

**Uniwersytet Śląski – Instytut Chemii – Zakład Krystalografii
Laboratorium z Krystalochemii**

Zastosowanie dyfrakcji rentgenowskiej do identyfikacji
materiałów budowlanych.

Baza danych dyfrakcyjnych ICDD PDF2

2 godz.

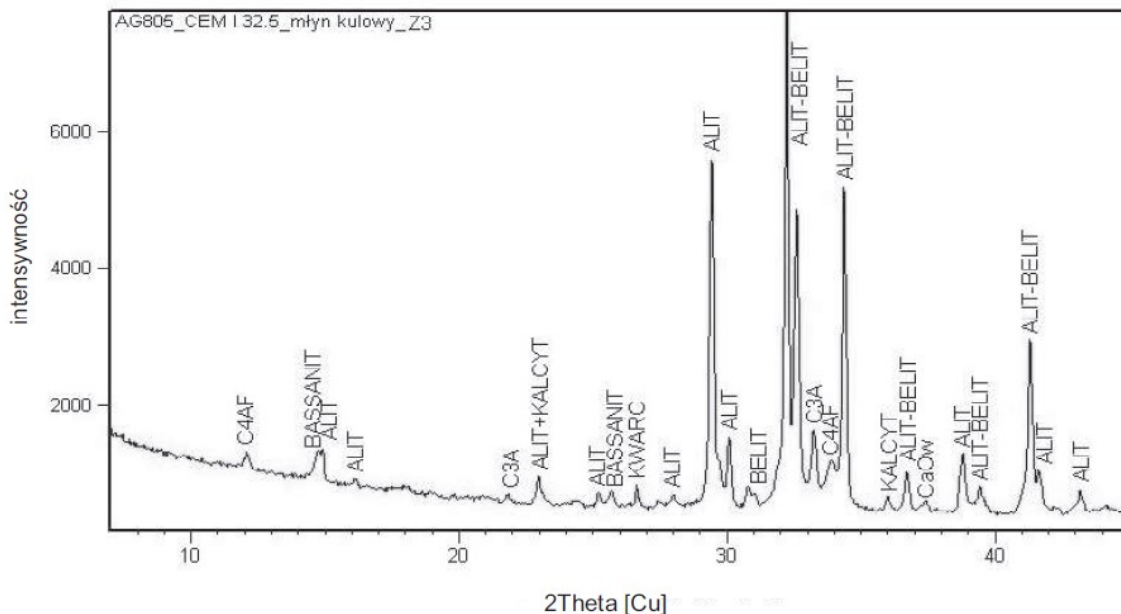
Cel ćwiczenia: Zapoznanie się z problematyką związaną z identyfikacją substancji jednofazowej. Identyfikacja prostego materiału budowlanego.

Aparatura: komputer PC, program Origin, dostęp do bazy danych dyfrakcyjnych ICDD-PDF2, dyfraktogramy materiałów budowlanych prostych.

Wprowadzenie:

Metoda dyfrakcji rentgenowskiej jest wykorzystywana do badania takich substancji jak:

- substancji krystalicznych występujących w glebach (analiza glinokrzemianów)
- farb i pigmentów przy kompleksowej analizie dzieł sztuki, lakierów samochodowych i innych tego typu lakierów
- materiałów budowlanych takich jak cementy, cegły, zaprawa murarska w celu identyfikacji i określenia składu mineralnego
- metali i stopów, przy identyfikacji oszustw, np. fałszerstw monet
- substancji niezidentyfikowanych, np. proszków nieznanego pochodzenia celem ich identyfikacji i wyeliminowania potencjalnego ryzyka związanego z ich działaniem



Rys. 1. Dyfraktogram cementu CEM I 32,5R z młyna kulowego [1]

Identyfikacja substancji na podstawie dyfraktogramów polikrystalicznych

Analiza fazowa polega na wykonaniu dyfraktogramu polikrystalicznego o takiej jakości by refleksy o bardzo słabej intensywności były łatwo rozróżnialne.

