

روش تحلیل کمی فازها بدون ماده مرجع با پراش پرتوی ایکس

احمد منشی*

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۷۴/۱۲/۲۵ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۷۵/۷/۲۵)

چکیده - روش جدیدی که حاصل طرح پژوهشی مصوب دانشگاه صنعتی اصفهان است این امکان را به وجود می آورد تا تحلیل کمی کانی ها و سایر مواد پودر شونده به وسیله پراش پرتوی ایکس و با انجام محاسبات ریاضی انجام گیرد بدون آنکه یک ماده با خلوص معین به عنوان مرجع به کار رود. اصول روش برای به دست آوردن n فاز مجهول داشتن n ماده با تغییر در ترکیبات است. این ماده را می توان از دانه بندی های ریز و درشت مثلاً یک کانی ناشناخته نیز به دست آورد. شرط اصلی این است که هیچ فاز غیر بلوری و آمورف در نمونه ها نداشته باشیم. سپس نسبت شدت پراش قله های انتخاب شده از فازها به قله مناسبی از فاز S که برای حذف ضریب جذب در اندازه گیریها اضافه می شود، در مقابل نسبت وزنی نمونه های ناشناخته به ماده S ترسیم می شود. بهترین شیب از خطوط حاصل شده که از مبدأ می گذرند، به دست می آید. n معادله n مجهولی حاصل می شود که حل آنها ضرایبی را به دست می دهد و تحلیل را امکانپذیر می سازد. اگر برای تعدادی از فازها نمونه مرجع داشته باشیم، n کاهش می یابد. پس از تشریح نظریه روش، یک مثال عملی در مورد به دست آوردن فازهای MgO ، $Ca(OH)_2$ و CaO در سه نمونه مواد نسوز مخلوط منیزیت و دولومیت نیمه هیدراته شده با استفاده از CaF_2 به عنوان فاز عامل حذف ضریب جذب مورد بررسی قرار می گیرد.

Method of Quantitative Phase Analysis by XRD Without Reference Material

A. Monshi

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

ABSTRACT- This new method which is worked out in Isfahan University of Technology, makes it possible to analyze the phases quantitatively in minerals and powdered materials by X Ray Diffraction and without any reference material. To identify n unknown phases, n different combinations of phases, from fine and coarse fractions, or etc., must be obtained. Amorphous phases should not exist. Intensity ratios of selected peaks of

* استادیار

C_{eihs}	ثابتی که به قله e فاز i و قله h فاز s و خصوصیات دستگاه بستگی دارد و از تقسیم K_{eij} بر K_{hs} حاصل می‌شود	K_{hs}	ثابتی که به قله h و فاز s و خصوصیات دستگاه بستگی دارد و از تقسیم K_{eij} بر K_{hs} حاصل می‌شود
C_n	مخفف شده C_{eihs} برای فاز $(n=1,2,3,4,5,6,7,8,9,10)$	M_{niA}	مخفف شده M_{eihs} برای تحلیل فاز n در ماده
I_{eij}	شدت پرتوی ایکس پراش یافته از قله e فاز i نمونه زیر پرتوی j	W_{Aj}	وزن ماده تحت تحلیل A در نمونه زیر پرتوی j
I_{hnsj}	شدت پرتوی ایکس پراش یافته از قله h فاز s نمونه زیر پرتوی j	W_{ij}	وزن فاز i در نمونه زیر پرتوی j
K'_{ci}	ثابتی که به قله e و فاز i و خصوصیات دستگاه بستگی دارد	ρ_i	وزن مخصوص فاز i در نمونه‌های زیر پرتو
K_{ei}	ثابتی که به قله e و فاز i و خصوصیات دستگاه و وزن مخصوص فاز i بستگی دارد	μ_j^*	ضریب جذب گرمی نمونه زیر پرتوی j
		W_{sj}	وزن فاز عامل حذف ضریب جذب s در نمونه
		X_{iA}	کسر وزنی فاز i در ماده تحت تحلیل A
		X_{ij}	کسر وزنی فاز i در نمونه زیر پرتوی j
		X_{iR}	کسر وزنی فاز i در ماده مرجع R
		X_{nA}	کسر وزنی فاز n در ماده $(n=1,2,3,4,5,6,7,8,9,10)$
		X_{sj}	کسر وزنی فاز s در نمونه زیر پرتوی j
		W_{tj}	وزن کل دو ماده (مخلوط A و S) در نمونه j

different phases to the suitable peak of added substance s is plotted against the weight ratio of unknown material to substance s. The phase s is used to eliminate the effect of absorption in measurements. After detecting the slopes of linear plots which pass through the origin, n equations are obtained which are solved for n unknown coefficients. The quantitative phase analysis is subsequently performed in all n samples. If reference materials are available for some phases, n is reduced. The method is applied to analyze three phases MgO, CaO, Ca(OH)₂ with substance CaF₂, in magnesite - dolomite, partially hydrated refractories.

