

Methoden zur röntgenographischen Untersuchung geringer Substanzmengen nach dem Zählrohrverfahren

von

Hansjosef Maus, Freiburg i. Br.

mit 1 Tabelle und 2 Abbildungen

Z u s a m m e n f a s s u n g

Es werden verschiedene Methoden zur Präparation kleiner Probemengen für die Untersuchung nach dem Zählrohrverfahren beschrieben. Sie basieren z. T. auf dem Prinzip der Verdünnung, z. T. auf Präparathaltern, die auch mit recht geringen Substanzmengen noch gut auswertbare Röntgendiagramme herzustellen gestatten.

S u m m a r y

Some methods for the preparation of small amounts of sample for the investigation by X-ray diffractometers are described. The advantages and disadvantages of the various methods are discussed.

Einleitung

Zur Bestimmung von Mineralien ist häufig eine Röntgenaufnahme erwünscht oder notwendig. Ist die zu untersuchende Probe groß genug, bereitet die Präparation keine Schwierigkeiten. Sogar kleine und sehr kleine Substanzmengen werden noch mit gutem Erfolg untersucht, sofern man Guinier- oder Debye-Scherrer-Aufnahmen anfertigen kann. Wenn solche Röntgenapparaturen aber nicht zur Verfügung stehen oder wenn aus anderen Gründen eine Diffraktometeraufnahme erwünscht ist, kann die Präparationsmethode den Erfolg bei der Mineralbestimmung weitgehend beeinflussen.

Bei den eigenen Untersuchungen der letzten Jahre war es häufig notwendig, auch mit geringen Substanzmengen noch auswertbare Röntgendiagramme herzustellen. Die dabei angewendeten Präparathalter und Präpariermethoden sollen im folgenden mit ihren Vor- und Nachteilen ausführlich beschrieben werden.

Trockene Präparate

1. Der Standardpräparathalter (SPH)

Der Präparathalter PW 1066/00 der Firma Philips, der zum Großwinkel-Goniometer PW 1050 geliefert wird, faßt etwa 300 mm^3 (s. Abb. 1, A). Die Präparathalter, die zur Grundausrüstung anderer Fabrikate gehören, be-

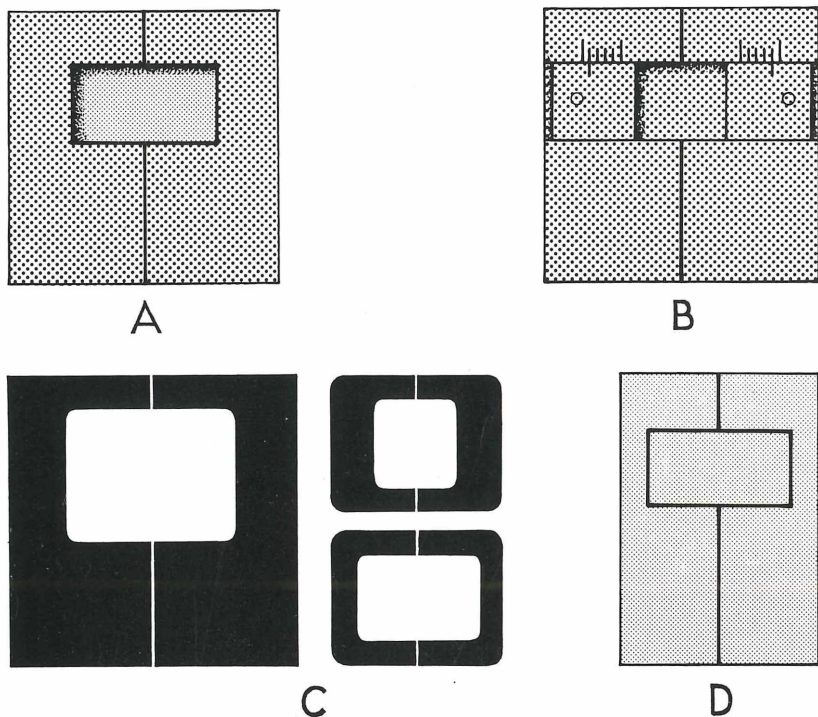


Abb. 1. Präparathalter. Erläuterungen im Text.