Im więcej jest zarejestrowanych refleksów o dobrej rozdzielczości tym identyfikacja badanej substancji jest łatwiejsza i dokładniejsza. Analizę fazową wykonuje się w oparciu o położenie refleksu i jego intensywność i polega na porównaniu dyfraktogramu badanej próbki z dyfraktogramem odpowiednich jednofazowych materiałów wzorcowych, które można otrzymać doświadczalnie lub za pomocą obliczeń teoretycznych. Porównania takie może stosować wykorzystując pełny zapis dyfrakcyjny lub też stosując tzw. zredukowane dane dyfrakcyjne w postaci listy odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} charakterystycznych dla danego materiału polikrystalicznego i odpowiadających im natężeń linii dyfrakcyjnych I_{max} . Zestawy tego rodzaju, zwane listami (d, I_{max}) stanowią rodzaj krystalograficznego „odcisku palca” poszczególnych materiałów i są gromadzone w międzynarodowych bazach danych. Bazy te są stale uzupełniane i aktualizowane. Każda substancja krystaliczna posiada charakteryzującą ją obraz dyfrakcyjny zależny od jej struktury [2].

Bazy danych

Istotnym czynnikiem, który wpływa na zwiększenie wykorzystania technik dyfraktometrycznych w laboratoriach stworzenie specjalistycznych baz danych dyfrakcyjnych, w których gromadzone są dane dyfrakcji substancji polikrystalicznych, w postaci pliku (PDF – Powder Diffraction File), w którym znajdują się m.in. odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} w zależności od kąta dyfrakcji i względnych natężeń obserwowalnych pików dyfrakcyjnych. Każdy taki zestaw danych zawiera dane z dyfrakcji rentgenowskiej, dane krystalograficzne i bibliograficzne, jak również warunki doświadczalne dotyczące badanego materiału.

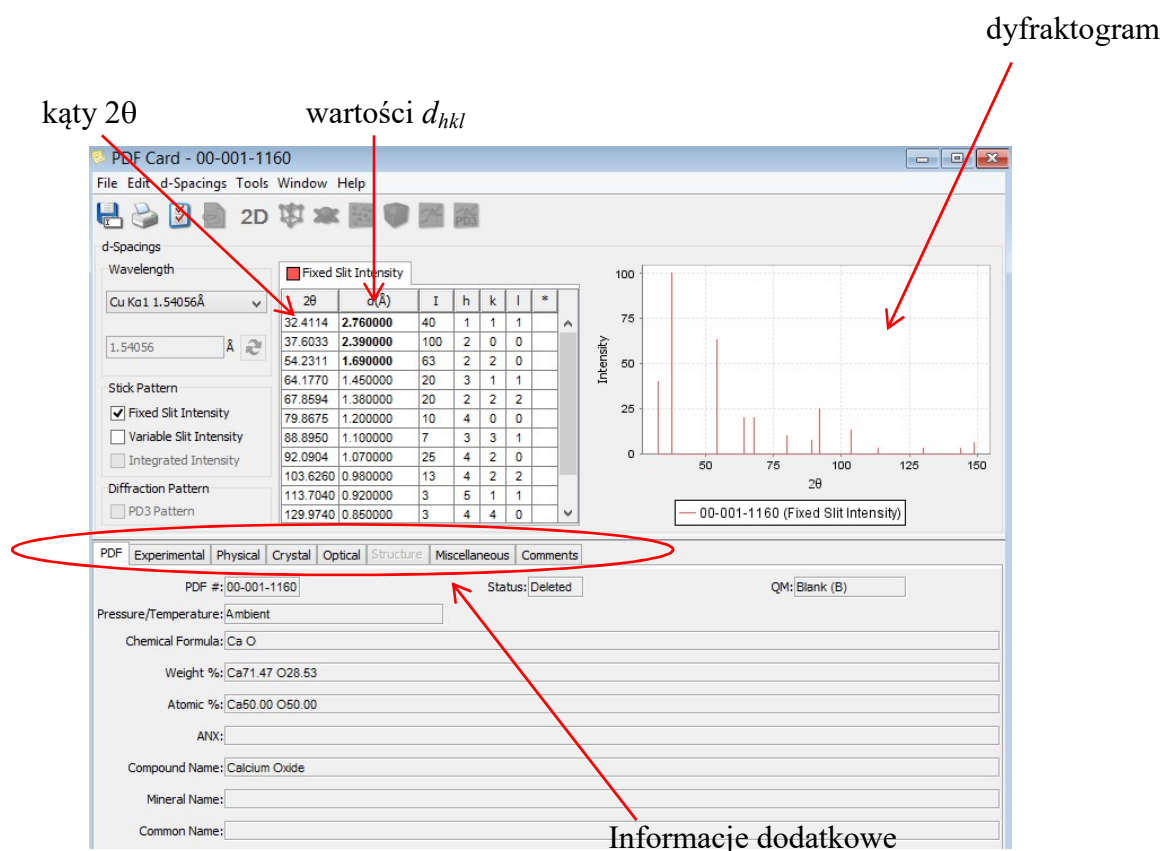
Bazy pozwalają nie tylko zidentyfikować związek, lecz również mieszaninę czy minerał.

