



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ
ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

ΑΚΤΙΝΑΝΑΛΥΣΗ (XRD)

Ομάδα Α10

Ημερομηνία διεξαγωγής: 29-10-2019

Ημερομηνία παράδοσης: 12-11-2019

Υπεύθυνος καθηγητής

Θεωρητικό μέρος

Σκοπός

Σκοπός της άσκησης αυτής αποτελεί η εξοικείωση με τη συσκευή XRD, καθώς και η ποιοτική ανάλυση κρυσταλλικών χημικών ενώσεων σε ανόργανα υλικά.

Ιστορική Αναδρομή ^{[4], [6]}

Προ – ακτίνων Χ: η μελέτη των κρυσταλλικών δομών εξαρτάται από υποθέσεις που βασίζονται στην εξωτερική μορφή, τις οπτικές ιδιότητες, τις φυσικές ιδιότητες, κ.α.

1895: Ο Γερμανός καθηγητής Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) στο πανεπιστήμιο Wuerzburg (Franken) ανακαλύπτει τις ακτίνες Χ, ενώ εκτελεί πειράματα για τη μελέτη φαινομένων ιονισμού λόγω πρόσκρουσης.

1901: Για την ανακάλυψη του αυτή βραβεύτηκε με βραβείο Nobel Φυσικής.

1912: Ο καθηγητής στο πανεπιστήμιο του Μονάχου Max von Laue συνέλαβε την ιδέα να αξιοποιήσει τις ακτίνες Χ για να ερευνήσει τη διάταξη των ατόμων στο εσωτερικό των μετάλλων. (βραβείο Nobel, 1914).

1913: Ο Sir William Henry Bragg και ο Sir William Lawrence Bragg χρησιμοποιούν περίθλαση ακτίνων Χ για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής του ZnS (βραβείο Nobel, 1915)

Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα ^[5]

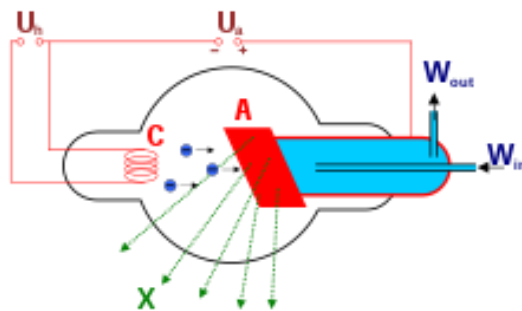
Οι ακτίνες Χ συνιστούν από τότε μία συγκεκριμένη περιοχή του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.



Εικόνα 1. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα ^[5]

Παραγωγή ακτίνων Χ ^{[6], [7]}

Οι ακτίνες Χ παράγονται κατά το βομβαρδισμό μιας μεταλλικής επιφάνειας με ηλεκτρόνια που κινούνται με μεγάλη ταχύτητα. Με την εφαρμογή υψηλής διαφοράς δυναμικού, τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται και επιτυγχάνεται η πρόσπτωσή τους σε στόχο αποτελούμενο από δύστηκτο μεταλλικό υλικό μεγάλου ατομικού αριθμού, συνήθως βολφράμιο, ή μολυβδένιο για τις ακτινογραφίες. Τα ηλεκτρόνια προσπίπτοντας στο στόχο χάνουν σταδιακά την ενέργειά τους, εφ' όσον υφίστανται επιβραδύνσεις από τα άτομα του υλικού - στόχου. Παρόλα αυτά, η ενέργεια που αποδίδουν στα άτομα του στόχου είναι ικανή να διεγείρει και ηλεκτρόνια των εσωτερικών στιβάδων των ατόμων. Αποτέλεσμα αυτού είναι η συμπλήρωση των στιβάδων αυτών από ηλεκτρόνια υψηλότερων ενεργειακά στιβάδων και τελικά η παραγωγή των φωτονίων των ακτίνων Χ.

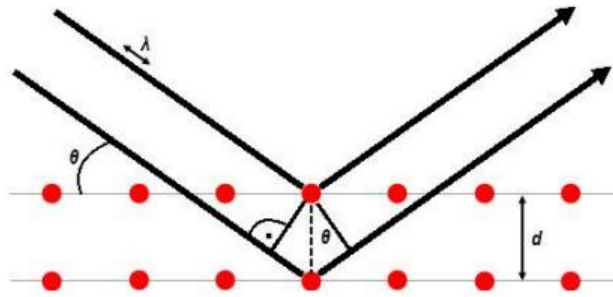


Εικόνα 2. Σχηματική παράσταση παραγωγής ακτίνων Χ ^[8]

Περίθλαση (diffraction XRD) ^[1]

Ένας από τους τρόπους αλληλεπίδρασης των ακτίνων Χ με την ύλη είναι η περίθλαση (diffraction).