nötigen Probemengen der gleichen Größenordnung. (Die technischen Angaben, die im folgenden gemacht werden, beziehen sich sämtlich auf das Philips-Gerät PW 1050, sind jedoch sinngemäß auch auf andere Geräte übertragbar.) Mit diesen Präparathaltern kann man unter günstigen Voraussetzungen noch Probemengen von ca 10 mm^3 analysieren. Zu diesem Zweck mischt man zu der Probe die entsprechende Menge von Lycopodium, Korkmehl oder Glasmehl, bis der Präparathalter gut gefüllt ist. Die Wahl des Zumischmittels richtet sich dabei jeweils nach den Ansprüchen, die bezüglich

der Aufnahmequalität und der Zurückgewinnbarkeit der Probe gestellt werden. Wie die Tabelle (S. 21) zeigt, bedingt Lycopodium einen mittelstarken Untergrund, der mit zunehmendem Verdünnungsgrad schwach ansteigt. Die Absorption ist gering. Gleiches gilt auch für Korkmehl. Glasmehl besitzt den Vorteil, daß es den Untergrund recht niedrig hält, dafür ist die Absorption ziemlich hoch.

Der Vorteil der Zumischmethode liegt einmal darin, daß sie schnell durchführbar ist, zum anderen aber sind keinerlei Hilfsmittel außer dem Verdünnungsmittel notwendig. Nachteilig kann die unter Umständen recht schwierige Zurückgewinnung der Probe sein. Lycopodium und Korkmehl kann man vorsichtig verbrennen oder mit H_2O_2 entfernen. Glasmehl löst man mit Flußsäure oder trennt es gegebenenfalls mit Schwereflüssigkeit in der Zentrifuge von der Probe.

2. Andere Präparathalter

Will man die Probemenge noch stärker reduzieren oder bei gleicher Menge die Qualität der Aufnahme verbessern, so muß der Präparathalter verändert werden. Da die bestrahlte Fläche des Präparates aber von der Neigung zum Primärstrahl abhängig ist, und zwar in der Art, daß bei kleinen Winkelwerten die bestrahlte Fläche größer ist als bei großen Winkelwerten (s. Abb. 2),

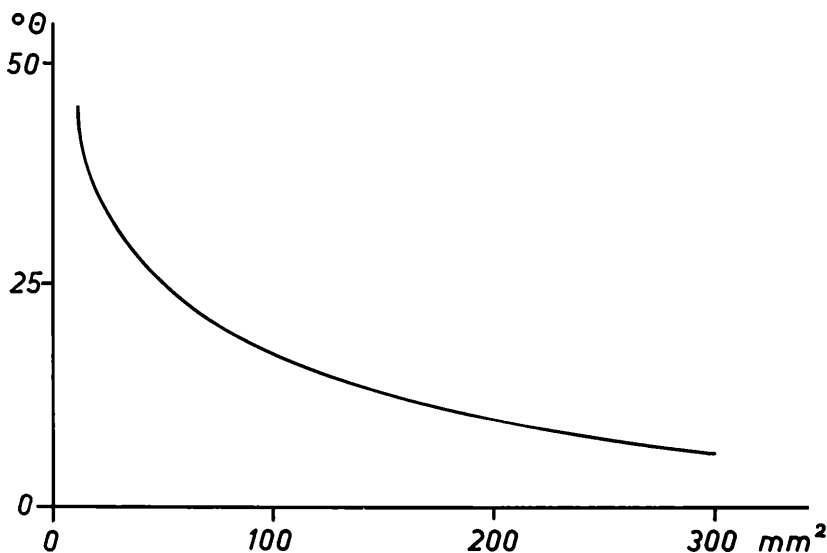


Abb. 2. Abhängigkeit der vom Röntgenstrahl bestrichenen Fläche (in mm^2) von der Neigung des Präparates zum Primärstrahl (in $^\circ\theta$).

kann der Präparathalter nicht willkürlich geändert werden, ohne daß Reflexe des Haltermaterials mitregistriert werden. Sofern dies stört, muß man entweder nur die Dicke des Präparates reduzieren oder mit röntgenindifferenten Einsätzen arbeiten oder röntgenindifferentes Material zum Bau von Spezialhaltern verwenden.

a) Flache Präparathalter (NPH)