۱- مقدمه

کنند. مثلاً حضور سیلیسیم را مشخص کنند حال آنکه این عنصر عضوی از ده‌ها فاز طبیعی (کوارتز، کائولینیت، تالک، ...) و فازهای ساخته شده مصنوعی (کاربید سیلیسیم، نیتريد سیلیسیم، ...) است. بعد از کشف اشعه ایکس به وسیله ویلیام رونتگن در سال ۱۲۷۴ شمسی (۱۸۹۵ میلادی) حدود نیم قرن طول کشید تا اولین روش تحلیل کمی فازها با پراش پرتوی ایکس، به نام روش استاندارد داخلی، در سال ۱۳۲۷ (۱۹۴۸) توسط لروی آلکساندر و

پراش پرتوی ایکس تنها وسیله ای است که می‌تواند فازهای موجود در یک ماده را شناسایی کند و سایر روشهای تحلیل نظیر فلورسانس پرتوی ایکس (براساس انرژی یا طول موج)، میکروپروب و تحلیل نقطه ای با میکروسکوپ الکترونی، کوانتومتر، طیف سنجی، جذب اتمی، شیمی تجزیه و غیره تنها قادرند اطلاعات کیفی و کمی در مورد عناصر سازنده مواد ارائه

هارولد کلاگ [۱] تدوین شود و مورد مصرف گسترده‌ای در مجامع و مراجع علمی پیدا کند [۲ تا ۴] به طوری که عین مقاله مجدداً در سال ۱۳۶۸ (۱۹۸۹) یکبار دیگر به چاپ رسید [۵].

در این روش یک ماده با خلوص معلوم از فاز مورد نظر (ماده مرجع) را به نسبت‌های مختلف با ماده رقیق کننده‌ای که یا آمورف باشد یا قله‌های فاز آن (پیک ها) با قله‌های مورد مطالعه ایجاد تداخل نکند مخلوط می‌کنند. سپس مخلوط را با نسبت ثابتی با یک فاز عامل حذف ضریب جذب که در نمونه نباشد و قله‌های فاز آن نیز ایجاد تداخل نکند آمیخته می‌سازند. پس از آزمایش پراش پرتوی ایکس نسبت شدت قله‌های پرتوی مورد مطالعه از فاز مورد نظر و فاز عامل حذف جذب اندازه‌گیری شده و در مقابل درصد فاز، منحنی یا خط همسنجی ترسیم می‌شود. سپس ماده مورد آزمایش با همان نسبت ثابت آمیخته شده و مقدار فاز از روی منحنی همسنجی خوانده می‌شود.

روش نسبت شبیها با تغییراتی در ریاضیات و نحوه عملکرد در سال ۱۳۷۰ (۱۹۹۱) توسط احمد منشی و پیتروفرانسیس مسرارائه شد [۶]. در این روش دیگر به ماده رقیق کننده نیازی نیست و ثابت نگه داشتن نسبت فاز عامل حذف ضریب جذب در مخلوطها ضروری نیست. تحلیل با استفاده از شیب راستخطی که با روش کمترین مربعات خطا از مبدأ رسم می‌شود صورت می‌گیرد که از خواندن روی منحنی همسنجی دقیقتر است [۷].

پیش از این مقایسه خلوص کانیها با این روش بدون اطلاع از مقدار آنها انجام شده است [۸]. هدف از روش جدیدی که در این مقاله مطرح می‌شود ارائه امکان تحلیل کمی فازها بدون در دست داشتن ماده مرجع است.

۲- نظریه روش نسبت شبیها

اگر I_{ejz} را مساحت زیر قله فاز (پیک) پراش یافته از مجموعه صفحات e از فاز i در نمونه پرتوی ایکس دیده بنامیم.

$$I_{ejz} = \frac{K'_{ei}}{\rho_i} \frac{X_{ij}}{\mu_j^*} = K_{ei} \frac{X_{ij}}{\mu_j^*} \quad (1)$$

در این فرمول K'_{ei} ثابتی است که بستگی به طبیعت فاز i ، خصوصیات قله انتخاب شده e و شکل هندسی و مشخصات الکترونیکی دستگاه پرتوی ایکس از جمله شدت پرتوی اولیه I_0 دارد. ρ_i چگالی فاز i در نمونه است و چنانچه در همه نمونه سازیها تراکم فاز i را یکسان فرض کنیم با ثابت K'_{ei} آمیخته شده و به صورت مدون K_{ei} در خواهد آمد. X_{ij} کسر وزنی فاز i در نمونه زیر پرتو (درصد نسبت به یک) و μ_j^* ضریب جذب جرمی نمونه j است. برای حذف عامل ضریب جذب جرمی که اندازه‌گیری آن مشکل است، فاز s را که در نمونه مورد آزمایش وجود ندارد به مقدار مشخص و دلخواه به نمونه اضافه می‌کنیم، مثلاً به W_{Aj} گرم از نمونه تحت تحلیل A مقدار W_{sj} گرم از فاز s اضافه کرده و نسبت $\frac{W_{Aj}}{W_{sj}}$ را دقیقاً یادداشت می‌کنیم. بهتر است فاز s ساختمان کریستالی متقارن داشته و دارای قله‌های فازی محدود اما شاخص باشد تا با دیگر قله‌های نمونه تداخل زیادی ایجاد نکند. فازهایی نظیر LiF و CaF_2 و پودر Mo و پودر Si مناسب این کار هستند. اگر X_{sj} نسبت وزنی فاز s در نمونه j باشد.

$$X_{sj} = \frac{W_{sj}}{W_{Aj} + W_{sj}} = \frac{W_{sj}}{W_{tj}} \quad (2)$$

W_{tj} وزن کل نمونه j است.

