

## **Quantitative X-ray methods of amorphous content and crystallinity determination of SiO<sub>2</sub> in Quartz and Opal mixture**

**Ketabdari, M. R. and Ahmadi, K.**

*Atomic Energy Organization of Iran, Laboratory Exploration Division,*

*P.O. Box 14155-1339, Tehran - 14374, Iran,*

*E-mail: ahmadikam@yahoo.com*

**Esmailnia Shirvani, A.**

*Faculty of Sciences, University of Shahid Beheshti, Iran*

**Tofigh, A.**

*NIOC Research Institute of Petroleum Industry*

**Key Words:** *XRD, Quantitative X-ray Diffraction Matrix Flushing, Crystallinity, Amorphous Content.*

**Abstract:** X-ray diffraction (XRD) technique is commonly used for qualitative analysis of minerals, and has also been successfully used for quantitative measurements. In this research, the matrix flushing and a new X-ray diffraction method have been used for the determination of crystallinity and amorphous content of Opal and Quartz mixture. The PC-APD is used to determine the quantitative analysis of these two minerals.

پژوهشی

## آنالیز کمی و تعیین مقادیر مواد بی‌شکل و بلوری $\text{SiO}_2$ در مخلوط اوپال و کوارتز به روش کمی پراش سنجی پودر پرتو ایکس

محمد رضا کتابداری و کامران احمدی  
آزمایشگاه آنالیز واحد اکتشاف سازمان انرژی اتمی ایران

عباس اسماعیل نیا شیروانی  
دانشکده علوم دانشگاه شهید بهشتی

عاطفه توفیق  
پژوهشگاه صنعت نفت

(دریافت مقاله ۱۳۸۰/۹/۱۳ دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۰/۱۱/۱۵)

چکیده: در مواردی که مواد حاضر در یک نمونه، از اتمهای مشابهی تشکیل شده باشند، استفاده از پرتو ایکس برای اندازه‌گیری کمی تنها راه به حساب می‌آید. در این تحقیق برای تعیین کمی ماده بی‌شکل و بلوری از دو روش ماتریکس فلاشینگ (Matrix Flushing) چانگ و روش ابداعی (نیمه خودکار) استفاده شده است، و مقادیر مواد بی‌شکل و بلوری در نمونه‌های حاوی مخلوطی از کوارتز و اوپال مورد محاسبه قرار گرفتند.

واژه‌های کلیدی: آنالیز کمی، پراش سنجی پودری پرتو ایکس، روش ماتریکس فلاشینگ، بلورینگی، کوارتز، اوپال.

## مقدمه

یکی از مواردی که در استفاده کمی و کیفی از پراش سنج پودری پرتو ایکس ایجاد مشکل می‌کند حضور ماده بی‌شکل در نمونه است [۱]. در عین حال تعیین کمی مقدار ماده بی‌شکل و مقدار کمی بلورینگی از برتریهای متفاوتی برخوردار است [۲]، و کاربردهای زیادی در صنعت دارند [۳ و ۴]. مثلاً تعداد زیادی دارو به صورت بی‌شکل و بلوری هستند، و گاهی مواد جنبی افزودنی به دارو تنها به صورت بی‌شکل وجود دارند. مواد بی‌شکل در مقابل تغییرات فیزیکی و شیمیایی حساسیت بیشتری نشان می‌دهند و گاهی تغییر نسبت مقدار ماده بلوری به بی‌شکل در بعضی از داروها، باعث تغییر خواص آنها می‌شود. به همین خاطر اندازه‌گیری کمی این دو مقدار در صنایع دارویی بسیار مهم است [۵].

در مورد پلیمرها نیز خواص فیزیکی - مکانیکی پلیمرهای مهم صنعتی مانند پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، پلی‌استر، و نایلون تحت تأثیر درجه بلورینگی آنها قرار می‌گیرند. به همین جهت تعیین درصد مقدار تبدیل مواد بی‌شکل به بلوری در این دسته از مواد در شناخت و استفاده صنعتی از آنها اهمیت زیادی دارد. در مدل‌های مختلفی که برای نشان دادن خواص پلیمرها برحسب ساختارشان در نظر گرفته شده است، همواره پلیمرها را به صورت مجموعه‌ای از بخشهای بی‌شکل و بلوری در نظر می‌گیرند که این نسبت رابطه مستقیمی با خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمر مزبور دارد.

در زمین‌شناسی نیز با استفاده از این روش می‌توان به نوعی دماسنج عمقی دست یافت. ویور (Weaver) نشان داد که با پایین رفتن در عمق زمین، درجه تبلور ایلیت بالا می‌رود و هر چه پیشروی در عمق بیشتر شود، بر درجه بلورینگی ایلیت افزوده می‌شود تا در نهایت به کلریت و سریسیت تبدیل شود [۶]. با توجه به این مسئله که کانیها در دماهای مختلف تشکیل می‌شوند، این دستاورد را می‌توان از طریق تحولات کانی‌های رسی نیز بررسی، و نتیجه را با مقدار درجه تبلور ایلیت مقایسه کرد. بدین طریق ویور توانست تا به ساخت یک دماسنج برای کارهای زمین‌شناسی جامه عمل بپوشاند. بنابراین می‌توان با تعیین مقدار ماده بی‌شکل و متبلور ایلیت در یک نمونه، به عمق و دمای تشکیل آن پی برد. استفاده از این روش در پی‌جوییهای مخازن جدید نفت بسیار کارساز بوده است [۶].

