

Metody spektroskopowe w analizie chemicznej

W03CHA-SI0020L

Ćwiczenie 5: Oznaczenie makroskładników w materiałach budowlanych metodą proszkowej rentgenografii

Cel: ćwiczenie ma na celu przeprowadzenie analizy fazowej wybranych materiałów budowlanych z zastosowaniem proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej; analiza fazowa polega na identyfikacji składu chemicznego możliwej dzięki interpretacji dyfraktogramów cyfrowych zarejestrowanych przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego X'PERT, firmy Philips.

Materiały budowlane to różnego rodzaju substancje i produkty stosowane do budowy nowych obiektów lub naprawy istniejących. Możliwość ich zastosowania zależy od bezpośrednio od właściwości fizycznych, fizykochemicznych, mechanicznych i chemicznych. Parametry techniczne materiałów budowlanych badane są przed dopuszczeniem materiałów na rynek – prowadzona jest kontrola laboratoryjna podczas produkcji i kontrola jakości produktów końcowych – jak i w czasie odbioru każdej partii materiałów na budowie (oczywiście, w zakresie możliwym do sprawdzenia). Ilość, rodzaj i zakres badań laboratoryjnych materiałów budowlanych określają normy państwowe, np.: PN-EN 196-2:2013-11 – Metody badania cementu. Część 2 – Analiza chemiczna cementu czy PN-EN 1008 2004 - Woda zarobowa do betonu -- Specyfikacja pobierania próbek, badanie i ocena przydatności wody zarobowej do betonu, w tym wody odzyskanej z procesów produkcji betonu.

Znajomość cech materiałów pozwala przewidzieć zachowanie samego materiału jak i wybudowanego obiektu i jest jednym z kluczowych warunków wykonania trwałej i gwarantującej bezpieczeństwo użytkownikom budowli. Ogromna różnorodność tradycyjnych materiałów oraz rozwój nauki i udoskonalanie procesów technologicznych sprawiają, że różnorodność materiałów i produktów stosowanych w budownictwie jest ogromna. Biorąc pod uwagę min rodzaj tworzywa, z którego są produkowane oraz właściwości techniczne możemy wyróżnić:

- ⇒ spoiwa mineralne, np.: gips, cement, wapno, anhydryt,
- ⇒ kruszywa budowlane, np.: keramzyt, kamień łamany, piasek, żwir,
- ⇒ zaprawy, np.: tynk,
- ⇒ beton i żelbet,
- ⇒ metale żelazne (stal i żeliwo) oraz nieżelazne w postaci wyrobów hutniczych, np.: blachy, pręty do zbrojenia betonu, profile (kształtowniki) hutnicze, łączniki (gwoździe, śruby, nity i sworznie), siatki, kraty i płyty pomostowe, ościeżnice, odlewów z żeliwa, produkty z innych metali, głównie aluminium i miedzi,
- ⇒ drewno i wyroby z drewna, np.: deski, tarcica, parkiety, płyty drewnopochodne: wiórowe, pilśniowe, sklejka,
- ⇒ materiały ścienne: bloczki, cegły, pustaki ścienne, pustaki szklane, płyty gipsowo-kartonowe,
- ⇒ materiały do izolacji: wodochronnych (dachówki, lepik asfaltowy, papa, folia) oraz cieplnych i akustycznych (styropian, wełna mineralna, wełna szklana, szkło piankowe, ekofiber, pianka poliuretanowa) i wiele, wiele innych.

W przypadku materiałów budowlanych prowadzone są badania mające na celu:

- ⇒ analizę jakościową i ilościową składników dostępnych na rynku materiałów,
- ⇒ określenie wpływu zmian w strukturze składników materiałów na ich stabilność chemiczną i wytrzymałość oraz odporność na korozję spowodowaną działaniem czynników środowiskowych.

Co prawda większość obowiązujących norm dopuszcza chemiczne metody analizy, jednakże zastosowanie metod instrumentalnych wydaje się celowe i nieuniknione. Technikę proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej wykorzystuje się, między innymi, w analizie: pigmentów (mineralnych lub syntetycznych), kamienia, ceramiki, materiałów budowlanych, stopów metali i produktów ich korozji.

