

# Metody spektroskopowe w analizie chemicznej

CHC 016010 1

## 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  $2\theta$ . 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:**

- ⇒ kilka tabletek lub niewielką ilość badanego preparatu farmaceutycznego należy rozetrzeć w moździerzku agatowym lub ceramicznym na drobnoziarnisty proszek;
- ⇒ przygotowaną próbkę umieścić w kuwecie pomiarowej 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 widma korzystając ze szczegółowej instrukcji zamieszczonej poniżej.

## 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 na przednim panelu aparatu nie pojawiał się komunikat o niedostatecznym przepływie wody – czerwona dioda „no waterfolw” 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 pokrętło, zwracając uwagę na to, aby nie było skoków natężenia),
7. ustalić wartość natężenia do 30mA,
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 prównt 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,
  - ⇒ wyłączyć zasilanie na ścianie.

## 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 2Theta, 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 kolejno<sup>1</sup>:
  - 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)
  - 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 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)

---

<sup>1</sup> 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 i z kolei: wpisujemy nazwę pliku, który chcemy obejrzeć z rozszerzeniem .SUB – co powoduje pojawienie się na ekranie ciągłego dyfraktogramu naszej próbki.

### 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.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 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                             | Cu, <i>Long Fine Focus</i>             |
| Promieniowanie                    | CuK $\alpha$ ( $\lambda = 0.15418$ nm) |
| Napięcie                          | 40 kV                                  |
| Nateżenie                         | 30 mA                                  |
| Zakres pomiarowy kąta $2\theta$   | 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