

Determination of oxidation states of sulfur and magnesium with x-ray spectrometry

S.B. Dilmaghani, H. Rohbakhsh

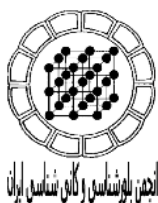
X-Ray Lab. Faculty of Physics, Tabriz University, Tabriz, Iran

E-mail: saeidbaradaran@hotmail.com

(received: 23/1/2003, received in revised form: 30/4/2003)

Abstract: The energies of the emission spectral lines originating from vacancies in deep atomic shells change if the elements are in different oxidation states. These changes of energies cause small shifts in spectral lines. For Sulfur and Magnesium, these shifts are shown in this work, and also the influence that they may have on the calibration of wavelength-dispersive spectrometers and in consequence, on quantitative and qualitative analysis by XRF. Also, these changes prove to be useful in identifying oxidation states and in some cases phases in different oxidation states.

Keywords: *Chemical Shift, X-Ray Spectrometry, Sulfur, Magnesium.*



انجمن بلورشناسی و گالی شناسی ایران

سال یازدهم، شماره ۱، بهار و تابستان ۸۲، از صفحه ۵۷ تا ۶۴

مجله
بلورشناسی
و گالی شناسی
ایران

تعیین حالت اکسایش عناصر گوگرد و منیزیم با طیف‌سنجی نشری پرتو X

سعید برادران دیلمقانی، هادی روح‌بخش

دانشگاه تبریز، دانشکده‌ی فیزیک، آزمایشگاه پرتو X
پست الکترونیکی: saeidbaradaran@hotmail.com

(دریافت مقاله ۱۳۸۱/۱۱/۳، دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۲/۲/۱۰)

چکیده: تغییر عدد اکسایش یک عنصر سبب تغییراتی در انرژی خطوط طیفی حاصل از گذارهای الکترونی بین لایه‌های درونی اتم می‌شود. این تغییرات انرژی موجب جابه‌جایی جزئی در مکان خطوط طیفی خواهد شد که فقط با طیف‌سنجی حساس مجهز به کامپیوتر، قابل آشکارسازی است. در این مقاله تغییرات یاد شده در دو عنصر گوگرد و منیزیم مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، و اثر احتمالی آنها بر درجه‌بندی طیف‌سنجی پاشنده طول موج، و در نتیجه بر تحلیل‌های کمی و کیفی به روش XRF نیز بررسی شده‌اند. از جمله معلوم شده است که در مواردی، این تغییرات می‌توانند در تعیین حالت اکسایش و پیوند شیمیایی عنصر در نمونه مورد بررسی، مفید باشند.

واژه‌های کلیدی: جابه‌جایی شیمیایی، طیف‌سنجی پرتو ایکس، گوگرد، منیزیم.

مقدمه

از آنجا که گذارهای منجر به تولید پرتو X به الکترونهای لایه‌های مغزی وابسته‌اند نه الکترونهای ظرفیت یارسانش، بنابراین در حالت کلی انرژی فوتون آزاد شده، به ظرفیت یا حالت پیوندی اتم مورد نظر بستگی ندارد. اما در شرایط خاص، تغییرات بسیار کوچکی در انرژی فوتون گسیل شده مشاهده می‌شوند که رهیافتی است به آگاهیهای بارزش در مورد ظرفیت و حالت‌های پیوندی عنصر مورد نظر [۱]. به عنوان مثال طول موج گسیلی $K\beta_{1,3}$ در اتم آلومینیوم حاصل گذار $3p \rightarrow K$ است که در آن تراز ظرفیت $3p$ نیمه پر است، و به همین دلیل طول موج وابسته به آن با شدت بسیار کم و به شکل یک قله پهن در طیف آلومینیوم مشاهده می‌شود. الگو و مکان این قله به شدت به پیوند شیمیایی اتم آلومینیوم حساس، و شدت آن در اتمهای سنگین بیشتر است. در این حالت طول موج مورد نظر، حاصل گذار از تراز ظرفیت نیست. بنابراین شکل یا مکان آن چندان تحت تأثیر پیوند شیمیایی اتم مربوطه نخواهد بود [۲].

