

Probenvorbereitung für die Röntgendiffraktometrie

Dr. rer. nat. Robert Moeckel¹, Dr. Tanja Butt²

¹Helmholtz-Institut Freiberg für Ressourcentechnologie, ²RETSCH GmbH

In Zeiten der Ressourcenverknappung sind innovative Technologien gefragt, die einen effizienten und umweltschonenden Umgang mit Rohstoffen ermöglichen. In diesem Bereich forscht auch der Mineraloge Dr. Robert Moeckel vom Helmholtz-Institut Freiberg für Ressourcentechnologie (HIF) am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, dessen Schwerpunkt auf mineralischen und metallhaltigen Rohstoffen liegt.

Im Zuge seiner Projekte müssen immer wieder mineralische Proben gemahlen und homogenisiert werden, bevor sie mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction = XRD) analysiert werden können.

Die Röntgendiffraktometrie nutzt den Umstand, dass die Wellenlänge von Röntgenstrahlung im gleichen Größenbereich wie Atomabstände liegt. Die Strahlung wird an den geordneten Atomstrukturen unter bestimmten Winkeln gebeugt (Bragg'sches Gesetz). Dieser Winkel wird gemessen und auf die Gitterebenenabstände zurückgeführt. Mittels Röntgendiffraktometrie kann somit die Anordnung der Atome zueinander bestimmt werden, wodurch sich zum Beispiel Kohle von Diamant unterscheiden lässt, obwohl beide Materialien aus Kohlenstoff bestehen. Der Hauptunterschied liegt in der Gitterstruktur.

In der Pulver-Röntgendiffraktometrie wird eine Probe als homogenes Pulver gemessen und die einzelnen, kristallinen Phasen werden über eine Datenbank identifiziert. Die Quantifizierung erfolgt dann beispielsweise mittels Rietveld-Analyse, bei der theoretische Beugungsdiagramme an die gemessenen Daten angepasst werden. Die XRD hat in den letzten Jahren nicht nur in Forschung und Entwicklung in Feldern wie Baustoffe, Bergbau und Mineralogie an Be-

deutung gewonnen, sondern sie wird auch verstärkt in der Qualitätskontrolle eingesetzt.

Vermahlung von Proben

Die XRD-Mill McCrone von RETSCH wurde speziell für die Probenvorbereitung zur Röntgendiffraktometrie entwickelt. Sie wird vor allem für Anwendungen in der Geologie, Chemie, Mineralogie und in den Materialwissenschaften eingesetzt, sowohl in der Qualitätskontrolle als auch in Forschung und Entwicklung. Das Mahlverfahren, in dem 48 zylindrische Mahlkörper durch Reibung die Probe schonend zerkleinern, bewahrt die Kristallstrukturen der homogenisierten Probe – eine wichtige Voraussetzung für aussagekräftige Röntgendiffraktogramme.

Der 125 ml Mahlbecher besteht aus Polypropylen. Er ist mit einer geordneten Batterie aus 48 identischen Mahlkörpern gefüllt, die entweder aus Achat, Zirkonoxid oder Korund bestehen. Eine optimale Mikronisierung ergibt sich in der Regel bei einer Mahldauer zwischen 3 und 30 Minuten. Die typische Aufgabemenge liegt bei 2 bis 4 ml. Die McCrone Micronizing Mill, das Vorgängermodell der XRD-Mill McCrone, wird in zahlreichen Publikationen erwähnt.

Dr. Moeckel führte Tests mit verschiedenen Mühltypen zur Probenvorbereitung für die Röntgendiffraktometrie durch. Als Probe



Abb. 1: XRD-Mill McCrone von RETSCH

diente eine Mischung aus Fluorit, Baryt und Quarz mit bekanntem Mischungsverhältnis. Die Ergebnisse zeigen, dass die Probenvorbereitung mit der XRD-Mill McCrone die genauesten Ergebnisse liefert (Tabelle 1).

