

The New Method Of Double Dilution For Quantitative X-ray Diffraction Phase Analysis Without Calibration Curves

Monshi, A.

Isfahan University of Technology, Isfahan - Iran.

Key Words : *Double Dilution, Multiphase System, Calibration Curves.*

Abstract : The new method of double dilution can be used to analyse quantitatively all the phases of a multiphase system without the need to construct calibration curves, and with as few as 2 or 3 mixtures prepared for X-ray diffraction. A specific weight of the powdered specimen which is to be analysed, is mixed with a fixed proportion of internal standard. The standard can be any crystalline compound with a preferably symmetrical structure, not present in the original specimen. The other part to be mixed is a combination of finely ground pure phases or materials of known purity. Area under the diffracted peaks or integrated intensity is measured. At least two X-ray samples of known and different proportions should be employed.

Intensity ratio, Y axis, is plotted against weight ratio, X axis, so that a linear plot for combination of 2 peaks from each phase and standard is plotted. Required phase is read from the intercept of the abscissa. Mathematics of the method is discussed with an example of determining alumina, mullite, quartz and silicon in a ceramic test piece containing glassy phase.

پژوهشی

روش جدید رقیق سازی دوگانه برای تحلیل کمی فازها با پراش پرتو ایکس، بدون ترسیم منحنیهای همسنجی

احمد منشی

دانشکده مهندسی مواد - دانشگاه صنعتی اصفهان

چکیده: روش جدید رقیق سازی دوگانه در سال ۱۹۸۸ میلادی (۱۳۶۷ شمسی) توسط احمد منشی و پیتر فرانسیس مسر ابداع و یکسال بعد نتیجه آن به صورت مقاله‌ای انتشار یافت [۱]. با این روش می‌توان همه فازهای بلوری یک سیستم چند فازه را با تنها دو الی سه نمونه آماده شده برای بررسی، به یاری پراش پرتو ایکس، (XRD)، و بدون نیاز به ترسیم منحنیهای جداگانه همسنجی، به طور کمی تحلیل کرد. برای اینکار جرم مشخصی از قطعه پودر شده ماده مورد بررسی، انتخاب و به نسبت ثابتی با فاز استاندارد داخلی (فازی با ساختار به اندازه کافی متقارن که در قطعه مورد بررسی موجود نباشد). آمیخته می‌شود. سپس باید مواد با خلوص معین و جرمهای حساب شده از آن گروه فازهایی که تحلیل کمی آنها مورد نظر است، با دو قسمت یاد شده بخوبی آمیخت و تحت پراش پرتو ایکس قرار داد و سطح زیر قله‌های پراش یافته از فازهای مورد نظر را اندازه‌گیری کرد. حداقل دو نمونه با تنوع ترکیب باید ساخته و تحت آزمایش قرار گیرد. سپس محور X برای نسبت جرمی و محور Y برای نسبت شدت پراش، به گونه‌ای که بحث خواهد شد، انتخاب و برای هر فاز یک خط مستقیم بر اساس قله‌های انتخابی ترسیم و مقدار مجهول فاز در قطعه از قسمت منفی محور X خوانده می‌شود. ریاضیات روش، همراه با مثالی در مورد اندازه‌گیری همزمان آلومین، مولیت، کوارتز، و سیلیسیم در یک قطعه سرامیکی شامل مقداری فاز شیشه‌ای بحث خواهد شد.

مقدمه

تحلیل کمی مواد با پراش پرتو ایکس بر این حقیقت استوار است که شدت پرتو پراش یافته از یک فاز بخصوص در مخلوطی از فازها، به غلظت آن فاز در مخلوط بستگی دارد. بنابراین مساحت سطح زیر یکی از قله‌های مربوط به آن فاز را می‌توان بیانگر غلظت آن فاز به حساب آورد. رابطه بین شدت پراش و غلظت فاز معمولاً خطی نیست و به مقدار زیادی تحت تأثیر ضرائب جذب مخلوط پراشنده قرار دارد. الکساندر و کلاگ [۲] رابطه حاکم بر تحلیل کمی مواد پراشنده پرتو ایکس را به صورت زیر نشان دادند:

$$I_i = K_i \frac{x_i/P_i}{\sum_{i=1}^n x_i \cdot \mu_i^*} \quad (1)$$

در اینجا I_i مساحت سطح زیر یکی از قله‌های مشخص و بدون تداخل با قله‌های دیگر از فاز معلوم i در مخلوط پودری همگن و یکنواخت با n فاز است. K_i ثابتی است که به طبیعت فاز i و قله انتخاب شده و خصوصیات هندسی و الکترونیکی دستگاه پرتو ایکس بستگی دارد. X_i جزء جرمی فاز i در نمونه پراش یافته و P_i چگالی آن است و μ_i^* ضریب جذب جرمی فاز i و A ضریب جذب جرمی کل نمونه پراش یافته است، به طوریکه با جمع کردن حاصلضرب جزء جرمی هر فاز مخلوط در ضریب جذب جرمی همان فاز مقدار A به دست می‌آید.

$$A = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \mu_i^* \quad (2)$$

شرایط لازم برای درستی رابطه (۱) این است که ابعاد ذرات پودر مخلوط به اندازه کافی کوچک باشد، و از نظر همگنی و ضخامت مخلوط در روش بازتابی یا عبوری، بیشترین پراش ممکن حاصل شود.