در حالت کلی به هر تغییری که در اثر پیوند شیمیایی یک اتم با اتمهای دیگر در طیف سرشتی XRF، طیف AES، و یا طیف XPS یک عنصر مشاهده می‌شود، اثر شیمیایی گفته می‌شود. تغییرات حاصل از اثر شیمیایی در خطوط طیفی سری K عناصر سبک و نیز در خطوط طیفی سری L و M عناصر سنگین را می‌توان با طیف سنجهای دقیق پرتو X آشکار و ثبت کرد.

اولین بار بائون (Baun) اثر شیمیایی در طیف سرشتی پرتو X عناصر را به چهار گروه زیر دسته‌بندی کرد [۳]:

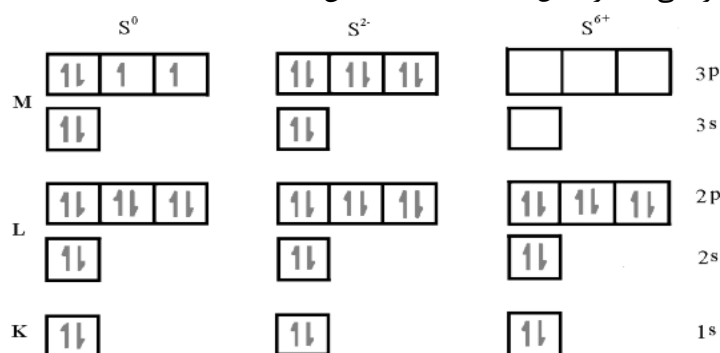
- (۱) انتقال طول موج‌ها (جابه‌جایی شیمیایی)،
- (۲) حضور یا عدم حضور خطوط پیرو،
- (۳) تغییر پهنای خطوط طیفی،
- (۴) تغییر شدت طول موجها.

در این پژوهش، نقش عدد اکسایش در جابه‌جایی شیمیایی گذارهای $K\alpha$ و $K\beta$ عناصر گوگرد و منیزیوم بررسی شده است.

معرفی دستگاه و مواد مورد استفاده

طیف سنج دانشکده فیزیک دانشگاه تبریز (زیمنس مدل SRS200) مجهز به نرم‌افزار XRD است که علاوه بر رسم همزمان منحنی شدت بر حسب زاویه، منحنی‌های حاصل را با دقت بسیار خوبی پردازش و چاپ می‌کند [۴].

گوگرد ($Z=16$) در طبیعت با حالت‌های اکسایش مختلفی یافت می‌شود. از این میان دو حالت S^{2-} و S^{6+} بیشترین اختلاف را دارند (در واقع بنابه تعریف عدد اکسایش، ظاهراً حالت S^{2-} ، ۸ الکترون بیش از حالت S^{6+} دارد). بنابراین انتظار داریم بیشترین تفاوت را در گذارهای K_{α} و K_{β} این دو حالت مشاهده کنیم. البته تغییرات خط طیفی K_{β} به این دلیل که حاصل گذار از لایه ظرفیت است، بیشتر خواهد بود. بنابه تعریف حالت اکسایش، پیکربندی الکترونی را می‌توان در حالت‌های S^0 (اتم آزاد)، S^{2-} (مثلاً در سولفید) و S^{6+} (مثلاً در سولفات) به ترتیبی که در شکل ۱ آمده است، نمایش داد.



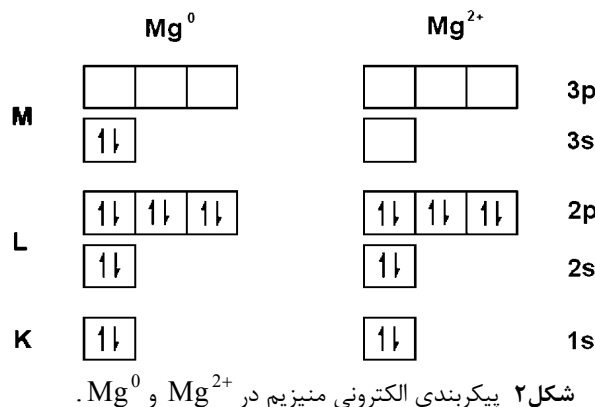
شکل ۱ پیکربندی الکترونی گوگرد در S^0 و S^{2-} و S^{6+} .