Dyfrakcja to zjawisko rozpraszania i interferencji promieniowania. Według teorii Lauego, każdy z atomów sieci krystalicznej staje się źródłem fal sferycznych o takiej samej częstotliwości drgań, jak padające na niego promienie rentgenowskie. Teoria dyfrakcji promieniowania według Braggów i Wulfa mówi, że kierunki wzmocnionych promieni rentgenowskich to kierunki selektywnego interferencyjnego odbicia od określonych płaszczyzn sieciowych kryształu.

Promieniowanie rentgenowskie jest promieniowaniem elektromagnetycznym o długości fal od 0.1 do kilku Å. Proszkowa dyfrakcja rentgenowska (*ang.* X-ray diffraction, XRD) stosowana jest do analizy substancji krystalicznych i polikrystalicznych, a także do określania składu fazowego i struktur występujących w badanych próbkach stałych. Dyfrakcja rentgenowska jest podstawową metodą analizy strukturalnej i defektowej materiałów krystalicznych. Z zastosowaniem tej metody badane są m.in. farmaceutyki, stopy metali, numizmaty, materiały geologiczne i budowlane, popioły. Metoda może być również zastosowana do opisu odmian amorficznych. Ponadto proszkowa dyfrakcja rentgenowska stosowana jest do wyznaczania parametrów komórki jednostkowej i grupy przestrzennej oraz struktury cząsteczkowej.

W dyfraktometrii proszkowej mamy do czynienia z badaniami materiałów polikrystalicznych składających się z wielkiej liczby drobnych, przypadkowo zorientowanych kryształów. Odnosi się to zarówno do sproszkowanych substancji, jak też do typowych materiałów polikrystalicznych, takich jak stal czy ceramika. Dane dyfrakcyjne są otrzymywane w postaci dyfraktogramów przedstawiających zależność intensywności refleksów dyfrakcyjnych od odległości międzypłaszczyznowej d lub kąta odbicia braggowskiego 2θ . Dyfraktogram jest właściwy dla każdej struktury i stanowi charakterystyczny i niepowtarzalny obraz dyfrakcyjny danej substancji o określonym upakowaniu. Obraz dyfrakcyjny pozostaje taki sam zarówno dla substancji w stanie czystym jak również w przypadku jej występowania w mieszaninie. Dzięki temu możliwa jest analiza składu danej próbki z możliwością określenia rodzaju fazy, w jakiej występuje dana substancja.

Proszkowa dyfrakcja rentgenowska znalazła zastosowanie w:

- i) analizie fazowej i strukturalnej materiałów polikrystalicznych,
- ii) analizie strukturalnej monokryształów,
- iii) analizie defektów w monokryształach i cienkich warstwach.

Techniki dyfrakcyjne posiadają wiele zalet, wśród których jedną z najważniejszych jest ich nieniszczący charakter. Próbkę po analizie dyfrakcyjnej można wykorzystać do dalszych badań. Równie ważna jest możliwość jednoznacznej identyfikacji składników mieszanin, oraz możliwość rozróżnienia i identyfikacji substancji, które mają podobny skład pierwiastkowy, ale inną budowę krystalograficzną. Ponad to czas pomiaru dyfrakcyjnego jest stosunkowo krótki, próbka nie wymaga specjalistycznego przygotowania, a jednoznaczna interpretacja otrzymanych wyników jest możliwa na podstawie baz danych (Powder Diffraction Files).

PRZYGOTOWANIE PRÓBEK:

W większości przypadków niezbędne jest rozdrobnienie i homogenizowanie próbek, po to by zapewnić reprezentatywność analizy, odpowiedni rozmiar ziaren oraz równomierne rozłożenie faz krystalicznych w całej objętości próbki.

Istotnym elementem przygotowania próbki do pomiaru jest równomierne napełnienie kuwety materiałem i wyrównanie jego powierzchni ponieważ nierównomierne rozłożenie substancji może powodować poszerzenie otrzymanego sygnału.