Najpopularniejsze bazy danych:

- ICDD – International Centre For Diffraction Data
- ICSD – Inorganic Crystal Structure Database
- CSD – Cambridge Structural Database
- ASTM – American Society for Testing Materials

Przykładową kartę z bazy ICDD PDF 2 przedstawia rysunek 2.

Karta dla CaO za bazy ICDD PDF2 (00-001-1160) [3]



Analiza jakościowa i ilościowa.

Jakościowa analiza fazowa pozwala identyfikować substancje krystaliczne w postaci w jakiej występują w preparacie. Przeprowadza się ją porównując dyfraktogram otrzymanej substancji z dyfraktogramami wzorcowymi o znanym składzie chemicznym.

Analiza ilościowa polega na określeniu wzajemnego stosunku wagowego faz w mieszaninie na podstawie krzywej wzorcowej lub dodatku standardu wewnętrznego. Dokładność wyniku zależy od jakości zarejestrowanego dyfraktogramu, dokładności przygotowania wzorców, zastosowanej metody obliczeń (intensywność refleksu lub powierzchnia refleksu).

Wykonanie ćwiczenia

1. Baza danych dyfrakcyjnych ICDD PDF2
 - uruchomienie bazy
 - omówienie struktury karty PDF2
2. Wykorzystując informacje zawarte w kartach identyfikacyjnych bazy ICDD odczytać dane rentgenostrukturalne substancji wchodzących w skład materiałów budowlanych:
CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃, CaSO₄, SiO₂, Al₂O₃, SiO₂, MgO:
 - nazwę i wzór chemiczny związku, a następnie
 - układ krystalograficzny, grupę punktową i przestrzenną, parametry sieciowe
 - masę molową, gęstość i liczbę atomów przypadających na komórkę elementarną
 - wartości kąta 2theta i odległość międzypłaszczyznową d_{hkl} dla trzech najsilniejszych linii dyfrakcyjnych

Dane zapisać w tabeli :

Tabela. 1. Dane rentgenostrukturalne dla związku

nazwa związku chemicznego	
wzór chemiczny	
układ krystalograficzny	
grupa punktowa i przestrzenna	
parametry sieciowe	
masa molowa	
gęstość	
kąty 2theta	1. 2. 3.
odległość międzypłaszczyznowa	1. 2. 3.

3. Za pomocą programu Origin otworzyć dyfraktogram materiału budowlanego nr 1 (dyfraktogram_1), w zakresie kątowym 10 – 120°, a następnie dla każdej linii dyfrakcyjnej odczytać wartości kąta 2theta, intensywność linii oraz obliczyć odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} za pomocą równania Bragga [2]:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

przyjmując $n = 1$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$

Dane zapisać w tabeli (wzór Tabela 2).

Tabela 2. Wyznaczone dane strukturalne dla substancji 1 w porównaniu z danymi z bazy ICDD

Nr dyfrakcyjnej	linii	2Θ [°] z ICDD	2Θ [°] wyznaczone	Θ [°]	d_{hkl} [Å] z ICDD	d_{hkl} [Å] wyznaczone	I [a.u]

- Porównując dane dyfrakcyjne z bazy ICDD PDF2 oraz dane otrzymane doświadczalnie dokonać identyfikacji materiału budowlanego nr 1.
- Określić zgodność badanego materiału budowlanego z wzorcem pobranym z bazy ICDD PDF2.
- Za pomocą programu Origin otworzyć dyfraktogram materiału budowlanego nr 2 (dyfraktogram_2), a następnie przeprowadzić analizę jakościową oraz identyfikację badanego materiału nr 2 wg punktów 3 – 5.

Literatura

- T. Baran, P. Pichniarczyk, „Badania cementów portlandzkich produkowanych w różnych systemach mielenia”, Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, 2011, R.4, nr 8, 114 – 125.
- Z. Bojarski, E. Łągiewka „Rentgenowska analiza strukturalna” PWN Warszawa 1988.
- International Centre for Diffraction Data. PDF-2; ICDD: Newtown Square, PA, USA, 2008.