گوگرد به خاطر بهره فلوئورسانی نسبتاً بالایی که دارد به خوبی با این طیف‌سنج قابل آشکارسازی است. اما منیزیوم ($Z = 12$) به خاطر فلوئورسانی بسیار پایین، در ناحیه مرزی آشکارسازی این طیف‌سنج قرار داد. در این ناحیه دقت دستگاه به شدت افت می‌کند، به این دلیل که برای مشاهده طیف سرشتی منیزیوم ناچار باید شدت پروتو X فرودی را افزایش داد که این خود موجب بالا رفتن تابش زمینه و کاهش دقت آشکارسازی می‌شود. در واقع بهتر است این عنصر به روش AES مطالعه شود.

منیزیوم در طبیعت فقط با دو حالت اکسایش $2+$ و 0 حضور دارد. پیکربندی الکترونی این دو حالت را در شکل ۲ می‌بینید. در اینجا چون اختلاف اعداد اکسایش چندان زیاد نیست، انتظار تغییرات خیلی زیادی در طیف سرشتی این عنصر نداریم.

روش تحقیق

در این بررسی برای گوگرد $6+$ و منیزیم $2+$ از سولفات منیزیم (MgSO_4)، برای گوگرد $2-$ از سولفید آهن (FeS)، برای گوگرد 0 از پودر گوگرد S_8 ، و برای Mg^0 از پودر منیزیم فلزی استفاده شده است.



به منظور حذف خطاهای احتمالی ناشی از تغییر دما، همه آزمایشها را در دمای 18°C انجام داده‌ایم.

برای مشاهده خطوط K_α و K_β گوگرد، بلور آنالیزور PET ($2d = 0.875 \text{ nm}$) و برای K_α و K_β منیزیم، از بلور آنالیزور KAP ($2d = 2.662 \text{ nm}$) استفاده شد. چون شدت پرتوهای گسیلی، مستقل از انرژی آنهاست، اختلاف پتانسیل و شدت جریان لامپ پرتو x فرودی را در هر آزمایش به گونه‌ای تنظیم کرده‌ایم که شدت یک طول موج خاص در حالت‌های اکسایش مختلف، تاحدودی مرجع مقایسه باشد.

کامپیوتر طیف سنج XRF مورد استفاده در این پژوهش، نمودار شدت را به روش پراش سنجی بر حسب 2θ رسم می‌کند. در اینجا برای محاسبه انرژی یک خط طیفی، نخست مکان دقیق قله آن خط را بر حسب 2θ و به روش نیم پهنای بیشینه به دست آوردیم، و سپس با استفاده از رابطه براگ، یعنی:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

و با معلوم بودن فاصله صفحات بلور آنالیزور، طول موج متناظر با این زاویه را محاسبه کردیم. در آخرین مرحله با استفاده از رابطه:

$$E(\text{KeV}) = \frac{1.23964}{\lambda(\text{nm})} \cong \frac{1.24}{\lambda(\text{nm})}$$