Przygotowując próbkę należy:

- ⇒ rozetrzeć w moździerz agatowym lub ceramicznym (na drobnoziarnisty proszek, wielkość ziaren: 05-10 μ m) niewielką ilość badanego materiału; w razie potrzeby można do mielenia użyć różnych narzędzi, takich jak: młyny kulkowe, młyny udarowe, czy młyny trzydrożne
- ⇒ zhomogenizowaną (przez wymieszanie) próbkę umieścić w kuwecie pomiarowej (holder) modelując przy pomocy szpatułki możliwie gładką powierzchnię - próbka powinna utrzymywać się w kuwecie po ustawieniu tejże do pozycji pionowej;
- ⇒ umieścić naczynko pomiarowe w uchwycie goniometru dyfraktometru;
- ⇒ przeprowadzić rejestrację dyfraktogramu korzystając ze szczegółowej instrukcji zamieszczonej poniżej.

Uwaga:

1. w przypadku małych obiektów np. monet lub fragmentów z artefaktów archeologicznych możliwe jest wykonanie pomiaru na obiekcie (bez pobierania próbki prowadzącego do zniszczenia obiektu wyjściowego);
2. w przypadku metali i stopów może zaistnieć potrzeba zastosowania obróbki mechanicznej powierzchni (toczenie, szlifowanie) oraz szlifowania na dyskach i papierach ściernych o końcowej gradacji nie mniejszej niż 600.

INSTRUKCJA OBSŁUGI APARATU PHILIPS

Uruchamianie aparatu:

1. włączyć zasilanie główne (na ścianie, z tyłu aparatu),
2. odkręcić wodę chłodzącą lampę rentgenowską (niebieska dźwignia zaworu powinna zostać przekręcona o około 45°, tak aby na przednim panelu aparatu nie pojawiał się komunikat o niedostatecznym przepływie wody – czerwona dioda „no water folw” z przodu urządzenia powinna zgasnąć),
3. włączyć czarny przycisk (ON), znajdujący się z tyłu aparatu, na dole (przycisk podczas pracy aparatu świeci się na czerwono),
4. przekręcić kluczyk w aparacie do pozycji poziomej,
5. wcisnąć w krótkim odstępie czasu przyciski: POWER-ON i HT-ON,
6. ustalić wartość napięcia do 40kV (powoli, stopniowo przekręcać pokrętko, zwracając uwagę na to, aby nie było skoków natężenia),
7. ustalić wartość natężenia do 30mA (UWAGA: parametry pomiarowe i pozostałe dane dotyczące aparatury zestawione są w Tabeli 1, zamieszczonej na stronie 6 niniejszej instrukcji),
8. w celu uruchomienia pomiaru należy jednocześnie wcisnąć przycisk SHUTTERS i OPEN (SHUTTER 4).

Wyłączanie aparatu:

1. po zakończeniu pomiaru zamykamy okienko naciskając przycisk CLOSE (SHUTTER 4), a następnie biały przycisk z tyłu aparatu, znajdujący się pod gniazdem X179 – co pozwoli na przerwę gniazda pomiarowego do położenia początkowego,
2. całkowitego wyłączenia aparatu dokonujemy w kolejności odwrotnej niż w przypadku uruchamiania, czyli:
 - ⇒ zmniejszyć natężenie do wartości 10mA,
 - ⇒ zmniejszyć napięcie do wartości 10kV,
 - ⇒ wyłączyć zasilanie, czyli przyciski HT-OFF i POWER-OFF,
 - ⇒ wyłączyć czarny przycisk (OFF) z tyłu aparatu,
 - ⇒ zamknąć dopływ wody i wyłączyć zasilanie (wyłącznik na ścianie, za aparatem).

