukturu? Jaké experimentální uspořádání to vyžaduje?

4. Rtg prášková difrakce (XRD)

Podmínky vzniku použitelného signálu. 3D interference při Rayleighově rozptylu záření na pravidelně uspořádaných objektech. Velikost koherentní domény, strukturní uspořádanost v reálném krystalu nebo krystalovém agregátu. Požadavky na velikost a charakter vzorku při práškové analýze a při analýze jednotlivých krystalů.

Konvenční difraktometry (Bragg-Brentano) i méně obvyklá měřící uspořádání. Příbuzné difrakční metody a čím se liší od difrakce rentgenové. Možnosti elektronové difrakce při TEM a SEM. Interpretace výsledků difrakce.

Využití v kvalitativní a kvantitativní analýze. Identifikace pomocí databáze práškových difraktogramů známých krystalických látek, omezení vyhledávacích algoritmů. Stanovení složení směsí (Rietveldova analýza). Zjištění velikosti koherentní domény, její vztah k velikosti částic. Vliv tvaru krystalů.

Příklady otázek k tématu

- Které vzorky jsou velmi vhodné pro analýzu XRD? Je možné, že pomocí XRD lze zjistit alespoň pro některé druhy vzorků všechny informace, požadované při analýze pevných vzorků?
- Které vzorky jsou naprosto nevhodné pro XRD a proč? Může některé vzorky analýza XRD zničit?

- Lze zjistit kvantitativní složení směsí pomocí XRD? Lze touto metodou stanovit obsah složek, které nemají krystalickou strukturu?
- Je nutné při identifikaci látek pomocí XRD analyzovat referenční látky?

5. Spektrální metody

Způsoby měření spekter pevných látek. Transmisní, reflexní měření (difúzní, zrcadlové, ATR), měřící cely/uspořádání pro analytické účely.

Elektronová (UV-Vis-NIR). Identifikace chromoforů, typické chromofory anorganických a organických látek. Dekonvoluce spekter, interpretace spekter pomocí referenčních látek. Možnost kvantitativní analýzy pevných látek difúzně reflexní spektroskopií.

Vibrační (IČ) spektroskopie. Infračervená mikrospektroskopie a podmínky získání použitelného signálu.

Příklady otázek k tématu

- Jaké hlavní fyzikální jevy se uplatňují při difúzním odrazu?
- Popište varianty uspořádání měření pevných nebo práškových vzorků difúzně reflexními spektrálními metodami?
- Které pevné látky se typicky analyzují UV-Vis spektroskopií a proč? V čem nabízejí získání informací, obtížně dosažitelnými jinými metodami?
- Které pevné látky se typicky analyzují IR spektroskopií? Které další metody lze pro tyto pevné látky použít a jak se liší výsledky těchto metod?

6. Metody s excitací analytického signálu laserem nebo proudem částic. Lokálně destruktivní mikrometody.

Ramanova spektroskopie. Stokesův a anti-Stokesův rozptyl. Vliv vlnové délky excitačního laseru. Omezení metody: tepelná destrukce vzorků, fluorescence. Databáze spekter a jejich omezení.

Metody využívající laserovou a částicovou ablaci povrchu. LIBS, excitace optické emise, vznik iontů a jejich detekce/kvantifikace. PIXE, indukce rtg signálu proudem iontů.

Příklady otázek k tématu

- Jak dostupné jsou v ČR metody s excitací analytického signálu laserovým paprskem?
- Jak dostupné jsou metody s excitací proudem částic?
- Existují metody, které mohou k získání analytického signálu používat jak laserového paprsku, tak proud částic? Jak se liší využití těchto metod?
- Které analytické metody mají lepší prostorové rozlišení než Ramanova mikrospektroskopie?

7. Kinetické metody

Analýza průběhu tepelného rozkladu termoanalytickými metodami (TG/DTG), sledování reakcí tepelným zabarvením (DTA)

Metody založené na sledování průběhu chemického rozpouštění (selektivní extrakční systémy čili chemická frakcionace).

Chemická frakcionace: Tessierova extrakce, další schémata na studium speciace v environmentální geochemii kovových a nekovových polutantů.

Příklady otázek k tématu

- Které analytické identifikační metody se využívají při termické analýze?
- Je možné získat informace o povaze pevné látky metodami, které rozpouštějí analyzovanou pevnou látku? Jak?
- V jakých oblastech a proč se dosud běžně používají metody založené na chemické frakcionaci (selektivních extrakcích)? Proč přinášejí právě tam výsledky, nedosažitelné jinými metodami?

8. Příklady použití metod, témata referátů z vědeckých publikací

Využití kombinace analytických metod při studiu sorbentů a katalyzátorů

Speciace v pevné fázi v environmentální geochemii

Použití proxy analytických metod jako základu pro klimatické a environmentální interpretace

Mikroanalýza kriminalistických materiálů (forenzní analytika) a šetrná analýza uměleckých děl