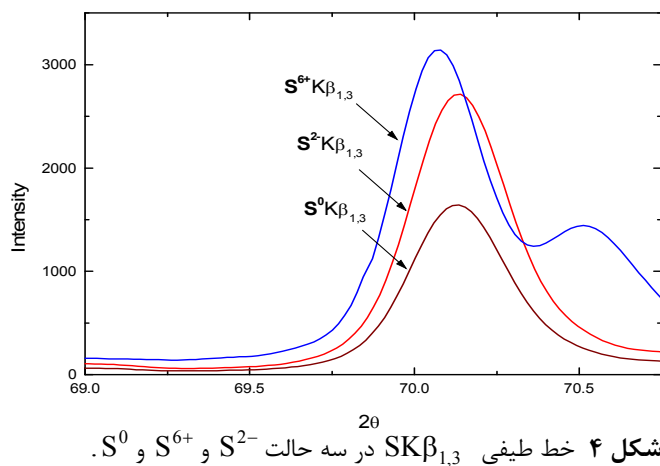
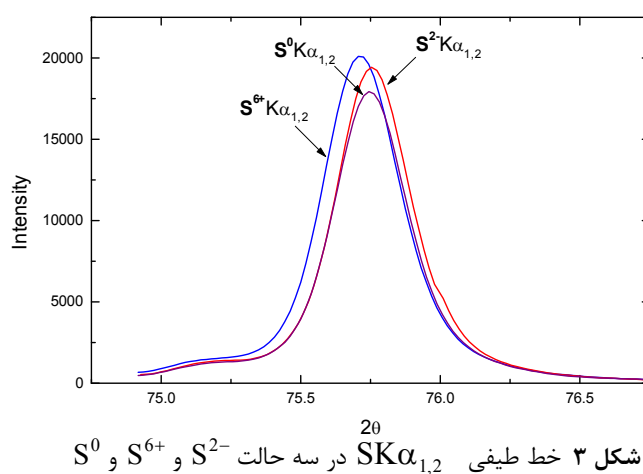
مقدار انرژی این گذار را به دست آوردیم، و خطای محاسبات را از رابطه:

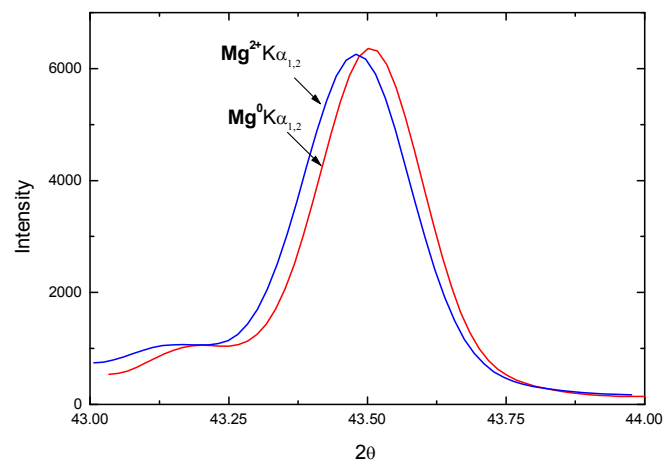
$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \cot(\theta)\Delta\theta$$

محاسبه کردیم [۵].

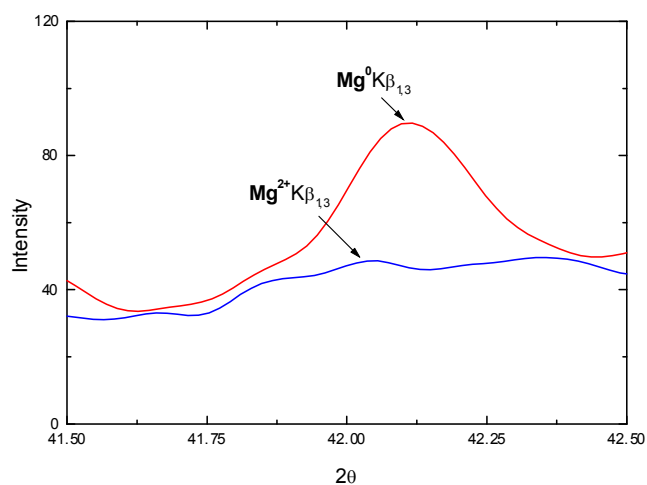
بحث و برداشت

نتایج عددی حاصل از آزمایش‌ها در جدول ۱ فهرست شده‌اند. مقادیر خطا را نیز در پرانتز قید کرده‌ایم. این مقادیر را می‌توان با داده‌های مشابه موجود در مراجع [۱] و [۲] مقایسه کرد. در شکل ۳ خط طیفی $SK\alpha_{1,2}$ و در شکل ۴ خط طیفی $SK\beta_{1,3}$ در سه حالت S^{2-} و S^{6+} و S^0 در یک نمودار رسم شده‌اند تا انتقال شیمیایی قابل مشاهده باشد. به طور مشابه، خط طیفی $Mg-K\alpha_{1,2}$ در شکل ۵، و خط طیفی $Mg-K\beta_{1,3}$ در شکل ۶ در دو حالت Mg^{2+} و Mg^0 مقایسه شده‌اند.