INSTRUKCJA OBSŁUGI PROGRAMU DO REJESTRACJI WIDM

1. po uruchomieniu komputera, uruchamiamy program PHILIPEK znajdujący się na dysku D,
2. w menu głównym programu wchodzimy w zakładkę **measurement** i wybieramy komendę: new,
3. następnie wpisujemy tytuł/nazwę badanej próbki i akceptujemy ją wybierając Enter,
4. z rozwiniętej lity wybieramy plik z wymaganymi parametrami pomiaru, w szczególności: zakres pomiarowy kąta 2θ , krok, czyli kąt, o który zmienia się położenie goniometru, czas zliczania pojedynczego impulsu (najczęściej stosowane parametry są zapisane w pliku: pomiar1 – w tabeli 1 zamieszczonej na końcu instrukcji przedstawiono typowe warunki przebiegu eksperymentu);
5. wybieramy komendę **Run** (Enter),
6. w zakładce File wybieramy komendę: Save as i wpisujemy nazwę, pod którą mają być zachowane dane pomiarowe,
7. po zakończeniu rejestracji widma wychodzimy z menu wybierając komendę: Exit, w zakładce File,
8. zamykając okno dialogowe kończymy pracę programu Philipek, wyłączamy komputer.

INSTRUKCJA OBSŁUGI PROGRAMU DO ANALIZY WIDM „DHN-PDS”

1. program służący do opracowywania danych pomiarowych znajduje się na dysku D, D:/Dhn_pds,
2. w celu uruchomienia programu należy otworzyć plik M.bat,
3. następnie, kolejno wybieramy komendy z menu głównego:
 - 3.1. Translation
 - 3.2. Utilities
 - 3.3. New File – tutaj należy podać nazwę pliku, w którym zapisane są dane pomiarowe, które chcemy opracowywać – plik z rozszerzeniem 01 lub tym, które nazwa próbki faktycznie posiada, np. LEK1.01 lub LEK1.DRN; można, po wciśnięciu klawisza Enter wybrać żądany plik z listy),
4. w dalszej kolejności wybieramy komendy:
 - 4.1. Import
 - 4.2. DROnew (zamiast rozszerzenia DAN należy wpisać 01 lub inne, to z którym plik został faktycznie zapisany)
 - 4.3. Enter (powstaje nowy plik, z tą samą nazwą i rozszerzeniem RAW)
 - 4.4. Przechodzimy do głównego menu przez Utilities, Exit
5. uruchamiamy kolejno¹:
 - 5.1. Data process
 - 5.2. Utilities
 - 5.3. New File (należy wpisać nazwę pliku z rozszerzeniem RAW lub po wciśnięciu klawisza Enter wybrać plik z listy)
 - 5.4. Strip (odejmowanie składowej związanej z linią $K\alpha_2$ promieniowania charakterystycznego lampy rentgenowskiej)
 - 5.5. Rachinger (należy wpisać nazwę pliku z rozszerzeniem RAW lub po wciśnięciu klawisza Enter wybrać plik z listy)

¹ efekty każdego z etapów opracowania danych możemy obejrzeć wybierając komendę Graphics , z menu głównego (do którego wracamy przez: Utilities, Exit), a następnie polecenia: Draw; Win1 następnie: wpisujemy nazwę pliku, który chcemy obejrzeć z rozszerzeniem .SUB – co powoduje pojawienie się na ekranie ciągłego dyfraktogramu naszej próbki.