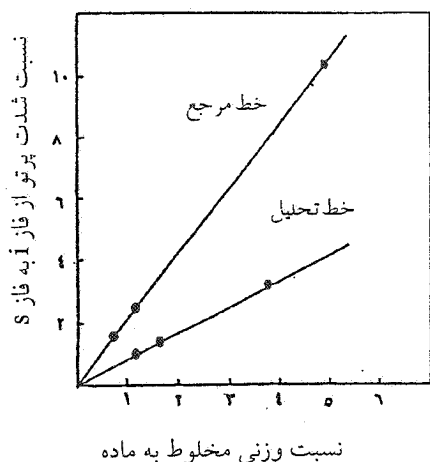
$$I_{hsj} = K_{hs} \frac{X_{sj}}{\mu_j^*} \quad (3)$$

I_{hsj} شدت پرتوی پراشیده از مجموعه صفحات h در فاز s در نمونه j و K_{hs} ثابت مربوط به فاز و وزن مخصوص آن و قله انتخاب شده از فاز و دستگاه دیفراکتومتری است. لازم است ذرات پودر به اندازه کافی ریز، کاملاً همگن و عاری از جهت ترجیحی باشند و برای به بیشینه رساندن شدت پرتو در پراش بازتابی و یا عبوری از ضخامت مناسب برخوردار باشند.

با تقسیم معادله (۱) بر (۳) عامل ضریب جذب جرمی حذف

$$\frac{I_{ejz}}{I_{hsj}} = \frac{K'_{ei}}{K_{hs}} \frac{X_{ij}}{X_{sj}} \quad (4)$$

اگر وزن فاز مورد تحلیل i را در نمونه مورد آزمایش W_{ij} بنامیم،



شکل ۱- ترسیم خطوط مرجع و تحلیل در روش نسبت شیبها برای تحلیل CaCO_3 (اقتباس از مرجع [۷])

آن صورت $X_{iR} = 1$ خواهد بود و یا پودر حاصل از کلوخه ای معدنی یا صنعتی با مقدار شناخته شده فاز i برابر X_{iR} باشد. مجهول X_{iA} از طریق حاصلضرب X_{iR} در نسبت شیبهای دو خط تحلیل و مرجع به دست می آید

$$X_{iA} = \left(\frac{\text{شیب خط تحلیل}}{\text{شیب خط مرجع}} \right) \cdot X_{iR} \quad (9)$$

شکل (۱) ترسیم دو خط مرجع و تحلیل را با دو شیب مختلف نشان می دهد [۷]. خط مرجع مربوط به کربنات کلسیم خالص و خط تحلیل مربوط به نمونه ای مصنوعی است که ۴۰٪ کربنات کلسیم دارد و حاصل تقسیم شیب خط تحلیل به مرجع، مطابق رابطه (۹)، تحلیل ۳۹/۷٪ را به دست داد که گویای خطایی کمتر از ۱٪ نسبت به مقدار موجود است (۷۵٪ درصد یا ۰/۰۷۵ مقدار ۰/۴۰).

۳- روش تحلیل کمی فازها بدون ماده مرجع

شیب راستخطی را که برای دو فاز i و s در روش نسبت شیبها به دست می آوریم از حاصلضرب یک ثابت (K_{ei}/K_{hs}) و کسر وزنی فاز i در نمونه (درصد فاز i نسبت به عدد یک) تشکیل شده است.

$$M_{eihs} = \frac{K_{ei}}{K_{hs}} X_{iA} = C_{eihs} \cdot X_{iA} \quad (10)$$

در اینجا M_{eihs} شیب خط در رابطه با قله های فازی e و h از

معادله (۴) را به صورت زیر نیز می توان نوشت:

$$\frac{I_{eij}}{I_{hsj}} = \frac{K_{ei}}{K_{hs}} \frac{W_{ij}}{W_{sj}} \quad (5)$$

نکته کلیدی در روش نسبت شیبها این است که به جای وزن i در نمونه یعنی W_{ij} ، حاصلضرب وزن مخلوط مورد تحلیل، W_{Aj} ، در کسر وزنی فاز i در این مخلوط ' X_{iA} ' را قرار دهیم

$$W_{ij} = W_{Aj} \cdot X_{iA} \quad (6)$$

با توجه به اینکه X_{iA} مقدار ثابتی است که ما در جستجوی تحلیل و دستیابی به آن هستیم، می توان با تلفیق معادله های (۵) و (۶)، معادله راستخطی را به دست آورد که بدون نیاز به ثابت نگه داشتن مقدار فاز s از مبدأ مختصات نیز بگذرد.