Sie haben die gleiche Form wie die Standardpräparathalter, unterscheiden sich jedoch in der Blechstärke von ihnen. Auf diese Weise kann man noch (unvermischte) Probemengen von etwa 100 mm^3 analysieren, entsprechend einer Blechstärke von $0,5 \text{ mm}$ bei einer bestrahlten Fläche von 200 mm^2 . Damit auch bei diesen geringen Blechstärken noch eine ebene Oberfläche des Präparates gewährleistet ist, kittet man den Präparathalter auf eine Glasplatte auf. Dabei ist zu beachten, daß zwischen Glasplatte und Blech keine Hohlräume entstehen, in denen Probenreste hängenbleiben können. Präparathalter aus Blechen, die wesentlich dünner als $0,5 \text{ mm}$ sind, benötigen zwar entsprechend weniger Probe, doch haben sie den Nachteil, daß es je nach Art des Probematerials sehr schwierig bis unmöglich wird, eine ebene Präparat-Oberfläche herzustellen. Mit Hilfe des Zumischverfahrens läßt sich die Probemenge bei diesen Präparathaltern natürlich noch verringern.

b) Präparathalter mit Einsätzen

Eine weitere Reduktion der Probemenge erreicht man durch die Verwendung von Präparathaltern mit Einsätzen. Zu diesem Zweck stellt man sich einen Präparathalter mit einer großen Aussparung her, die die verschiedenen Einsätze aufnimmt (s. Abb. 1, C).

Zweckmäßigerweise wählt man von vornherein eine etwas geringere Blechstärke für diese Präparathalter (etwa $0,8-1 \text{ mm}$), um die benötigte Probemenge möglichst klein zu halten.

Die Einsätze haben nun ihrerseits eine Aussparung, die die Probe aufnimmt. Die Größe dieser Aussparung wählt man je nach Mineral, d. h. für Minerale, deren charakteristische oder wichtige Reflexe bei niedrigen d -Werten liegen, sind Einsätze mit schmaler Aussparung noch gut brauchbar, dagegen sollten z. B. für Tonminerale, Hornblenden, Zeolithe usw. solche mit weiter Aussparung verwendet werden. Der Grund hierfür liegt darin, daß die Qualität der Röntgenaufnahme um so besser ist, je größer die bestrahlte Oberfläche ist. Da aber, wie bereits gesagt, die Größe der bestrahlten Fläche vom Neigungswinkel des Präparates gegen den Primärstrahl abhängt, sollte für kleine Winkel (entsprechend den größeren d -Werten) eine große Präparatfläche zur Verfügung stehen. Da aber der Teil des Präparates, der über

die bestrahlte Fläche hinausragt, für die Reflexion verloren ist, sollte man unnötig große Oberflächen zugunsten größerer Präparatdicke vermeiden.

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß man bei geeigneter Wahl der Einsätze die Probe nicht mit einem Zuzugsmittel verunreinigen muß, die Probe also unmittelbar und unverändert zurückgewonnen werden kann. Durch Verdünnung kann die Probemenge natürlich noch weiter reduziert werden. Nachteilig kann sich auswirken, daß bei Einsätzen mit kleiner Aussparung das Material des Einsatzes mitbestrahlt wird. Bei Plastikeinsätzen ist dies nicht so gravierend, da Plastik lediglich eine Anhebung des Untergrundes im Bereich geringer Winkelwerte bedingt. Bei Verwendung von Einsätzen aus Blech können jedoch Reflexe auftreten, die zu unerwünschten Koinzidenzen Anlaß geben. Andererseits lassen sich diese Reflexe aber auch unter Umständen als willkommene Eichlinien verwerten. Aluminium hat sich bei unseren Untersuchungen als recht gut geeignet erwiesen. Mit gleich gutem Erfolg läßt sich auch Eisenblech zu Einsätzen verarbeiten.

c) Probenhalter mit variabler Napfgröße (PHV)

Anstelle der Probenhalter mit Einsatz kann man auch einen Probenhalter verwenden, bei dem die Größe des Napfes je nach Bedarf variiert werden kann. Er ist im Gebrauch vielseitiger, dafür aber in der Herstellung etwas aufwendiger als die Präparathalter mit Einsatz. Wie aus Abb. 1, B, ersichtlich, besteht der PHV aus einem Metallstück, über dessen gesamte Breite ein Schlitz läuft, der so breit ist wie der Röntgenstrahl. Die Länge des Schlitzes wird bestimmt durch zwei kleine Platten, die sich genau passend in dem Schlitz bewegen können. Die Platten werden von hinten mittels einer Schraube festgehalten. Auf diese Weise läßt sich die Napfgröße der jeweiligen Probe anpassen.