## بلورینگی و بی‌شکلی

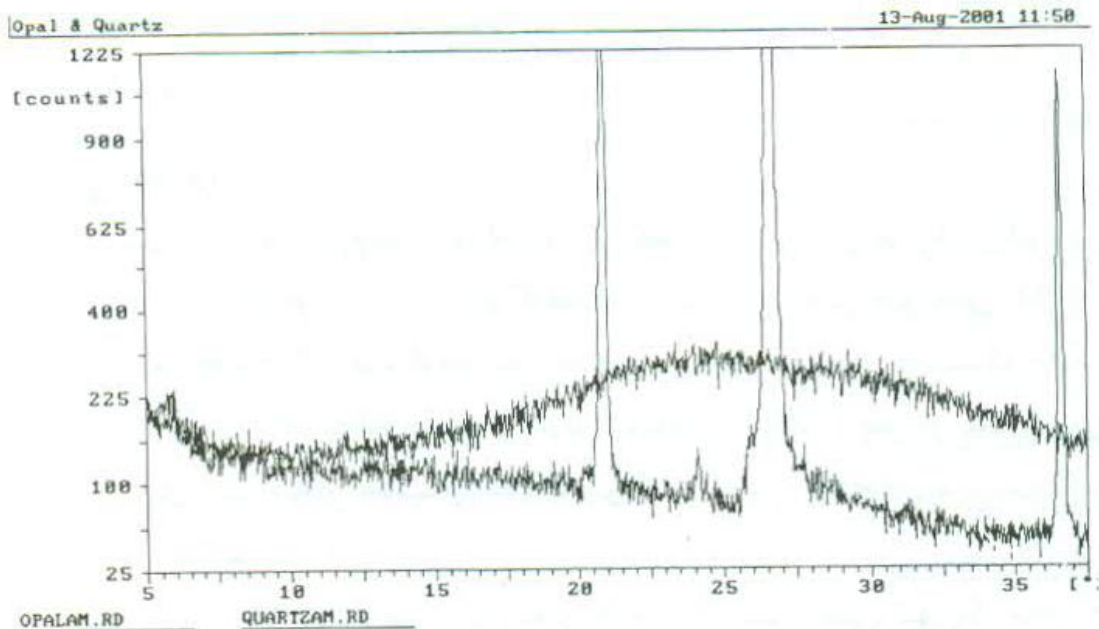
بلورینگی را به صورت نسبت وزن بخش متبلور به وزن کل تعریف می‌کنند. مقدار ماده بی‌شکل نیز به همین ترتیب، به صورت درصد وزن مقدار ماده بی‌شکل به کل وزن موجود تعریف می‌شود. در این صورت این دو تعریف مکمل یکدیگرند و نسبتشان عکس هم است. پراش پرتو ایکس (XRD) از نمونه‌ای که دارای موادی به صورت بلوری و بی‌شکل باشد، به صورت خاصی ظاهر می‌شود. به این معنی که بخشی که مربوط به ماده بلوری است به‌خاطر آنکه پرتوهای ایکس را به‌صورت یکنواخت پراکنده می‌سازد به‌صورت مجموعه‌ای از قله‌ها ظاهر می‌شود و برعکس بخشی که مربوط به ماده بی‌شکل است، به دلیل پراکنش نایکنواخت پرتوها بدون هیچ قله‌ای به‌صورت یک قوز (Halo) دیده می‌شود (شکل ۱). بدین ترتیب برای اجسام با ترکیب هر دو ماده بی‌شکل و بلورین، طیف پراش پرتو ایکس آنها نیز به‌صورت ترکیبی از این دو حالت قله و قوز دیده می‌شوند. از همین خواص متمایز در پراش پرتو ایکس آنها، برای محاسبه مقدار بلورینگی و درصد ماده بی‌شکل بهره گرفته می‌شود. استفاده از روش کمی پراش سنجی پودری پرتو ایکس یکی از مناسبترین روشها برای تعیین مقادیر بلورینگی و ماده بی‌شکل در حالت‌های ذکر شده است.

## روش ماتریکس فلاشینگ

یکی از روش‌های کمی پرتو ایکس روش ماتریکس فلاشینگ چانک [۷] است. در حالتی که ماده بلوری و بی‌شکل از یک جنس باشند می‌توان از این روش استفاده کرد. این حالتی است که اغلب در پلیمر و بعضی از داروها دیده می‌شود و تشکیل یک سیستم ساده دو فازه را می‌دهند. کلوگ و آلکساندر (Klug & Alexander) روابط ریاضی مربوط را به دست آوردند [۸]. شدت پرتو پراش یافته  $I_a$  برابر با:

$$I_a = K_a \chi_a / \{ \rho_a [\chi_a (\mu_a - \mu_m) + \mu_m] \}$$

است که در آن به ترتیب  $I_a$  شدت پرتو پراشیده از ماده،  $K_a$  مقدار ثابت وابسته به جنس ماده،  $\chi_a$  درصد وزنی،  $\rho_a$  چگالی،  $\mu_a$  ضریب جذب جرمی آن، و  $\mu_m$  ضریب جذب جرمی ماتریکس است. در حالتی که تنها یک سیستم دو فازه وجود داشته باشد



شکل ۱- مقایسه دو طیف کوارتز خالص و اوپال خالص.