$$\frac{I_{eij}}{I_{hsj}} = \left(\frac{K_{ei}}{K_{hs}} X_{iA} \right) \frac{W_{Aj}}{W_{sj}} \quad (7)$$

در این صورت اگر نسبت شدت پرتوی ایکس از قله e فاز i در نمونه i را به قله h فاز s در همان نمونه به دست آوریم $\left(\frac{I_{eij}}{I_{hsj}} \right)$ و در مقابل نسبت وزن مخلوط مورد تحلیل به وزن ماده s در آن نمونه که به مقدار دلخواه و مناسب تهیه شده است $\left(\frac{W_{Aj}}{W_{sj}} \right)$ ترسیم کنیم، مقدار درون پرانتز در معادله (۷) شیب این خط خواهد بود که مقدار مجهول X_{iA} را نیز در خود دارد.

اکنون برای یافتن مقدار مجهول X_{iA} لازم است عین همین نمونه سازی را با ماده مرجع R که کسر وزنی مشخص X_{iR} از فاز i را در خود دارد انجام دهیم. برای مخلوطهای مناسب تهیه شده از وزنهای مختلف W_{Rj} از ماده مرجع و وزنهای دلخواه W_{sj} و ترسیم نهایی راستخط مرجع می توان نوشت:

$$\frac{I_{eij}}{I_{hsj}} = \left(\frac{K_{ei}}{K_{hs}} X_{iR} \right) \frac{W_{Rj}}{W_{sj}} \quad (8)$$

نمونه شناخته شده مرجع می تواند به صورت آمیخته ای از فازهای خالص باشد، نظیر آنچه در روش رقیق سازی دوگانه [۹] و [۱۰] مورد استفاده قرار می گیرد، یا تنها یک فاز خالص i باشد که در

جدول ۱- نسبت‌های وزنی نمونه‌ها به CaF_2 و شدت پرتوی پراش یافته در قله فازها

برحسب کیلوکانت بر ثانیه ضربدر درجه

شماره نمونه	وزن نمونه CaF_2 وزن	شدت پرتوی پراش یافته از قله‌های انتخاب شده			
		MgO	CaO	Ca(OH)_2	CaF_2
A ₁	۳/۶۷۴۱	۰/۱۶۱۳	۰/۰۷۰۴	۰/۱۵۰۸	۰/۵۶۲۴
A ₂	۵/۰۶۰۷	۰/۱۵۳۶	۰/۰۷۸۸	۰/۱۲۷۴	۰/۳۳۶۶
B ₁	۳/۴۶۸۷	۰/۲۳۱۱	۰/۰۸۷۱	۰	۰/۳۰۰۱
B ₂	۴/۹۷۴۸	۰/۲۰۹۳	۰/۱۳۱۰	۰	۰/۲۰۲۴
C ₁	۳/۰۳۱۰	۰/۲۸۹۱	۰/۰۱۴۹	۰	۰/۳۰۱۴
C ₂	۵/۳۶۱۴	۰/۴۸۶۸	۰/۰۳۶۳	۰	۰/۲۲۹۹

در ترکیبات داشته باشیم. یعنی از طریق انتخاب ماده معدنی از قسمتهای مختلف معدن، دانه بندی و جداسازی ذرات ریز و درشت، شستشوی ماده معدنی در اسیدها و محلولهای مناسب و غیره، مواد A و B و C و D و ... را طوری تهیه می‌کنیم که شامل فازهای مورد نظر با تغییر در مقدار باشد. هرچه اختلاف در مقادیر بیشتر باشد حل n معادله n مجهول نتایج دقیقتری را می‌دهد.

معمولاً در یک ماده معدنی ۲ تا ۳ فاز ممکن است داشته باشیم که نمونه‌های شناخته شده مرجع برای آنها در دسترس نباشد و چنانچه مثلاً برای برخی مواد نظیر کوارتز از روش نسبت شبیها با ماده مرجع استفاده کنیم و مقدار فرضاً ۳۵٪ ($X = ۰/۳۵$) را به دست آوریم عدد سمت راست معادله (۱۳) برای مقادیر مجهول باقیمانده به جای ۱ عدد ۰/۶۵ خواهد شد. اگر در نمونه‌های B و C و D و ... n نیز مقدار فاز دارای مرجع را پیدا کردیم با کسر آن از یک، اعداد سمت راست معادلات را تغییر می‌دهیم.