Η περίθλαση ακτίνων Χ βασίζεται στην εποικοδομητική συμβολή μονοχρωματικών ακτίνων Χ και κρυσταλλικού δείγματος. Αυτές οι ακτίνες Χ παράγονται από μία λυχνία καθοδικής ακτινοβολίας, φιλτράρονται για να παράγουν μονοχρωματική ακτινοβολία, διαχωρίζονται για να συγκεντρωθούν και κατευθύνονται προς το δείγμα. Η αλληλεπίδραση των προσπίπτουσών ακτινών με το δείγμα παράγει εποικοδομητική συμβολή (και διάχυτη ακτίνα) όταν οι συνθήκες ικανοποιούν τον νόμο Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$). Αυτός ο νόμος συνδέει το μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τη γωνία διαθλάσεως και την απόσταση των πλεγμάτων σε ένα κρυσταλλικό δείγμα. Αυτές οι διαθλασμένες ακτίνες Χ ανιχνεύονται, επεξεργάζονται και υπολογίζονται. Με τη σάρωση του δείγματος μέσω μιας περιοχής δύο γωνιών, όλες οι πιθανές κατευθύνσεις περίθλασης του πλέγματος θα πρέπει να επιτευχθούν λόγω του τυχαίου προσανατολισμού του κονιοποιημένου υλικού. Η μετατροπή των κορυφών διάθλασης σε αποστάσεις d επιτρέπει την ταυτοποίηση του ορυκτού επειδή κάθε ορυκτό έχει ένα σύνολο μοναδικών αποστάσεων d . Τυπικά, αυτό επιτυγχάνεται με τη σύγκριση των αποστάσεων d με πρότυπα αναφοράς.



Εικόνα 3. Ο νόμος του Bragg ^[8]

Εφαρμογές ^[1]

Η περίθλαση ακτίνων Χ χρησιμοποιείται ευρύτερα για την αναγνώριση των άγνωστων κρυσταλλικών υλικών (π.χ. ανόργανα συστατικά, ανόργανες ενώσεις). Ο προσδιορισμός άγνωστων στερεών είναι μείζονος σημασίας στις μελέτες γεωλογικού περιεχομένου, αλλά και στις επιστήμες των υλικών, της μηχανικής και της βιολογίας.

Παραδείγματα επιμέρους εφαρμογών αποτελούν ο χαρακτηρισμός κρυσταλλικών υλικών, η ταυτοποίηση λεπτόκοκκων ορυκτών, όπως αργίλων και μεικτών στρώσεων αργίλων που είναι δύσκολο να προσδιοριστούν οπτικά, ο προσδιορισμός των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας και η μέτρηση της καθαρότητας ενός δείγματος.

Πειραματικό μέρος

Οργανολογία

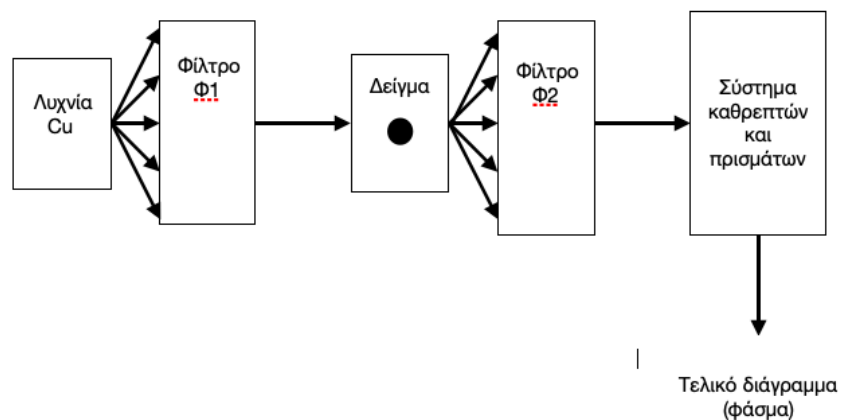
Λυχνία: Αναλόγως του μήκους κύματος της επιθυμητής ακτινοβολίας, υπάρχουν τρεις κατηγορίες λυχνιών που χρησιμοποιούνται. Για μικρά μήκη κύματος προτιμώνται λυχνίες Ag ή Mo και χρησιμοποιούνται σε ανόργανα ή μεταλλικά υλικά με μεγάλη συμμετρία και μικρό μέγεθος στοιχειώδους κρυστάλλου. Για μεσαία μήκη κύματος και σε δομές με χαμηλότερη συμμετρία, μείγματα ουσιών και μεγαλύτερους στοιχειώδεις κρυστάλλους, χρησιμοποιούνται λυχνίες Cu και Co. Τέλος, για μεγάλα μήκη κύματος και για οργανικές ενώσεις ή αργυλικά ορυκτά (δηλαδή για δομές χαμηλής συμμετρίας και μεγάλους στοιχειώδεις κρυστάλλους), χρησιμοποιούνται λυχνίες Fe ή Cr. Στο συγκεκριμένο πείραμα, χρησιμοποιείται ως σταθερή πηγή ακτινοβολίας λυχνία χαλκού, η οποία θερμαίνεται στους 750 °C, εκπέμπει ακτίνες X.