Karty identyfikacyjne wybranych materiałów budowlanych pobrane z bazy ICDD PDF 2

00-001-1160

Apr 16, 2018 1:38 PM (Iza Jendrzejewska)

Status Deleted QM: Blank (B) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ca O
Weight %: Ca71.47 O28.53 Atomic %: Ca50.00 O50.00 Compound Name: Calcium Oxide

Radiation: MoK α 1 λ : 0.7093Å Intensity: Densimeter Reference: Hanawalt et al. Anal. Chem. 10, 475 (1938).

SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225) AuthCellVol: 110.38 Z: 4.00
Author's Cell [AuthCell-a: 4.797Å AuthCell-b: 4.797Å AuthCell-c: 4.797Å Dcalc: 3.374g/cm³ Dmeas: 3.32g/cm³
SS/FOM: F(17) = 9.7(0.098, 18) Melting Point: 2845 K Reference: The Structure of Crystals, 1st Ed.

Space Group: Fm-3m (225) Z: 4.00 Molecular Weight: 56.08
Crystal Data [XtlCell-a: 4.797Å XtlCell-b: 4.797Å XtlCell-c: 4.797Å XtlCell. α : 90.00° XtlCell. β : 90.00°
XtlCell. γ : 90.00° XtlCellVol: 110.38Å³]
Reduced Cell [RedCell-a: 3.392Å RedCell-b: 3.392Å RedCell-c: 3.392Å RedCell. α : 60.00°
RedCell. β : 60.00° RedCell. γ : 60.00° RedCellVol: 27.60Å³]

$\pi\omega\beta$: =1.837 Reference: Ibid.

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

CAS: 1305-78-8 Pearson: cF8.00

Subfile(s): Cement and Hydration Product, Common Phase, Deleted Pattern, Forensic, Inorganic, Metals & Alloys, Pharmaceutical (Excipient), Superconducting Material

Last Modification Date: 01/29/2008 Cross-Ref PDF #'s: 00-004-0777 (Alternate), 04-002-6758

Database Comments: Color: Colorless. Deleted Or Rejected By: Deleted by NBS card 00-004-0777. Melting Point: 2845 K.

00-001-1160 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1 1.54056Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*
32.4114	2.760000	40	1	1	1		79.8675	1.200000	10	4	0	0		129.9740	0.850000	3	4	4	0	
37.5033	2.390000	100	2	0	0		88.8950	1.100000	7	3	3	1		143.9650	0.810000	3	5	3	1	
54.2311	1.690000	63	2	2	0		92.0904	1.070000	25	4	2	0		148.6670	0.800000	6	6	0	0	
64.1770	1.450000	20	3	1	1		103.6260	0.980000	13	4	2	2								
67.8594	1.380000	20	2	2	2		113.7040	0.920000	3	5	1	1								

00-001-0628

Apr 16, 2018 2:13 PM (Iza Jendrzejewska)

Status Deleted QM: Blank (B) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ca C O3
Weight %: C12.00 Ca40.04 O47.95 Atomic %: C20.00 Ca20.00 O60.00 Compound Name: Calcium Carbonate
Mineral Name: Aragonite

Radiation: MoK α 1 λ : 0.7093Å Intensity: Densimeter
Reference: Dow Chemical Co., Midland, MI, USA. Private Communication

SYS: Orthorhombic SPGR: Pnma (62) AuthCellVol: 224.36 Z: 4.00
Author's Cell [AuthCell-a: 4.94Å AuthCell-b: 7.94Å AuthCell-c: 5.72Å AuthCellVol: 224.36Å³]
Dcalc: 2.963g/cm³ Dmeas: 2.94g/cm³ SS/FOM: F(25) = 4.5(0.058, 97) Reference: Archs. Sci. Geneve

Space Group: Pcmn (62) Z: 4.00 Molecular Weight: 100.09
Crystal Data [XtlCell-a: 5.720Å XtlCell-b: 7.940Å XtlCell-c: 4.940Å XtlCell. α : 90.00° XtlCell. β : 90.00°
XtlCell. γ : 90.00° XtlCellVol: 224.36Å³] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 0.7204 c/b: 0.6222]
Reduced Cell [RedCell-a: 4.940Å RedCell-b: 5.720Å RedCell-c: 7.940Å RedCell. α : 90.00°
RedCell. β : 90.00° RedCell. γ : 90.00° RedCellVol: 224.36Å³]

$\epsilon\alpha$: =1.530 $\pi\omega\beta$: =1.681 $\epsilon\gamma$: =1.685 Sign: -- 2V: =18°