۴- آزمایشات و نتایج

این روش برای اندازه‌گیری مقادیر فازهای MgO و CaO و Ca(OH)_2 در یک نمونه آجرنسوز دولومیت منیزیتی هیدراته شده به کار رفت. پس از بررسی موقعیت قله‌های فازی (پیک‌ها) در تحلیل کیفی اولیه، فاز CaF_2 به عنوان عامل حذف ضریب جذب جرمی انتخاب شد. شکل (۲) محل قرارگیری قله‌های مختلف انتخاب شده را نشان می‌دهد. از راست به چپ تصویر MgO و CaO و Ca(OH)_2 و CaF_2 که به ترتیب با علامتهای M و C و CH

فازهای به ترتیب i و s است و مقدار ثابت این تلفیق است. در این حالت کسر وزنی ناشناخته X_{iA} از تقسیم یک مقدار اندازه‌گیری شده M_{eihs} بر یک ثابت ناشناخته C_{eihs} به دست می‌آید.

$$X_{iA} = \frac{M_{eihs}}{C_{eihs}} \quad (11)$$

حال فرض کنیم ماده تحت تحلیل A شامل n فاز بلوری باشد به طوری که:

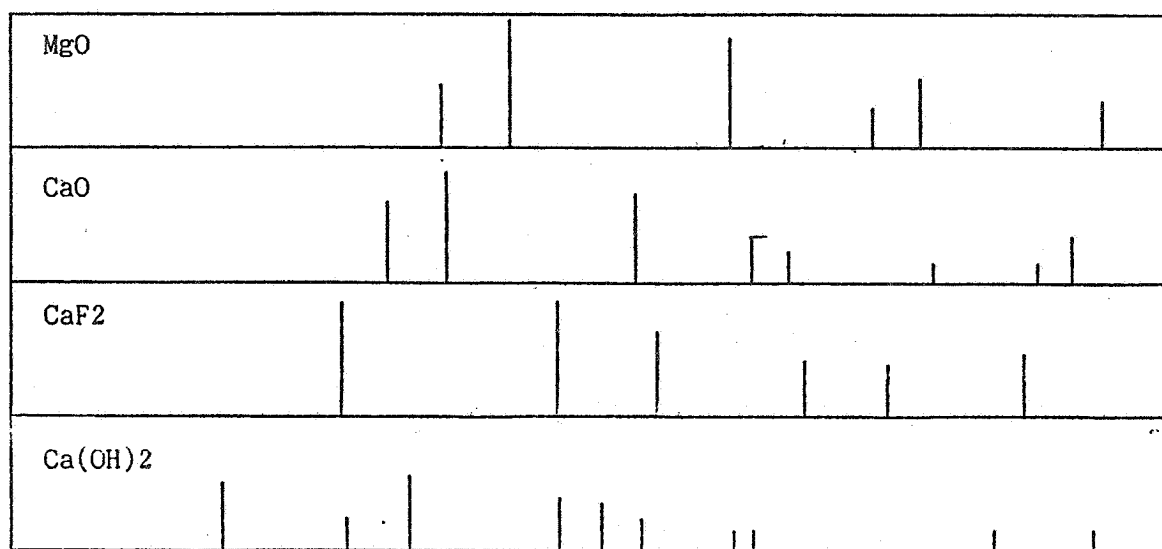
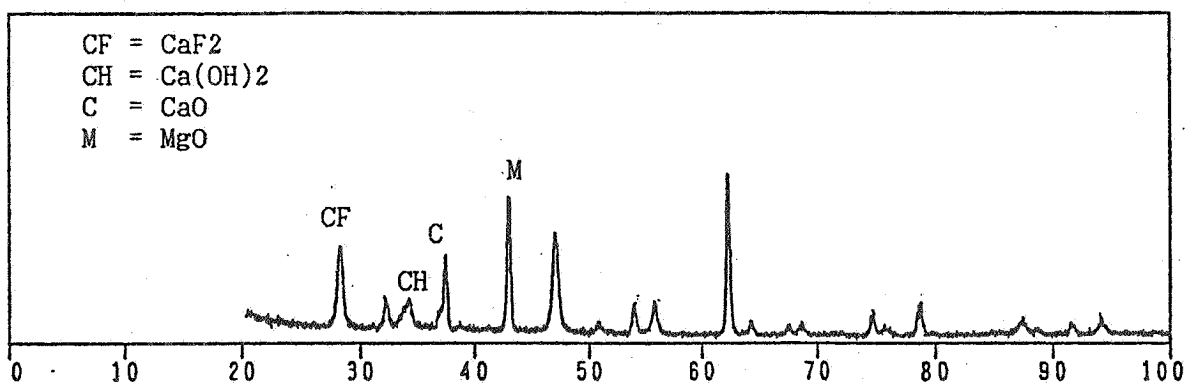
$$X_{1A} + X_{2A} + X_{3A} + \dots + X_{nA} = 1 \quad (12)$$

قله‌های فازی مناسبی برای هر کدام از فازها نسبت به s پیدا کرده و با روش نسبت شبیها به محاسبه شبیهای M_{1A} و M_{2A} و ... و M_{nA} می‌پردازیم. برای رعایت اختصار ضریب C_{eihs} مربوط به قله‌های مناسب از فازهای ۱ و ۲ و ۳ و ... و n موجود در نمونه A نسبت به s را با $1A$ و $2A$ و ... نشان می‌دهیم. قله فاز s مشخص و ثابت بوده و برای هر فاز نمونه A نیز قله مشخصی را انتخاب می‌کنیم.