Die Vor- und Nachteile sind im Prinzip die gleichen wie beim Arbeiten mit Einsätzen. Die unter Umständen störenden Reflexe des Haltermaterials lassen sich vermeiden, wenn man den Halter aus Glas herstellt. In diesem Fall können die beweglichen Platten mit schmalen Tesafilmstreifen festgehalten werden.

Andere Pulverpräparate

Stehen für die Röntgenuntersuchung nur wenige Mineralkörner zur Verfügung, wird keines der bisherigen Verfahren zu einem befriedigenden Ergebnis führen. In diesem Fall ist es notwendig, auf die Napfform des Präparathalters zu verzichten und flache Präparate herzustellen. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen. Die Firma Siemens empfiehlt in ihrer Gebrauchsanweisung Eg 404/1, S. 23: „Es ist ein hohes Auflösungsvermögen erwünscht, es interessiert vor allem die Linienlage, und es ist wenig Substanz

vorhanden: Eine Glasscheibe (Größe etwa 38 x 38 mm, 1 mm dick, aus handelsüblichen Deckgläsern für Kleinwinkel-Diapositive zugeschnitten) wird hauchdünn mit Vaseline bestrichen, das Pulver in möglichst gleichmäßiger, dünner Schicht ($\frac{1}{10}$ mm oder weniger) aufgestäubt.“

Diese Methode ist dann gut anzuwenden, wenn streufähiges Material vorhanden ist. Meist wird sich jedoch aus einigen Mineralkörnern kein streufähiges, allenfalls ein verreibbares Pulver herstellen lassen. Soll das Material außerdem wieder zurückgewonnen werden, so empfiehlt sich die Verwendung von rauhen Gläsern. Man kann sie sich leicht selbst herstellen, indem man einen normalen Objektträger mit Karborund anschleift. Je nach Rauigkeit der Oberfläche ist der Materialbedarf für die Röntgenuntersuchung größer oder kleiner. Weiche Substanzen können direkt auf dem rauhen Glas verrieben werden, hartes oder sprödes Material wird vorher gemahlen, aufgetragen und mit einem glatten Kork verstrichen. Nach der Untersuchung kann das Glas mit einem Pinsel oder Bürstchen gereinigt werden. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß kleine Probemengen nicht vermischt werden müssen. Nachteilig ist, daß Textureffekte nicht ausgeschlossen werden können (s. Abb. 1 D).

Feuchte Präparate

Eine bessere Ausnutzung der gesamten Probemenge ist bei folgendem Verfahren gewährleistet: Die Mineralprobe wird in einem glatten Achatmörser feinst vermahlen. In den meisten Fällen wird die Probe dann am Boden des Mörsers und am Pistill festgerieben sein. Sie läßt sich aber mit etwas Vaseline, Siliconepaste o. ä., die man mit dem Pistill im Mörser verreibt, wieder aufnehmen. Es empfiehlt sich, nur so viel Paste zu nehmen, daß man ein gerade noch gut streichbares Präparat erhält. Dieses Präparat läßt sich mit einem glatten Kork oder einem schmalen Weichplastikstreifen vom Pistill und aus dem Mörser streichen. Dann wird es auf eine Glasplatte (Objektträger) aufgebracht und dort so weit glatt ausgestrichen, daß die bestrahlte Fläche gerade bedeckt ist. Diese Methode ist dann vorteilhaft anzuwenden, wenn das Untersuchungsmaterial nicht zurückgewonnen werden muß. Außerdem kann man bei diesem Verfahren das gesamte Material praktisch verlustlos in den Röntgenstrahl bringen.

Die folgende Tabelle gibt einen übersichtlichen Vergleich zwischen den einzelnen Präparationsverfahren. Die hier angegebenen Werte gelten für Q u a r z. Sie wurden aus jeweils zehn Messungen von einer Minute gemittelt.