(در اینجا کوارتز و اوپال)، مقادیر  $\mu_a$  و  $\mu_m$  برابر خواهند بود و نتیجه حاصل خطی بودن رابطه بین شدت و غلظت است [۷].

اگر پسوند (a) را نشان ماده بی شکل و پسوند (c) را نشان ماده بلوری در نظر بگیریم آنگاه:

$$I_a = (K_a / \rho_a \mu_a) \chi_a = K_a \chi_a$$

$$I_c = (K_c / \rho_c \mu_c) \chi_c = K_c \chi_c$$

و از آن جا

$$\chi_c / \chi_a = (K_a / K_c) I_c / I_a$$

و در نتیجه می‌رسیم به

$$\chi_c + \chi_a = 1$$

$$k = (K_c / K_a)$$

که در آن  $k$  شیب خط و  $\chi_a$  و  $\chi_c$  درصد های مقادیر بلوری و بی شکل اند [۷]. در حالتی که تعداد کانیها در نمونه از دو بیشتر باشند، می‌توان از یک ماده سوم مانند کروندم به عنوان واسطه استفاده کرد و منحنیهای همسنجی مربوط بدان را رسم کرد. ولی در حالتی که تنها یک سیستم دو فازه ساده در کار باشد به ماده سوم دیگر نیازی

نیست و می‌توان از رسم منحنی همسنجی نیز چشم پوشی کرد ولی رسم این منحنی بر دقت خواهد افزود.

### روش کمی (APD)

روشهای کمی موجود در نرم‌افزار (APD) و کاربردها و کارایی‌های هر یک از آنها، در مقاله جداگانه‌ای [۹] مورد بررسی قرار گرفته‌اند. از آن جمله روش ماتریکس (APD) است که در این مقاله از آن بهره گرفته شده است و به روش ماتریکس فلاشینگ چانگ شباهت دارد [۱۰]. با استفاده از این نرم‌افزار نمونه‌های استاندارد پس از آماده سازی های لازم برای رسم منحنی همسنجی طیف‌گیری شده‌اند. پس از انجام آزمایشات لازم به نتایج زیر رسیدیم.

نرم‌افزار APD برای طیف‌گیری‌های لازم برای رسم منحنی، تنها یک محل را برای کلیه نمونه‌ها طلب کرده و به حساب می‌آورد و این مسئله در مواردی که اختلاف موجود بین زمینه دو فاز قابل توجه باشد ایجاد مشکل می‌کند. به خاطر بوجود آمدن این مشکل روش جدیدی که آنرا "نیمه خودکار" نامیدیم برای حل آن تدوین گردید.

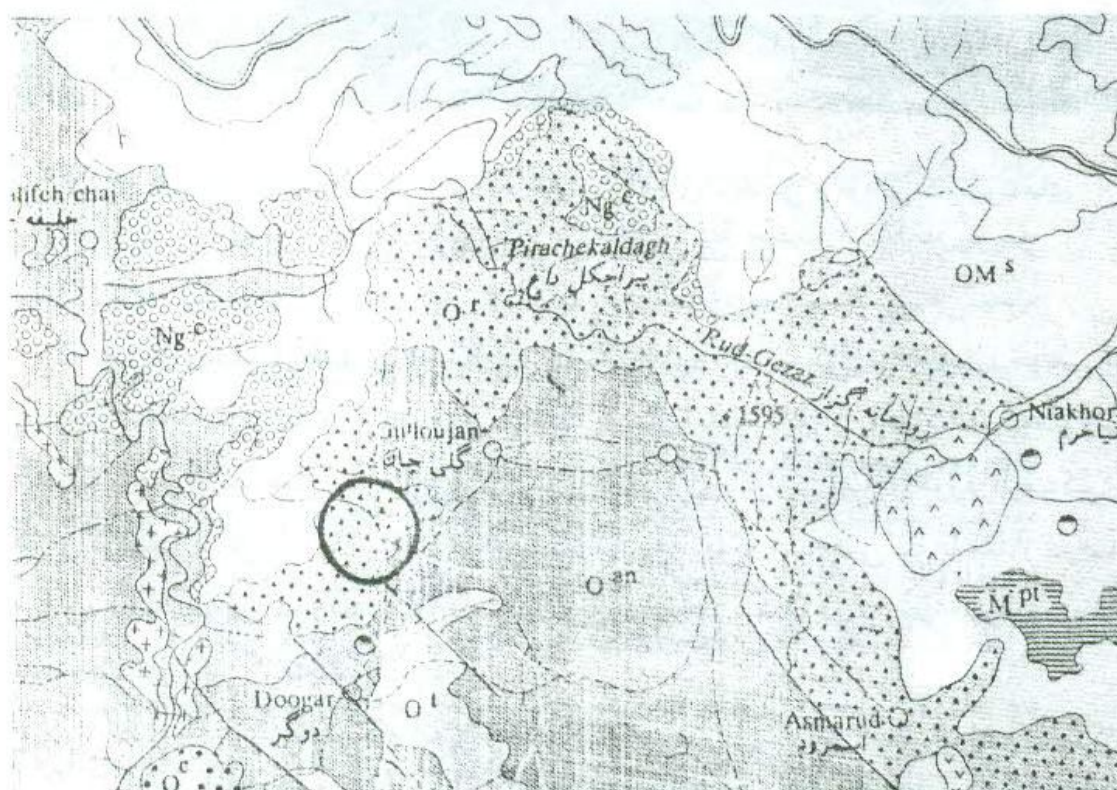
### تدوین روش نیمه خودکار (APD)