Φίλτρα: Τα δύο φίλτρα χρησιμοποιούνται έτσι ώστε να υπάρχει αυστηρά καθορισμένη ποιότητα και ποσότητα μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Εν προκειμένω, το πρώτο φίλτρο τοποθετήθηκε μετά τη λυχνία και το δεύτερο μετά το δείγμα. Μετά το πρώτο φίλτρο, η ακτινοβολία έχει μήκος κύματος 1,54 Å. Επιπλέον, το ποσοστό της αρχικής ακτινοβολίας που διαπερνά το πρώτο φίλτρο και καταλήγει στο δείγμα ανέρχεται σε 1,5-2%.

Δείγμα: Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί κατά την προετοιμασία του δείγματος, έτσι ώστε να αποφευχθούν επιπλέον σφάλματα. Συγκεκριμένα πρέπει το δείγμα να έχει σωστή κοκκομετρία (οι κόκκοι να είναι πολύ μικροί) και να μην εξέρχει από την επιφάνεια του δειγματοφορέα (μικρό πάχος). Πολύ σημαντικό είναι να μην υπάρχει υγρασία στο δείγμα, γιατί σε αντίθετη περίπτωση δημιουργείται θόρυβος.

Σύστημα καθρεπτών και πρισμάτων: Ρυθμίζουν την ακτινοβολία που εξέρχεται από το δείγμα, η ένταση της οποίας καταγράφεται στο αντίστοιχο λογισμικό του υπολογιστή. Εν τέλει, στον υπολογιστή δημιουργείται το ακτινοδιάγραμμα.

Παρακάτω παρατίθεται σχηματική αναπαράσταση της πορείας που ακολουθεί η ακτινοβολία:



Εικόνα 1. Διάγραμμα ροής

Τέλος σημειώνεται ότι το όργανο (διαθλασίμετρο) που χρησιμοποιήθηκε ήταν παρόμοιο με αυτό της φωτογραφίας:

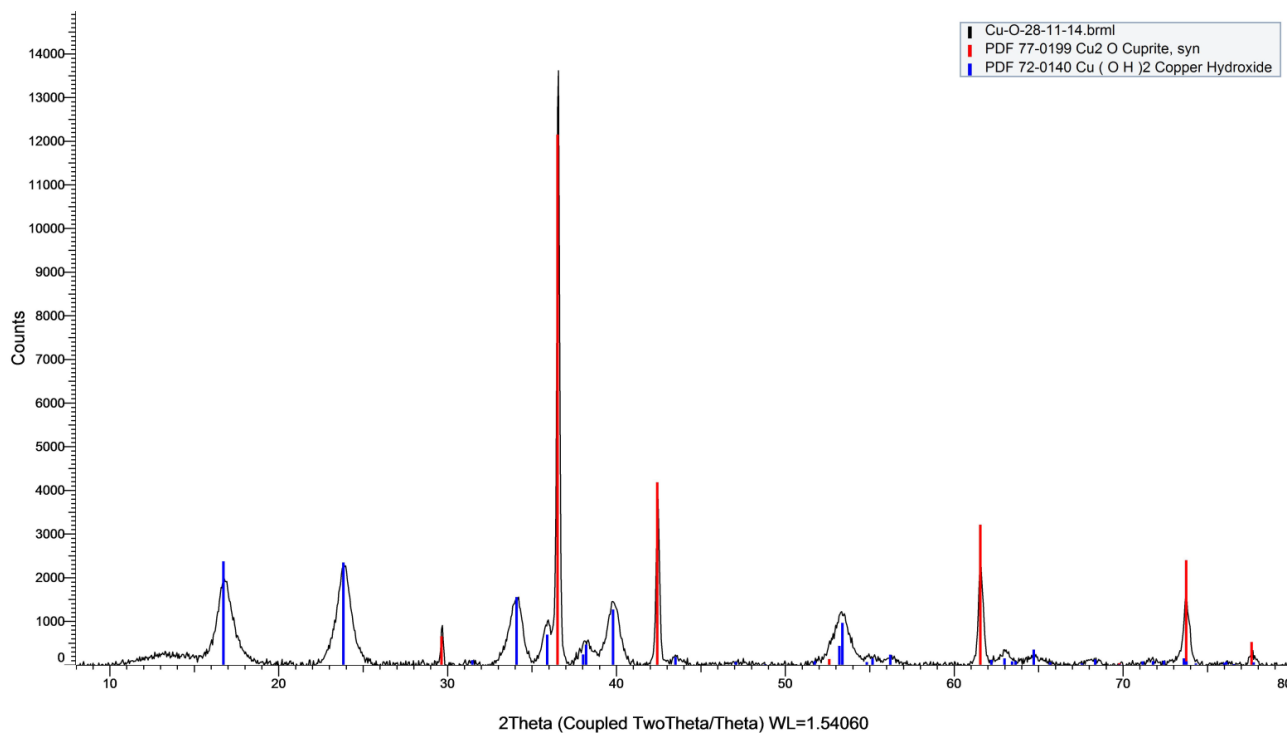


Εικόνα 4. Διαθλασίμετρο ακτίνων Χ^[2]

Πειραματική διαδικασία

Αρχικά, για την ποιοτική ανάλυση του δείγματος ως προς τα κρυσταλλογραφικά συστατικά του, απαιτείται η κατάλληλη προετοιμασία του. Για το σκοπό αυτό, προηγήθηκε η λειοτρίβησή του και στη συνέχεια τοποθετήθηκε στον ειδικό υποδοχέα. Κατόπιν, ο υποδοχέας τοποθετείται στο γωνιόμετρο σε θέση ακτινοβολήσης. Στο αντίστοιχο πρόγραμμα του υπολογιστή καθορίζονται οι απαραίτητες παράμετροι, προκειμένου να πραγματοποιηθεί το πείραμα. Τέλος, λαμβάνεται και μελετάται το ακτινοδιάγραμμα.

Αποτελέσματα – Συζήτηση αποτελεσμάτων



Εικόνα 2. Γραφική παράσταση της έντασης της ακτινοβολίας συναρτήσει της γωνίας περιθλάσης 2θ.

Οι κορυφές του διαγράμματος αντιστοιχούν στο μέγεθος d , δηλαδή στην απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων μιας ουσίας. Το μέγεθος αυτό είναι μοναδικό και συγκεκριμένο για κάθε στοιχείο. Βάσει αυτού, ταυτοποιούνται τα στοιχεία που περιέχονται στο δείγμα. Η ταυτοποίηση αυτή πραγματοποιείται από τον υπολογιστή.

Επομένως, βρίσκεται ότι στο δείγμα περιέχονται CuO , Cu_2O και $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Σύγκριση XRD με άλλες μεθόδους φασματομετρίας

XRD-XRF ^[3]

Η XRD (X-Ray Diffraction) και η XRF (X-Ray Fluorescence) είναι δύο διαφορετικές αναλυτικές τεχνικές οι οποίες αλληλοσυμπληρώνονται και χρησιμοποιούν πηγή και ανιχνευτή ακτίνων-Χ. Και οι δύο μέθοδοι ερευνούν την ανταπόκριση του δείγματος στις ακτίνες-Χ παρέχοντας διαφορετικές πληροφορίες και δίνοντας ένα ολοκληρωμένο αποτέλεσμα. Η XRD και η XRF αποτελούν μη καταστρεπτικές μεθόδους.

Η βασικότερη διαφορά τους έγκειται στο είδος των δειγμάτων που αναλύονται με την κάθε μία εξ αυτών. Με την XRD φασματομετρούνται κρυσταλλικές δομές (δεν δύναται να μετρηθούν ιχνοστοιχεία), ενώ με την XRF στερεά και υγρά υλικά αφότου μετατραπούν σε δισκία (παστίλιες). Έτσι, η XRF παρέχει στοιχειώδεις και βασικές πληροφορίες ενώ η XRD παρέχει ορυκτολογικές και κρυσταλλογραφικές.

Η XRD χρησιμοποιείται ως επί τω πλείστον για ποιοτική ανάλυση και δεν προσφέρεται για ποσοτική μελέτη. Αυτό συμβαίνει λόγω του υψηλού κόστους και της αυξημένης δυσκολίας στη βαθμονόμηση του οργάνου (υπάρχει βέβαια η δυνατότητα ημιποσοτικής ανάλυσης). Στο όργανο αναλύεται κάθε φορά ένα μόνο δείγμα. Αντιθέτως, η XRF μπορεί να πραγματοποιήσει ποιοτική και ποσοτική ανάλυση, ενώ παράλληλα υπάρχει δυνατότητα ανάλυσης μέχρι και δώδεκα δειγμάτων ταυτόχρονα.

Οι δύο μέθοδοι έχουν ευρύ φάσμα εφαρμογών, από τη γεωλογία και τις περιβαλλοντικές αναλύσεις, μέχρι τον προσδιορισμό δείγματος και τον έλεγχο ποιότητας.