با تقسیم این شبیهای اندازه‌گیری شده بر ضرایب مجهول به ترتیب C_1 و C_2 و C_3 و ... C_n (طبق معادله ۱۱) و گذاردن آنها به جای X_{1A} و X_{2A} و ... X_{nA} خواهیم داشت:

$$\frac{M_{1A}}{C_1} + \frac{M_{2A}}{C_2} + \frac{M_{3A}}{C_3} + \dots + \frac{M_{nA}}{C_n} = 1 \quad (13)$$

برای دستیابی به n مجهول C_1 و C_2 و ... C_n باید n نمونه با تغییر



شکل ۲- قله‌های فازهای انتخاب شده برای آجر نسوز دولومیت منیزیتی هیدراته شده

پس از تهیه پودر ریز شده و یکنواخت از سه نمونه تا حدود ۲۰۰ مش (۷۵ میکرون)، هر کدام را با دو نسبت دلخواه از CaF_۲ آمیخته و پراش گیری با پرتوی ایکس انجام شد تا برای هر کدام از فازها در نمونه‌ها راستخطی متشکل از دو نقطه آزمایشی و مبدأ مختصات ترسیم شود. در جدول (۱) نسبت وزنی نمونه به CaF_۲ و شدت پراش یافته از فازها نشان داده شده است.

با ترسیم شدت پرتوی ایکس از قله‌های انتخاب شده نسبت به قله CaF_۲ (محور y) در مقابل وزن نمونه به وزن CaF_۲ (محور x) برای هر قله فاز انتخاب شده در هر نمونه راستخطی به دست آمد. طبق رابطه آماری کمترین مربعات خطا برای خطی که از مبدأ می‌گذرد، بهترین شیب به صورت زیر حاصل می‌شود.

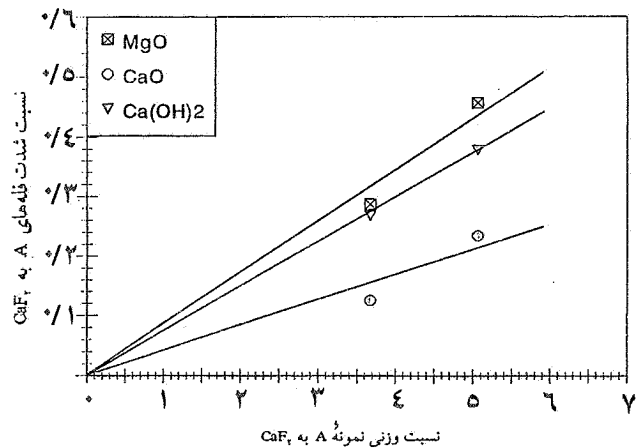
$$\text{بهترین شیب} = \frac{x_1y_1 + x_2y_2 + \dots + x_ny_n}{\bar{x}_1 + \bar{x}_2 + \dots + \bar{x}_n}$$

و CF نشان داده شده است، مشاهده می‌شود. این قله‌ها از نظر موقعیت و عدم تداخل و قوی بودن پراش، مناسب بودند. در این آزمایشات لامپ پرتوی ایکس مس با پرتوی ایکس CuKα و طول موج $\lambda = 1/5405$ آنگستروم به کار رفت. شرایط دستگاهی ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۴۰ میلی آمپر و سرعت دریافت کننده پرتو یک درجه در دقیقه و مقیاس کل دو کیلو کانت بر ثانیه به صورت ثبت کامپیوتری بود. شدت پراش در هر قله فازهای پس از جداسازی زمینه به صورت حاصلضرب ارتفاع قله (کیلو کانت بر ثانیه) در پهنای موجود در نصف ارتفاع (درجه) بیان می‌شود.

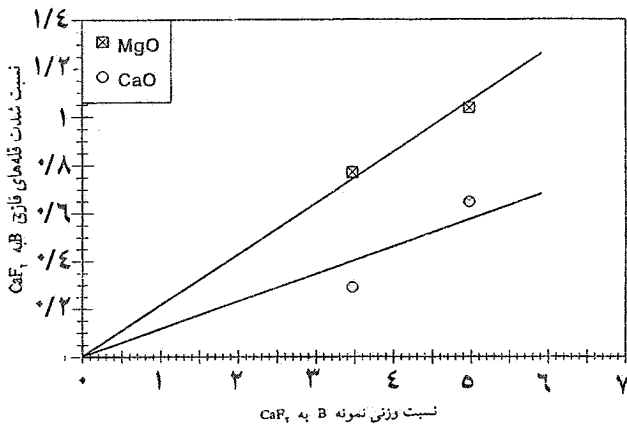
برای تحلیل کمی این نمونه (نمونه A) بدون داشتن ماده مرجع، دو نمونه ناشناخته دولومیت منیزیتی هیدراته نشده (بدون Ca(OH)_۲) با تغییر لازم در ترکیبات، نمونه‌های B و C، انتخاب شد.