تدوین این روش به خاطر مشکلاتی صورت گرفت که در عمل برای تعیین صحیح مقدار زمینه در موضع مطلوب به وجود می‌آید. این روش بر اساس داده‌های روش‌های قبلی استوار است ولی با این تفاوت که بخش اول آن که شامل طیف‌گیری و تعیین مقادیر اندازه شدت قله‌ها (سطح قله و یا ارتفاع) بود، مانند قبل براساس کامپیوتری و با استفاده از نرم‌افزار APD انجام پذیرفتند. در حالی که رسم منحنی‌های همسنجی و محاسبات انجام شده مربوط به آنها به‌طور نیمه خودکار و با استفاده مقطعی از نرم‌افزار APD و سایر نرم‌افزارهای رایانه‌ای صورت گرفتند.

چنانکه گفته شد، برتری این روش به خاطر داشتن امکان مانور در اندازه‌گیری مقدار زمینه است که علت اصلی اختلال در اندازه‌گیری و محاسبه سطح یا ارتفاع قله در روش تمام خودکار ماتریکس فلاشینگ APD تشخیص داده شد. این اختلال به این خاطر است که محل اندازه‌گیری زمینه در کلیه نمونه‌های به کار گرفته شده ثابت بود.

## مشخصات نمونه مورد بررسی و آماده سازی استانداردها

نمونه مورد آزمایش از منطقه ای در جنوب اردبیل در مسیر روستای گلی جان به دوگر انتخاب شده است. در این محل رخنمونهایی از سنگهای ریولیتی هوازده، توفهای شیشه ای داسیتی و ریولیتی و توف آندزیتی وجود دارند که از نظر سنی متعلق اند به اولیگوسن. کانیهای اصلی این سنگها شامل پلاژیوکلاز، بیوتیت، فلدسپات آلکالن تجزیه شده و کوارتز است. در این سنگها رگه های فراوانی از سیلیس ثانویه و اوپال شیری رنگ مشاهده می شوند که گاهی ضخامت آنها به بیش از ۲۰ سانتیمتر می رسد و نمونه های مورد آزمایش از این رگه ها انتخاب شده اند. موقعیت زمین شناسی واحد مذکور که بر روی نقشه با علامت Or مشخص شده است در شکل ۲ دیده می شود. و نیز شکل ۳ رخنمونی از سنگهای مذکور را در محل فوق الذکر به تصویر کشیده است.



شکل ۲- موقعیت زمین شناسی نمونه های مورد مطالعه در سنگهای ریولتی (Or) جنوب اردبیل.



شکل ۳- نمایش سنگهای ریولتی هوازده حاوی رگه‌های سیلیسی و اوپالی که نمونه‌های مورد مطالعه از آنها انتخاب شدند.