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

CAS: 14791-73-2 Pearson: oP20.00 Prototype Structure: Ca C O3
Prototype Structure (Alpha Order): C Ca O3 LPF Prototype Structure: Ca [C O3],oP20.62
LPF Prototype Structure (Alpha Order): C Ca O3

Subfile(s): Deleted Pattern, Inorganic, Mineral Related (Mineral), Pharmaceutical (Excipient)

Last Modification Date: 01/29/2008 Cross-Ref PDF #'s: 00-005-0453 (Alternate), 00-024-0025 (Deleted), 04-008-5421

Database Comments: Color: Colorless. Deleted Or Rejected By: Deleted by NBS 00-005-0453, 00-024-0025. General Comments: Transition to calcite at 520. Antacid. Sample Source or Locality: Specimen from Cumberland, England, UK.

00-001-0628 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1 1.54056Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*
26.1884	3.400000	100	1	1	1		45.7883	1.980000	100	0	4	0		66.2270	1.410000	8	2	2	3	
27.0804	3.290000	48					48.3749	1.880000	64	2	0	2		68.9967	1.360000	6	2	4	2	
29.2570	3.050000	2					50.0774	1.820000	32	2	1	2		75.3720	1.260000	6	3	3	2	
31.0262	2.880000	2	0	0	2		52.5512	1.740000	40	1	1	3		78.8067	1.240000	13	2	0	4	
33.1523	2.700000	64	1	2	1		56.4018	1.630000	2	0	4	2		79.0788	1.210000	6	2	5	2	
36.0401	2.490000	48	1	0	2		59.1774	1.560000	6	3	1	1		80.6759	1.190000	2	3	2	3	
38.0996	2.360000	48	2	1	0		60.4574	1.530000	2	0	5	1		82.3495	1.170000	8	1	6	2	
41.1859	2.190000	11	2	1	1		61.7969	1.500000	6	2	4	1		85.9477	1.130000	5	1	4	4	
43.0368	2.100000	24	1	2	2		63.2018	1.470000	8	3	2	1		87.8866	1.110000	2	0	7	1	

00-001-0378

Apr 16, 2018 2:36 PM (Iza Jendrzewska)

Status Deleted QM: Indexed (I) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Si O2
 Weight %: O53.26 Si46.74 Atomic %: O66.67 Si33.33 Compound Name: Silicon Oxide Mineral Name: Tridymite

Radiation: MoK α 1 λ : 0.7093Å Intensity: Densitometer
 Reference: Dow Chemical Co., Midland, MI, USA. Private Communication

SYS: Hexagonal SPGR: P63/mmc (194) AuthCellVol: 176.67 Z: 6.00
 Author's Cell [AuthCell-a: 5.00Å AuthCell-b: 8.16Å AuthCell-c: 8.16Å AuthCellVol: 176.67Å³] Dcalc: 3.388g/cm³
 Dmeas: 2.26g/cm³ SS/FOM: F(20) = 9.0(0.057, 39) Reference: The Structure of Crystals, 1st Ed.

Space Group: P63/mmc (194) Z: 6.00 Molecular Weight: 60.08
 Crystal Data [XtlCell-a: 5.000Å XtlCell-b: 5.000Å XtlCell-c: 8.160Å XtlCell. α : 90.00° XtlCell. β : 90.00°
 XtlCell. γ : 120.00° XtlCellVol: 176.67Å³] Crystal Data Axial Ratio [c/a: 1.6320]
 Reduced Cell [RedCell-a: 5.000Å RedCell-b: 5.000Å RedCell-c: 8.160Å RedCell. α : 90.00°
 RedCell. β : 90.00° RedCell. γ : 120.00° RedCellVol: 176.67Å³]

$\epsilon\alpha$: =1.478 $\pi\omega\beta$: =1.479 $\epsilon\gamma$: =1.481 Sign: =+ 2V: =35° Reference: Ibid.

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: hP18.00 Prototype Structure: Si O2 Prototype Structure (Alpha Order): O2 Si
 Subfile(s): Deleted Pattern, Inorganic, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral), Pharmaceutical (Excipient)
 Last Modification Date: 01/29/2008 Cross-Ref PDF #'s: 00-014-0260 (Deleted), 04-005-4647

Database Comments: Color: Colorless. Deleted Or Rejected By: Deleted: Berry parcel of March 25, 1962 (for 00-014-0260).
 General Comments: Specimen was Haws Refractory Brick. Low tridymite occurs in many polytypic forms,
 the patterns of which are characterized by the same strong reflections and different weak ones.