شکل ۵ خط طیفی $\text{Mg K}\alpha_{1,2}$ در دو حالت Mg^{2+} و Mg^0



شکل ۶ خط طیفی $\text{Mg K}\beta_{1,3}$ در دو حالت Mg^{2+} و Mg^0

جدول ۱ نتایج حاصل از مشاهدات تجربی.

حالت اکسایش	$E^{\text{obs}} K\alpha_{1,2}(\text{eV})$	$E^{\text{obs}} K\beta_{1,3}(\text{eV})$
S^0	$2307.2(\pm 0.5)$	$2465.7(\pm 0.6)$
S^{2-}	$2307.4(\pm 0.5)$	$2465.6(\pm 0.6)$
S^{6+}	$2308.6(\pm 0.5)$	$2467.3(\pm 0.6)$
Mg^0	$1255.9(\pm 0.6)$	$1297.3(\pm 0.6)$
Mg^{2+}	$1256.3(\pm 0.6)$	$1298.9(\pm 0.6)$

چنانکه ملاحظه می‌شود، خطوط طیفی ویژه عناصر گوگرد و منیزیوم در حالت‌های اکسایش مختلف، انرژی‌های متفاوتی دارند. انتظار می‌رود این پدیده برای سایر عناصر سبک نیز رخ دهد. با استفاده از یک طیف‌سنج دقیق که قادر به آشکارسازی این اختلاف باشد، می‌توان حالت یا حالت‌های اکسایش موجود یک عنصر در نمونه‌های مورد بررسی را تشخیص داد. برای درجه‌بندی دستگاه در آنالیزهای کمی و کیفی باید حالت اکسایش عنصر مورد بررسی را در نظر گرفت.

باور عمومی بر این است که پیوند بین اتم منیزیوم و آنیون SO_4^{2-} در ملکول $MgSO_4$ از نوع پیوندهای تشدید یونی است. در مورد نوع پیوند کاملاً یونی، دو الکترون تراز ظرفیت اتم منیزیوم به کلی به آنیون SO_4^{2-} منتقل شده اند. در حالی که حضور خط طیفی $Mg - K\beta_{1,3}$ در شکل ۶ (هرچند با شدت خیلی کم) گواهی است بر این که دو الکترون ظرفیت منیزیوم هنوز به طور کامل از قید این اتم رها نشده‌اند. در نتیجه این پیوند تا حدودی سرشت کووالانسی نیز دارد (پیوند تشدید اتم- یون). همچنین حضور این خط را می‌توان نتیجه گذار ممنوع از تراز 3s به تراز 1s دانست.

مراجع

- [1] Perino E., et.al, *Determination of oxidatin states of aluminium, silicon and sulfur.*, X-Ray Spectrom. **31** (2002) 115-119
- [2] Williams K.L., *An Introduction to X-Ray Sptrometry: X-Ray Fluorescence and Electron Microprobe Analysis*, Allen&Unwin Ltd (1987).
- [3] Baun W.L., *Electron Probe Microanalysis*, Academic Press, New York (1969).
- [۴] برادران دیلمقانی سعید، بالا‌زاده بهار حسین، پرتوی ناصر، تحلیل کامپیوتری داده‌های پراش‌سنجی و طیف‌سنجی پرتو ایکس. مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، شماره‌ی ۱ (۱۳۷۴) صفحه‌ی ۱۵ تا ۲۲.

[۵] روح‌بخش منادی‌اول هادی، محاسبه تغییر ترازهای الکترونی اتم‌های گوگرد و منیزیوم در حالت ترکیب و مخلوط به روش XRF، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز (۱۳۸۱).