Meßdaten: Strahlung: CuK α ; Ni-Filter; 30 kV, 16 mA

Meßfaktor 1; Untersetzung vierfach

Meßwinkel für I 13,32° \ominus

Meßwinkel für U 11,5° \ominus

METHODEN ZUR RÖNTGENOGRAPHISCHEN UNTERSUCHUNG

21

Präparations- verfahren	VG	I	U	K	G	K/G	I/U
SPH	1 0	11230	100	11130	350	32	112
SPH+L	1 1	9459	176	9383	165	57	54
SPH+L	1 2	6780	224	6556	94	70	30
SPH+L	1 5	4169	334	3825	44	87	12
SPH+L	1 10	2571	469	2101	21	100	5
SPH+L	1 : 20	1801	531	1270	12	106	3
SPH+Gl	1 1	4658	200	4458	178	25	23
SPH+Gl	1 2	3594	210	3384	120	28	17
SPH+Gl	1 5	1822	218	1604	51	31	8
SPH+Gl	1 10	1221	227	994	26	38	5
SPH+Gl	1 : 20	649	238	411	14	29	3
NPH	1 0	11344	102	11242	206	55	111
NPH+L	1 1	8584	181	8403	87	97	47
NPH+L	1 2	6529	233	6296	47	134	28
NPH+L	1 5	4553	341	4212	24	176	13
NPH+L	1 10	2786	464	2322	11	211	6
NPH+L	1 20	1958	585	1373	7	196	3

Präparations- verfahren	VG	I	U	K	G	K/G	I/U
PHV 1	1 0	10703	135	10568	203	52	79
PHV+L	1 1	7585	192	7393	84	88	39
PHV+L	1 2	5421	244	5177	48	108	22
PHV+L	1 5	3373	331	3042	23	132	10
PHV+L	1 10	2402	444	1958	11	178	5
PHV+L	1 : 20	1764	488	1276	6	213	4
PHV 2	1 0	2132	170	1962	74	26	13
PHV+L	1 1	2399	217	3182	38	84	16
PHV+L	1 2	2382	236	2146	19	133	10
PHV+L	1 5	1722	280	1442	8	180	6
PHV+L	1 10	1277	308	969	4	242	4
PHV+L	1 : 20	1098	338	760	3	253	3
Rauhglas (fein)		853	256	597	0,22	2713	3
Rauhglas (grob)		3193	214	2979	1,84	1619	14
Vaseline		1245	314	931	0,65	1432	4
Siliconepaste		1483	252	1231	0,86	1431	6

- VG = Verdünnungsgrad; er gibt das Verhältnis von Probe zu Verdünnungsmittel an.
- I = Impulse/min, gemessen bei $13,32^\circ \Theta$.
- U = Höhe des Untergrundes, gemessen bei $11,5^\circ \Theta$ (zur Vermeidung von Überbewertungen der Qualität der Aufnahmen wurde dieser ungünstige Meßwinkel gewählt).
- K = I—U; Höhe des Reflexes über dem Untergrund.
- G = Gewicht der untersuchten Probe in Milligramm.
- K/G = „Rentabilität“ des Verfahrens; je größer der Wert, um so besser ist die Ausbeute an Impulsen im Verhältnis zur Probemenge.
- I/U = Maß für die Qualität des Verfahrens. Für Quarz gilt: < 3 = unbrauchbar; $3—10$ = brauchbar; > 10 = gut.
- SPH = Standardpräparathalter; Napfgröße $20 \times 10 \times 1,5$ mm.
- NPH = Normaler Präparathalter; Napfgröße $20 \times 10 \times 0,75$ mm.
- PHV = Präparathalter mit variabler Napfgröße; der hier verwendete gläserne Präparathalter wurde mit zwei verschiedenen Napfgrößen untersucht: PHV 1 = $12 \times 10 \times 1$ mm; PHV 2 = $5 \times 10 \times 1$ mm.
- L = Lycopodium.
- Gl = Glasmehl ($20 \mu \phi$).

Angeführte Schriften

N. N.: Zählrohr-Goniometer. — Eg-Anleitung 404/1 der Fa. Siemens & Halske AG, Wernerwerk für Meßtechnik.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau](#)

Jahr/Year: 1969

Band/Volume: [59](#)

Autor(en)/Author(s): Maus Hansjosef

Artikel/Article: [Methoden zur röntgenographischen Untersuchung geringer Substanzmengen nach dem Zählrohrverfahren 15-22](#)