00-001-0378 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1 1.54056Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*
20.6387	4.300000	100	1	0	0		38.9572	2.310000	1	1	0	3	
21.7648	4.080000	33	0	0	2		43.4716	2.080000	5	2	0	1	
23.3281	3.810000	67	1	0	1		49.4963	1.840000	3	1	0	4	
25.9553	3.430000	1					54.2311	1.690000	8	2	0	3	
27.7697	3.210000	1					56.0274	1.640000	4	2	1	0	
30.1674	2.960000	17	1	0	2		57.5570	1.600000	4	2	1	1	
31.9359	2.800000	3					60.4574	1.530000	5	1	0	5	
36.0401	2.490000	27	1	1	0		64.6766	1.440000	3	3	0	0	
							66.7616	1.400000	7	2	1	3	
							68.9967	1.360000	3	0	0	6	
							72.0305	1.310000	4	2	0	5	
							76.0819	1.250000	3	2	2	0	
							80.6759	1.190000	5	3	1	1	
							84.1045	1.150000	3	2	0	6	
							88.8950	1.100000	1	3	1	3	

00-001-1243

Apr 16, 2018 2:38 PM (Iza Jendrzewska)

Status Deleted QM: Blank (B) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Al2 O3
 Weight %: Al52.93 O47.07 Atomic %: Al40.00 O60.00 Compound Name: Aluminum Oxide

Radiation: MoK α 1 λ : 0.7093Å Intensity: Densitometer Reference: Hanawalt et al. Anal. Chem. 10, 475 (1938).

SYS: Rhombohedral SPGR: R-3c (167) AuthCellVol: 253.43 Z: 6.00
 Author's Cell [AuthCell-a: 4.75Å AuthCell-b: 4.75Å AuthCell-c: 12.97Å AuthCellVol: 253.43Å³] Dcalc: 4.008g/cm³
 Dmeas: 4.022g/cm³ SS/FOM: F(19) = 8.6(0.071, 31) Melting Point: 2323 K
 Reference: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.

Space Group: R-3c (167) Z: 6.00 Molecular Weight: 101.96
 Crystal Data [XtlCell-a: 4.750Å XtlCell-b: 4.750Å XtlCell-c: 12.970Å XtlCell. α : 90.00° XtlCell. β : 90.00°
 XtlCell. γ : 120.00° XtlCellVol: 253.43Å³] Crystal Data Axial Ratio [c/a: 2.7305]
 Reduced Cell [RedCell-a: 4.750Å RedCell-b: 4.750Å RedCell-c: 5.120Å RedCell. α : 62.36°
 RedCell. β : 62.36° RedCell. γ : 60.00° RedCellVol: 84.48Å³]

$\epsilon\alpha$: =1.7604 $\pi\omega\beta$: =1.7686 Sign: =- Reference: Ibid.

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: hR10.00 Prototype Structure: Al2 O3 Prototype Structure (Alpha Order): Al2 O3
 Subfile(s): Cement and Hydration Product, Common Phase, Deleted Pattern, Forensic, Inorganic, Metals & Alloys,
 Superconducting Material
 Last Modification Date: 01/29/2008 Cross-Ref PDF #'s: 04-004-2852

Database Comments: Color: Various. Deleted Or Rejected By: Deleted by NBS. Melting Point: 2323 K. Unit Cell: Rhombohedral
 cell: a=5.120, α =55.28°.

00-001-1243 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1 1.54056Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*
25.6510	3.470000	50	0	1	2		61.7969	1.500000	5	0	1	8	
35.1840	2.550000	75	1	0	4		66.7616	1.400000	40	2	1	4	
37.9327	2.370000	30	1	1	0		68.4226	1.370000	50	3	0	0	
43.4716	2.080000	100	1	1	3		77.5470	1.230000	20	1	1	9	
52.5512	1.740000	50	0	2	4		80.6759	1.190000	10	2	1	7	
57.9535	1.590000	100	1	1	6		85.0143	1.140000	5	1	3	1	
60.0242	1.540000	5	2	1	1		86.9045	1.120000	5	1	2	8	
							88.8950	1.100000	5	0	2	10	
							90.9954	1.080000	5	0	0	12	
							95.5745	1.040000	8	2	2	6	
							98.0818	1.020000	5	0	4	2	
							100.7580	1.000000	5	2	1	10	