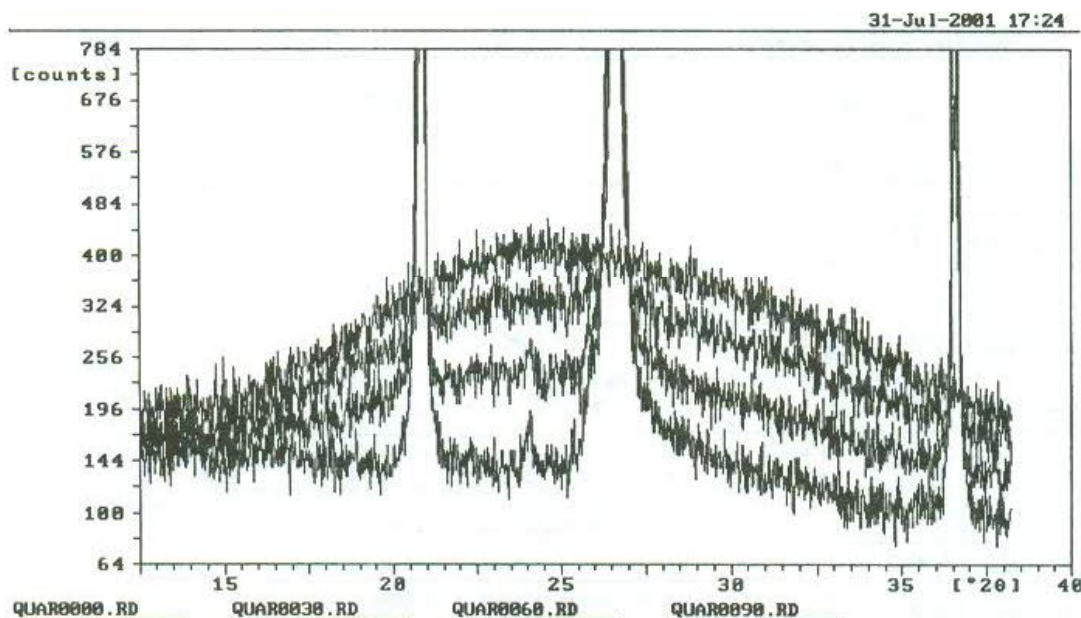
برای رسم منحنیهای همسنجی، از نمونه‌های مناسب کوارتز و اوپال خالص به عنوان استاندارد استفاده شد. این کانیها پس از آماده‌سازی و پودر شدن، به صورت نسبتهای صفر تا صد برای اوپال، و صد تا صفر برای کوارتز تهیه و مورد طیف‌گیری قرار گرفتند (شکل ۴). با استفاده از این استانداردها نمونه مشخصی نیز با مقدار درصد معلوم (۸۵٪ برای کوارتز و ۱۵٪ برای اوپال) ساخته شد تا در بررسی کارآیی روش نیمه خودکار بکار گرفته شود.

آنالیزها در آزمایشگاه آنالیز واحد اکتشاف سازمان انرژی اتمی ایران با دستگاه فیلیپس مدل ۳۷۱۰، با مشخصات طیف‌گیری (Cu  $\alpha$ , ۴۰ kV, 30mA) انجام شد.

#### نتایج روش کمی ماتریکس فلاشینگ

در مرحله اول، نرم‌افزار APD ساخت شرکت فیلیپس برای طیف‌گیری و رسم منحنی‌های همسنجی بکار گرفته شد. در این مرحله تنها از روش کمی ماتریکس





شکل ۴- طیف‌های استاندارد تشکیل شده از مخلوط اوپال و کوارتز با نسبت‌های مختلف.

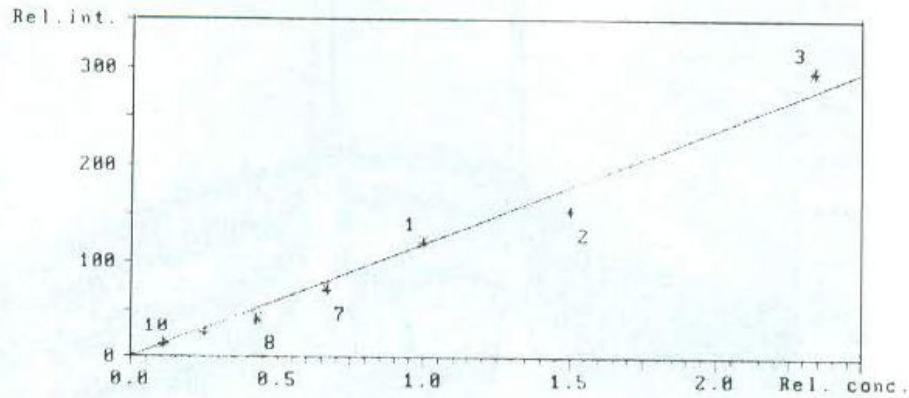
فلاشینگ موجود در نرم‌افزار APD استفاده شد. حالت‌های مختلف تعیین شدت پراش از طریق محاسبه سطح قله (شکل ۵ و ۶) و نیز ارتفاع قله مورد آزمایش قرار گرفتند، و منحنی‌های همسنجی آنها رسم شدند در عین حال برای بررسی مشکل تعیین محل زمینه، حالت‌های مختلفی در نظر گرفته شدند و مورد آزمایش قرار گرفتند.

#### نتایج روش نیمه خودکار (APD)

مقادیر شدت قله‌ها با استفاده از نرم‌افزار APD محاسبه و منحنی‌های همسنجی نیز با استفاده از نرم‌افزار EXCEL رسم شدند. منحنی‌های همسنجی کوارتز به دو صورت ارتفاع قله (شکل ۷) و سطح قله (شکل ۸) و نیز برای اوپال منحنی‌های همسنجی برای دو حالت سطح و ارتفاع قله ترسیم شدند. در اینجا نیز بهترین پاسخها برای سطح قله به دست آمدند که اختلافی برابر ۱٪ برای کوارتز و ۲/۵ درصد برای اوپال دیده شد. البته این دو پاسخ مکمل یکدیگر بودند و مکمل بودن رابطه بین بلورینگی و بی شکلی را نشان می‌دهد (شکل ۹). نتایج بدست آمده از روش‌های بالا در جدول ۱ خلاصه شده‌اند.