- 5.6. Enter (powstaje plik z rozszerzeniem PUR - oczyszczony dyfraktogram jest zapisywany w pamięci, jako nowy dokument posiadający tą samą nazwę, co plik danych doświadczalnych, z rozszerzeniem PUR)
6. następnie uruchamiamy po kolei:
 - 6.1. Background (odejmowanie tła)
 - 6.2. Auto Run (należy wpisać nazwę pliku z rozszerzeniem PUR lub po wciśnięciu klawisza Enter wybrać plik z odpowiednim rozszerzeniem z listy)
 - 6.3. Enter (powstaje plik z rozszerzeniem SUB)
7. aby zarejestrować ilość refleksów i ich położenie uruchamiamy kolejno:
 - 7.1. Peaks – polecenie umożliwia znajdowanie położenia refleksów (maksimów intensywności) na analizowanym dyfraktogramie
 - 7.2. Auto Run (należy wpisać nazwę pliku z rozszerzeniem SUB)
 - 7.3. Enter
8. aby zidentyfikować zarejestrowane refleksy (tzn.: znaleźć ich położenie oraz intensywność względną) wychodzimy z Graphics (Esc...) i wchodzimy, w menu głównym, do:
 - 8.1. Archives
 - 8.2. Utilities
 - 8.3. New File (należy wpisać nazwę pliku z rozszerzeniem **.PKS**)
 - 8.4. w zakładce: Search/match
 - 8.5. Run – w efekcie pojawi się lista wszystkich wzorców, które program uznał za pasujące do dyfraktogramu eksperymentalnego LUB
 - 8.6. w zakładce: Extract
 - 8.7. komenda Formula (pozwala na przeszukiwanie bazy np.: po wzorze substancji chemicznej, której obecność w próbce chcemy potwierdzić, np. Fe_2O_3 , Ca S O, itp.)
 - 8.8. w odpowiedzi pojawi się lista wzorców, które pasują do dyfraktogramu eksperymentalnego – chcąc wybrać właściwe wzorce, należy porównać dopasowanie położenia refleksów wzorca do refleksów badanej próbki wybierając komendę D
 - 8.9. uwaga: należy zapisać sobie numery kart pasujących wzorców oraz zachować te karty wybierając S (przy numerze kart wzorca pojawi się znak "+")
9. aby dokonać potwierdzenia identyfikacji składników analizowanego dyfraktogramu należy wyjść do menu głównego, a następnie uruchomić:
 - 9.1. Graphics
 - 9.2. Draw
 - 9.3. Win1
 - 9.4. należy wpisać nazwę pliku z analizowanym widmem z rozszerzeniem .SUB (np. LEK1.SUB)
 - 9.5. aby nałożyć wybrane w Archives dyfraktogramy wzorcowe na dyfraktogram eksperymentalny badanego leku należy:
 - 9.6. Draw
 - 9.7. Win 1
 - 9.8. Po komunikacie „File to...” wciskając Enter wybieramy z listy wzorcowy dyfraktogram lub wpisujemy numer karty zaznaczonego wcześniej w Archives wzorca, np.: 05-0987.PKS
 - 9.9. Po komunikacie „Arrows/Sticks” wybieramy S, co pozwala na naniesienie refleksów substancji wzorcowej na refleksy z dyfraktogramu eksperymentalnego; uwaga: identyfikacja fazy jest możliwa, gdy położenie refleksów wzorca i próbki analizowanej jest zgodne (refleksy nakładają się na siebie).

10. Gdy zidentyfikujemy wszystkie refleksy możemy analizowany dyfraktogram wydrukować lub skopiować do programu Word lub Photo Editor; w tym celu po wybraniu opcji Print Scrn, wklejamy rysunek do programu Photo Editor, robimy negatyw, wycinamy interesujący nas fragment obrazu i wklejamy do np.: dokumentu w programie Word.

UWAGA!

aby powrócić do menu głównego **ZAWSZE** w zakładce: Utilities należy wybrać polecenie Exit.

Tabela 1. Warunki pracy proszkowego dyfraktometru rentgenowskiego X'PERT (firmy Philips)

Generator	PW 1830
Goniometr	PW 3020 (pionowy)
Detektor	Pw 1711 (proportional detector)
Licznik	PW 3719
Moduł kontrolny	PW 3710
Lampa	anoda: Cu, <i>Long Fine Focus</i>
Promieniowanie	CuK α ($\lambda = 0.15418$ nm)
Napięcie	40 kV
Natężenie	30 mA
Zakres pomiarowy kąta 2θ	5-100 stopni
Wielkość kroku	0,05 stopnia
Czas pomiaru pojedynczego impulsu	2 sekundy

SPRAWOZDANIE

Sprawozdanie może zawierać bardzo krótki opis zastosowanej procedury i stosowanej metody pomiarowej, natomiast MUSI zawierać opis zidentyfikowanych składników preparatu oraz rysunek, na którym dyfraktogram badanego preparatu zestawiony będzie z dyfraktogramami wzorców zidentyfikowanych faz.

LITERATURA

1. Trzaska Durski Z., Trzaska Durska H., *Podstawy krystalografii strukturalnej i rentgenowskiej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997
2. Bojarski Z., Łągiewka E., „Rentgenowska analiza strukturalna” PWN Warszawa 1988
3. Szczepaniak W., *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1996
4. Cygański A., *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1997