Testmischungen für Mühlenvergleich

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurde eine Mineralmischung mit Gehalten von 50% Fluorit, 43% Baryt und 7% Quarz (w/w) und einer geeigneten Korngröße (Baryt und Quarz: 100 – 200 µm, Fluorit < 400 µm) jeweils mit einer Schwingmühle MM 400, einer Planeten-Kugelmühle PM 100 sowie der XRD-Mill auf eine Endfeinheit < 10 µm vermahlen. Anschließend wurden die Proben mit identi-

Tab 1: Ergebnisse der Mahlversuche bei Gehalten von 50 % Fluorit, 43 % Baryt und 7 % Quarz (w/w)

Mühle	Probenmenge	Parameter	Endfeinheit d ₉₀	Fluorit Gew. %	Baryt Gew. %	Quarz Gew. %
XRD-Mill McCrone	2,5 ml + 10 ml Ethanol	48 x Mahlkörper Zirkonoxid, 12 min, Stufe 4	9,51 µm	50,5 ± 0,4	42,7 ± 0,3	6,8 ± 0,2
MM 400	15 g + 6 ml Ethanol	Mahlbecher Zirkonoxid 25 ml, 40 g Mahlkugeln Zirkonoxid 2 mm, 30 min, 30 Hz	4,37 µm	51,7 ± 0,3	40,4 ± 0,3	7,9 ± 0,2
MM 400	10 g + 4 ml Ethanol	Mahlbecher Zirkonoxid 25 ml, 9 x Mahlkugel Zirkonoxid 10 mm, 30 min, 30 Hz	11,42 µm	52,4 ± 0,3	42,5 ± 0,4	5,1 ± 0,2
PM 100	28 g + 9 ml Ethanol	Mahlbecher Zirkonoxid 50 ml, 110 g Mahlkugeln Zirkonoxid 2 mm, 5 min, 650 U/min	4,47 µm	49,0 ± 0,3	45,8 ± 0,3	5,2 ± 0,1

scher Messmethode am Pulver-Röntgendiffraktometer PANalytical Empyrean (bei Co-K α -Strahlung; Detektor: PIXcel3D-Medipix3 1x1, 35kV/35mA, Winkelbereich 5-80°2 θ , Schrittweite 0,0131°2 θ , Gesamtmessdauer 2,5h) untersucht und ausgewertet (Rietveld-Methode).

Aufgrund des hohen Kontrasts für die verwendete Röntgenstrahlung zwischen Baryt mit hoher Absorption und Quarz und Fluorit mit niedriger Absorption beeinflussen die Parameter Korngröße und Kornverteilung die Ergebnisse erheblich: Stoffe mit hoher Absorption werden bei zu großer Korngröße unterschätzt. Zudem reagieren einige Stoffe bei hoher Mahlenergie, wie sie z. B. bei den verwendeten Kugelmühlen auftritt, mit einer Teilamorphisierung speziell an der Kornoberfläche. Sie sind also für die Röntgendiffraktometrie nicht mehr „sichtbar“ und werden unterschätzt (in diesem Beispiel Quarz).

Wie Abbildung 2 zeigt, schwanken Höhe und Breite der erzielten Peaks in den Messungen

erheblich, was auf die genannten physikalischen Effekte zurückzuführen ist. Einerseits sind die Korngrößen für die Analyse unzureichend, andererseits hat möglicherweise bereits eine Teilamorphisierung eingesetzt (Tabelle 1). Entsprechend fallen die Ergebnisse der Quantifizierung, trotz bereits pauschal berücksichtigter Mikroabsorption, unterschiedlich aus.

Fazit

Die XRD-Mill McCrone zeichnet sich durch ein schonendes Mahlprinzip mit geringem Energieeintrag aus. Im Vergleich zu Kugelmühlen ist das dominierende Zerkleinerungsprinzip Reibung und nicht Prall. Die Mühle erzeugt ein enges Korngrößenspektrum, wobei die Kristallgitterstrukturen der Probe weitestgehend erhalten bleiben. Das ist für die nachfolgende Untersuchung der Probe mittels Röntgendiffraktometrie sehr wichtig.