Quantify program: AMORPHA

28-Aug-2001 18:33



PEAK phase name: quartz

Model: MATRIX FLUSHING

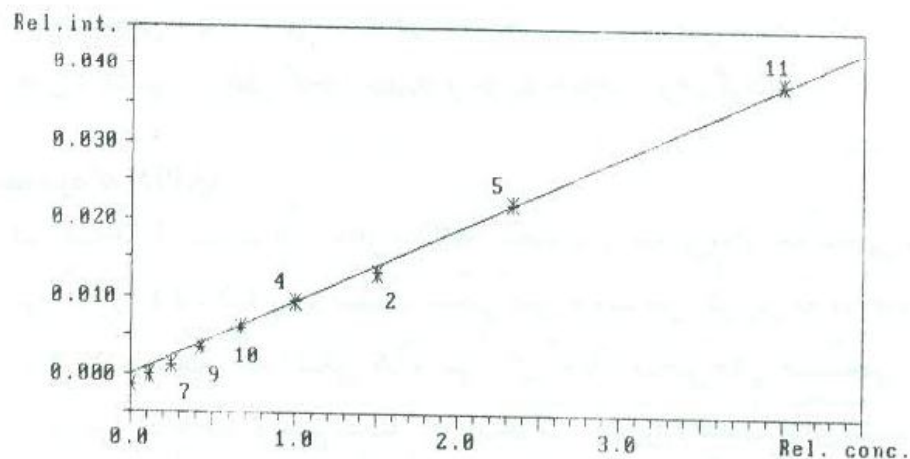
Calibration constant [Q/I]: 0.00842

Relative standard deviation: 0.03603 (within calibration range)

شکل ۵- منحنی همسنجی روش ماتریکس فلاشینگ (کوارتز).

Quantify program: AMORPHUS

24-Jun-2001 15:17



PEAK phase name: opal

Model: MATRIX FLUSHING

Calibration constant [Q/I]: 106.75789

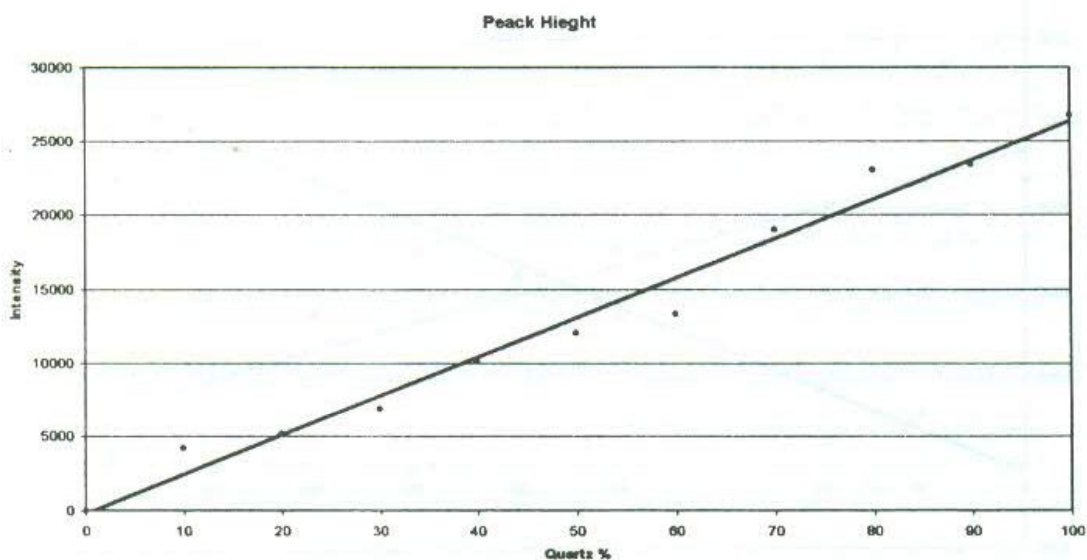
Relative standard deviation: 0.01009 (within calibration range)

شکل ۶- منحنی همسنجی روش ماتریکس فلاشینگ (اوپال).