جدول ۳- نتیجه تحلیل مواد بدون ماده مرجع برحسب درصد وزنی

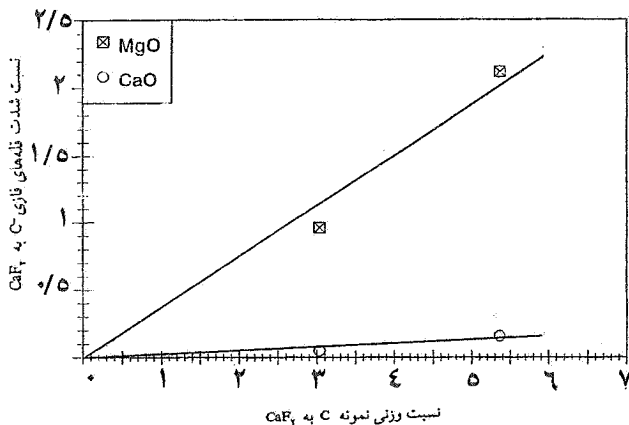
شماره نمونه	%MgO	%CaO	%Ca(OH) ₂
A	۲۰/۳	۱۸/۳	۶۱/۴
B	۵۰/۱	۴۹/۹	۰
C	۸۸/۶	۱۱/۴	۰



شکل ۳- نسبت شدت قله های فازي نمونه A به CaF₂ در مقابل نسبت وزنی نمونه A به CaF₂



شکل ۴- نسبت شدت قله های فازي نمونه B به CaF₂ در مقابل نسبت وزنی نمونه B به CaF₂



شکل ۵- نسبت شدت قله های فازي نمونه C به CaF₂ در مقابل نسبت وزنی نمونه C به CaF₂

۵- بحث و نتیجه گیری

برای اطلاع از میزان صحت نتایج، نخست سه نمونه مورد مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) قرار گرفت. نمونه A آثار انبساط و ترک خوردگی ذرات ناشی از افزایش حجم ایجاد شده در اثر هیدراته شدن و تشکیل هیدروکسید کلسیم از اکسید کلسیم را نشان داد در حالی که نمونه های B و C دانه های

جدول ۲- بهترین شیب به دست آمده از نقاط آزمایشی

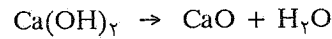
شماره نمونه	شیب $\frac{MgO}{CaF_2}$	شیب $\frac{CaO}{CaF_2}$	شیب $\frac{Ca(OH)_2}{CaF_2}$
A:(A ₁ +A ₂)	۰/۰۸۶۰	۰/۰۴۲۱	۰/۰۷۴۲
B:(B ₁ +B ₂)	۰/۲۱۲۵	۰/۱۱۴۹	۰
C:(C ₁ +C ₂)	۰/۳۷۵۹	۰/۰۲۶۳	۰

این راستخطها برای نمونه A در شکل (۳) و برای نمونه B در شکل (۴) و برای نمونه C در شکل (۵) ترسیم شده اند. بهترین شیبها از بین نقاط آزمایشی در جدول (۲) ارائه شده است. با تقسیم این شیبها بر ثابتهای C_M و C_C و C_{CH} که به ترتیب مربوط به MgO و CaO و Ca(OH)₂ است طبق رابطه (۱۳) درمیتان زیر آماده حل خواهد شد.

$$\begin{bmatrix} 0/0860 & 0/0421 & 0/0742 \\ 0/2125 & 0/1149 & 0 \\ 0/3759 & 0/0263 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{C_M} \\ \frac{1}{C_C} \\ \frac{1}{C_{CH}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

با حل این درمیتان و پیدا کردن ضرایب مربوطه نهایتاً مقادیر $\frac{1}{C_{CH}}$ و $\frac{1}{C_C}$ و $\frac{1}{C_M}$ برای ۸/۲۸۰۳ و ۴/۳۴۴۲ و ۲/۳۵۶۴ حاصل شد که پس از ضرب کردن این اعداد در شیبهای مربوطه مقادیر تحلیل برای فازهای هر نمونه پیدا شد که در جدول (۳) ارائه شده است.

دولومیت پخته هیدراته نشده بودند. قطعاتی از هر سه نمونه را به مدت دو ساعت در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد درون کوره آزمایشگاهی قرار داده و سپس اختلاف وزن آنها اندازه گیری شد. نمونه A ۱۵/۷ درصد کاهش وزن نشان داد ولی نمونه های B و C کاهش محسوسی در وزن نداشتند. با در نظر گرفتن ۱۰۰ گرم مبنای ماده A و طبق فرمول زیر:



موازنه شیمیایی برای ۱۵/۷ گرم H_2O گویای ۶۴/۵ گرم Ca(OH)_2 است که نسبت به ۶۱/۴ درصد محاسباتی موافقت خوبی داشته است. پس از حرارت دادن، نمونه ها مورد آزمایش فلورسانس پرتوی ایکس با دستگاه Link XR۳۰۰ ساخت انگلستان (براساس انرژی) قرار گرفتند. پس از اندازه گیری مقدار عناصر مختلف در کنار اکسیژن و محاسبه درصد اکسیدها توسط کامپیوتر دستگاه، نتایج ارائه شده در جدول (۴) حاصل شد:

جدول ۴- نتیجه تحلیل عناصر با فلورسانس پرتوی ایکس و

محاسبه درصد اکسیدها

شماره نمونه	%MgO	%CaO	درصد ناخالصیها به طور عمده سیلیس و اکسید آهن
A	۲۷/۷	۶۸/۴	۳/۹
B	۵۰/۷	۴۵/۱	۴/۲
C	۸۴/۵	۱۰/۸	۴/۷

چنانچه اتلاف حرارتی به خاطر خروج آب هیدراته از نمونه A را مد نظر قرار دهیم:

$$\% \text{MgO} = 27/7 \times \left(\frac{100 - 15/7}{100} \right) = 23/4$$

$$\% \text{CaO} = 68/4 \times \left(\frac{100 - 15/7}{100} \right) = 57/7$$

تحلیل MgO با مقادیر ۲۳/۴ و ۵۰/۷ و ۸۴/۵ توسط محاسبات

کامپیوتر فلورسانس پرتوی ایکس و مقایسه آن با نتایج به دست آمده از محاسبات ریاضی روش جدید که به ترتیب ۲۰/۳ و ۵۰/۱ و ۸۸/۶ است امیدوار کننده است. لازم به توضیح است که فاز پریکلاز با فرمول MgO از نظر محاسبات عنصری و اکسیدی با فلورسانس پرتوی ایکس و فازشناسی با پراش پرتوی ایکس قابل مقایسه است ولی مقایسه کمی دو فاز Ca(OH)_2 و CaO با نتایج فلورسانس که فقط قادر به ارائه CaO از مجموع دو فاز است امکانپذیر نیست.

نتیجه گیری نهایی این است که اگر ماده مرجع با خلوص معین در دسترس باشد استفاده از روش نسبت شیبه که دقت بیشتری دارد (۷ و ۶) توصیه می شود، اما چنانچه ماده مرجع در اختیار نباشد و تحلیل کمی فازها مورد نظر باشد روش جدید منحصر به فرد بوده و اگر چه به خاطر ناخالصیها و تغییر در ترکیب و تحلیل از طریق روابط ریاضی به جای مقایسه با مرجع، تا حدودی خطا وجود دارد ولی خطا در تحلیل چنین مواد پیچیده ای چندان زیاد نیست و نتایج قابل اعتماد است.

قدردانی

از معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی اصفهان به خاطر تصویب طرح و تأمین بودجه پژوهش، از خانم مهندس سوده سپهری دانشجوی سابق دانشکده مهندسی مواد به خاطر همکاری مؤثر در اجرای پروژه، از گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی برای همکاری در آزمایشات پراش پرتوی ایکس و از آقای مهندس حمید رضا کریم زاده مسئول دستگاه و آقای مهندس رحمت الله عمادی عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی مواد به دلیل همکاری در تهیه نمونه های آزمایشی، صمیمانه تشکر و سپاسگزاری می شود.

مراجع

- Alexander, L. E., and Klug, H. P., "Basic Aspects of X-Ray Absorption in Quantitative Diffraction Analysis of Powder Mixtures," *Analytical Chemistry*, Vol. 20, pp. 886-889, 1948.
- Alexander, L. E., and Klug, H. P., *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous*

- Materials*, John Wiley and Sons, 1962.
3. Cullity, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison Wesley, 1967.
 4. Azaroff, L. V., and Buerger, M. J, *The Powder Method in X-Ray Crystallography*, Mc Graw-Hill, 1958.
 5. Alexander, L. E., and Klug, H. P., "Basic Aspects of X-Ray Absorption in Quantitative Diffraction Analysis of Powder Mixtures," *Powder Diffraction*, Vol. 4, pp. 66-69, 1989.
 6. Monshi, A., and Messer, P. F., "Ratio of Slopes Method for Quantitative X-Ray Diffraction Analysis," *Journal of Materials Science*, Vol. 26, pp. 3623-3627, 1991.
 7. منشی، ا.، "تحلیل کمی مواد با پراش سنجی پرتوی ایکس، مقایسه روش آشنای استاندارد داخلی با روش جدید نسبت شیبها،" *مجله بلور شناسی و کانی شناسی ایران*، شماره یکم، ص ۵۵-۶۲، ۱۳۷۲.
 8. منشی، ا.، "مقایسه خلوص کانی ها با استفاده از روش جدید نسبت شیبها در پراش سنجی پرتوی ایکس،" *چکیده مقالات دومین سمینار بلور شناسی و کانی شناسی ایران*، ص ۱۴-۱۶، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۷۲.
 9. Monshi, A., and Messer, P. F., "Double Dilution X-Ray Diffraction Method for Quantitative Phase Analysis of Multiphase Systems," *Proceedings of British Ceramic Society*, Vol. 42 (Complex Microstructures), pp. 201-212, England, 1989.
 ۱۰. منشی، ا.، روش جدید رقیق سازی دوگانه برای تحلیل کمی فازها با پراش پرتوی ایکس بدون ترسیم منحنیهای همسنجی، "مجله بلور شناسی و کانی شناسی ایران، شماره سوم، ص ۸۷۷۹، ۱۳۷۴.