Weitere Fachberichte

[1] Srodon et al. 2001, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 49, No. 6, 514-528

[2] Weight et al. 2011, *Mudstone Sedimentology*, Vol. 81 No. 6, 743-764

[3] Kleeberg et al. 2008, *Clays and Clay Minerals*, Vol 56, 404-415

[4] Armitage et al. 2013, *Journal of the Geological Society*, Vol 170, 119-132

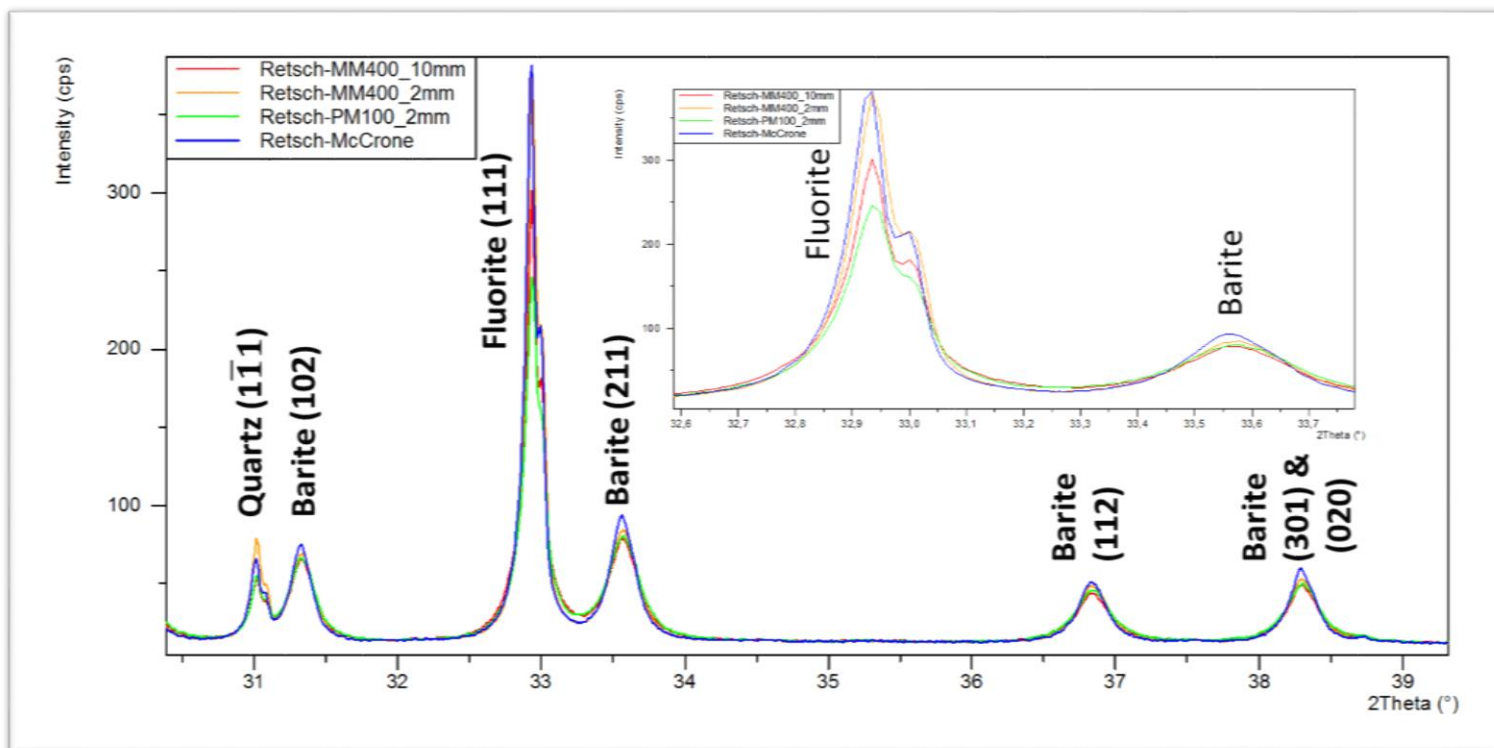


Abb. 2: Ausschnitt aus dem Diffraktogramm der Testmischung. Deutlich zu sehen sind die Peakhöhen bzw. -breiten, die je nach Aufbereitung unterschiedlich ausfallen. Entsprechend verhalten sich die integralen Intensitäten, die letztendlich die Quantifizierung ermöglichen.