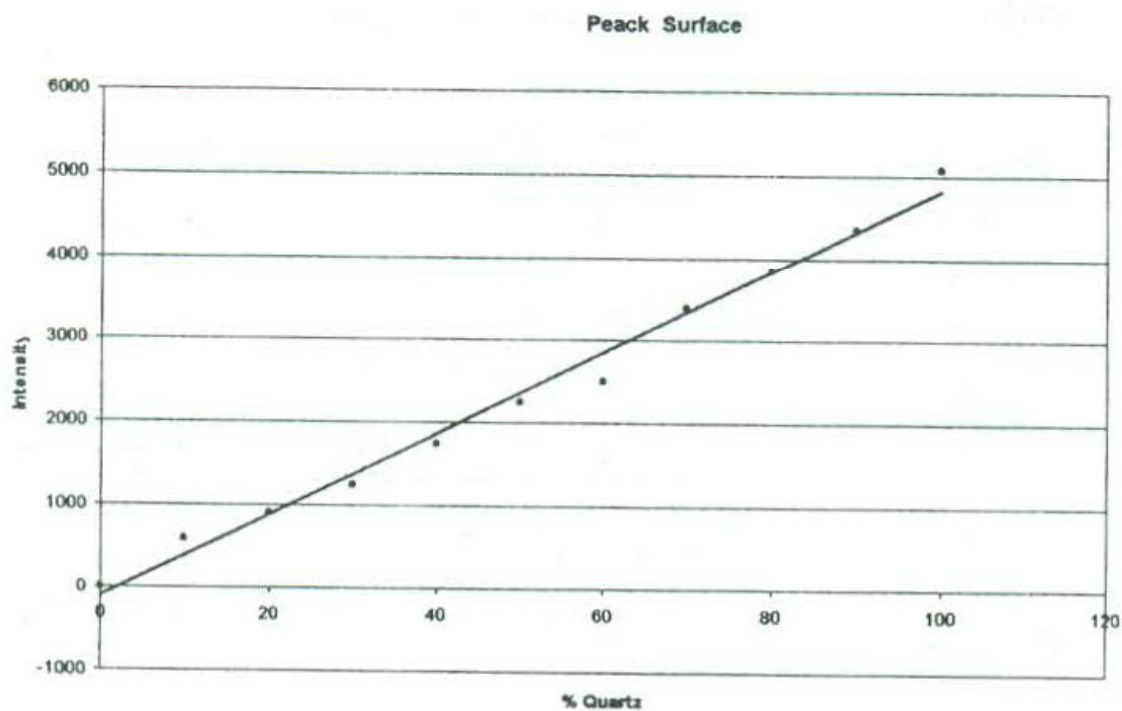
جدول ۱- در این جدول پاسخهای حاصل از روش ماتریکس فلاشینگ با (MF) و پاسخهای حاصل از روش نیمه خودکار با (SA) نشان داده شده اند:

درصد اختلاف	درصد ماده موجود	شدت قله
۳/۲	۸۸/۲	کوارتز سطح (MF)
۴/۹	۸۰/۱	کوارتز ارتفاع (MF)
۲/۴	۱۲/۶	اوپال سطح (MF)
۸	۹۳	اوپال ارتفاع (MF)
۱	۸۶	کوارتز سطح (SA)
۳	۸۸	کوارتز ارتفاع (SA)
۲/۵	۱۲/۵	اوپال سطح (SA)
۶	۹	اوپال ارتفاع (SA)

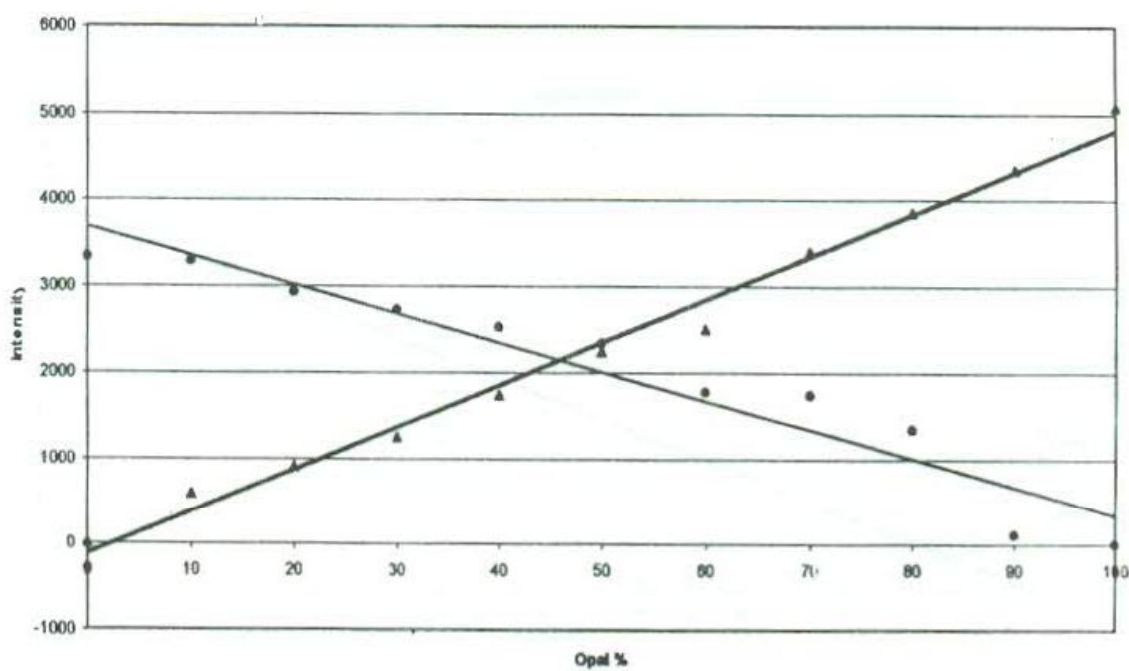
چنانکه دیده می شود، نتایج بسیار خوبی از هر دو روش به دست می آید، ولی نتایج حاصل از روش نیمه خودکار از دقت بیشتری برخوردار است. برای مثال نتایج



شکل ۷- منحنی همسنجی روش نیمه خودکار (کوارتز).



شکل ۸- منحنی همسنجی روش نیمه خودکار (کوارتز).



شکل ۹- رابطه بلورینگی و آمورف (کوارتز و اوپال).

حاصل برای کوارتز با روش تمام خودکار APD،  $3/2$  و  $4/9$  درصد اختلاف، در مقابل روش نیمه خودکار ۱ و ۳ درصد بوده است. در عین حال نتایجی که بر پایه اندازه‌گیری قله‌های کوارتز استوارند در مقایسه با پاسخهایی که براساس اندازه‌گیری قله بی شکل اوپال قرار دارند به نسبت اصلی نزدیکتر می‌باشند:  $3/2$  درصد اختلاف برای قله‌های کوارتز که از طریق سطح قله اندازه گرفته شدند در مقابل ۱ درصد اختلاف برای اندازه‌گیری همان قله‌ها از طریق ارتفاع.

با توجه به نتایج موفقیت آمیز به دست آمده از یک نمونه معلوم، این روش‌ها برای نمونه مجهول مورد نظر از منطقه مذکور به کار گرفته شدند و نتایج زیر بدست آمدند:

۱ - روش تمام خودکار APD:  $0.58/7$  کوارتز و  $0.4/3$  اوپال

۲ - روش نیمه خودکار:  $0.54/5$  کوارتز و  $0.55/5$  اوپال

با توجه به نتایج نمونه‌های معلوم می‌توان گفت که نتیجه حاصل از روش دوم (نیمه‌خودکار) به واقعیت نزدیکتر است.

#### برداشت

نمونه‌های به کار گرفته شده به عنوان استاندارد دارای خلوص کامل نبودند و در آنها مقداری ناخالصی به چشم می‌خورند (شکل ۱). خطای موجود در این نتایج به همین دلیل بوده است. مسلماً با به کارگیری استانداردهای مناسب و با درجه خلوص بالا نتایج بهتری بدست خواهند آمد.

در روشهای کاملاً خودکار نرم‌افزار APD که در برنامه‌های کمی تعبیه شده است، امکان تغییر زاویه‌ای که برای اندازه‌گیری مقدار زمینه تعیین می‌شود میسر نیست. برای نمونه‌هایی که اختلافی در مقدار زمینه اجزای آن وجود دارد، روش نیمه خودکار با استفاده از نرم‌افزار APD پیشنهاد شد.

بدین ترتیب به نظر می‌آید که روش ماتریکس فلاشینگ مناسب‌ترین روش برای اندازه‌گیری کمی مقدار درصد ماده بلوری و بی شکل در پلیمرها و مواد دارویی باشد، و روش ابداعی نیمه خودکار در اندازه‌گیری های کمی مربوط به مواد معدنی که همراه با کانیایی از قبیل اوپال، لیمونیت و پشبلند همراهند، مناسب‌ترین باشد.

## قدردانی

نویسندگان مقاله از آقای مهندس سامانی مدیر کل واحد اکتشاف و استخراج سازمان انرژی اتمی ایران به‌خاطر در اختیار گزاردن امکانات لازم برای انجام این تحقیق تشکر می‌نمایند.

## مراجع

- 1- Pollizzi, S., Fagherazzi, G., Benedetti, A. and Battagliarin, M. (1990) A fitting method for the determination of crystallinity by means of X-ray diffraction, *J. Appl. Cryst.*, P. 359-365.
- 2- Jordin, B., O'Connor, B.H., and Deyu, L., (1990) Use of Rietveld Pattern fitting to determine the weight fraction of crystalline material in natural low quartz specimens, *Powder Diffraction*, P. 64-69.
- 3- Aylmore, M.G., and Walker, G.S., (1998), The quantification of lateritic bauxite minerals using X-ray powder diffraction by the Rietveld method, *Powder Diffraction*, P. 136-143.
- 4- Taylor, J.C., and Aldridge, L.P., (1993), Phase analysis of portland cement by Full Profile standardless quantitative X-ray diffraction, *Advances in X-ray Analysis*, P. 309-325.
- 5- Surana, R., and Suryanarayanan, R., (2000), Quantitation of crystallinity in substantially amorphous pharmaceuticals and study of crystallization kinetics by X-ray powder diffractometry, *Powder Diffraction*, P. 2-4.
- ۶ - پژوهشگاه صنعت نفت خیز، جزوه آموزشی: کاربرد کانیهای رسی در اکتشافات منابع هیدروکربوری.
- 7- Chang, F. H., and Scott, R.W., (1973), A New Approach to the Determination of Crystallinity of Polymers by X-ray Diffraction, *J. Appl. Cryst.*, P. 225-230.
- 8- Klug, H. L., and Alexander, L.E., (1954), *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York.
- ۹ - محمدرضا کتابداری و کامران احمدی "آنالیز کمی  $\text{SiO}_2$  در مخلوط کوارتز و ساسولیت ( $\text{BO}_3\text{H}_3$ ) با دستگاه دیفرکتومتری (پراش سنج) اشعه ایکس (XRD)" مجله انرژی اتمی، در نوبت چاپ.
- 10- PC-APD (1994) Software for Automated Powder Diffraction, Philips.