برای تحلیل کمی فاز مورد نظر i در مخلوط، روش استاندارد داخلی ابداع شد

[۳ تا ۶]. در این روش نخست باید منحنیهای همسنجی را ترسیم کرد و سپس با شرایط محدود و مشخص نمونه را آزمایش کرد و از روی منحنیهای همسنجی به تحلیل پرداخت. روش جدید رقیق سازی دوگانه در سال ۱۹۸۸ میلادی (۱۳۶۷ شمسی) ابداع شد [۱]. با این روش می توان تحلیل کمی همه فازهای بلوری یک سیستم چند فازه را بی نیاز به ترسیم منحنیهای همسنجی تعیین کرد. با حداقل دو نمونه آزمایشی می توان عملاً تمام فازهای بلوری سیستم را مورد تجزیه و تحلیل کمی قرار داد.

ملاحظات نظری روش

نمونه ای که در این روش پراش پرتو ایکس انتخاب می شود، مرکب از سه قسمت است: قسمت اول - جرم مشخص W^* از نمونه به صورت پودر که تحلیل آن مورد نظر است. این پودر می تواند از یک قطعه صنعتی یا یک کانی تهیه شده و ترکیبی از فازهای بلوری شناخته، ناشناخته، و شیشه ای باشد. پودر شامل فازهای ۱، ۲، ۳، ... و n و جرمهای به ترتیب $W_1, W_2, W_3, \dots, W_n$ است. به طوریکه:

$$W^* = \sum_{i=1}^n W_i \quad (3)$$

فرض بر این است که فازهای ۱، ۲، ۳، ...، p ($p \leq n$) فازهایی هستند که به تحلیل کمی نیاز دارند. قسمت دوم نمونه که نمونه a خوانده می شود مخلوطی است از فازهای خالص ۱، ۲، ۳، ...، p که جرمهایشان به ترتیب $(m_1)_a, (m_2)_a, (m_3)_a, \dots, (m_p)_a$ است که در مجموع جرم W_a را تشکیل می دهند، بنابراین:

$$W_a = \sum_{i=1}^p (m_i)_a \quad (4)$$

قسمت سوم هر نمونه را مقدار ثابتی نسبت به W^* از فاز استاندارد، W_s ، تشکیل می دهد. استاندارد باید یک ترکیب بلوری با ساختاری متقارن باشد با تعداد معدودی قله فاز که با قله های فازهای دیگر تداخل نکند، و حداقل یک قله فاز برای هر فاز آزاد بماند، و ضمناً

باید مطمئن باشیم که یک چنین ساختاری در نمونه وجود ندارد. در توزین و مخلوط کردن مواد باید دقت کرد تا مخلوط یکنواختی حاصل شود. اگر $(I_1)_a$ مساحت سطح زیر قله فاز انتخابی از فاز ۱ در نمونه آزمایش a و $(I_s)_a$ مساحت سطح زیر قله فاز انتخابی از استاندارد باشند، دو رابطه زیر برقرار است.

$$(I_1)_a = K_1 \left(\frac{w_1 + (m_1)_a}{W^* + W_a + W_s} \right) / \rho_1 A_a \quad (5)$$

$$(I_s)_a = K_s \left(\frac{W_s}{W^* + W_a + W_s} \right) / \rho_s A_a \quad (6)$$

با تقسیم آنها بر یکدیگر عامل جذب A_a حذف می شود. K ضریب ثابتی است که به طبیعت فاز و قله انتخاب شده و مشخصات دستگاه بستگی دارد، و ρ در آن چگالی فاز است.

$$\left(\frac{I_1}{I_s} \right)_a = \frac{K_1 \cdot \rho_s}{K_s \cdot \rho_1} \left(\frac{w_1 + (m_1)_a}{W_s} \right) \quad (7)$$

دومین نمونه آزمایشی پراش پرتو ایکس، نمونه b ، با ثابت نگه داشتن مقادیر W^* ، W_s و تغییر مقادیر فازهای خالص ساخته می شود، به طوریکه جرم W_b مجموع جرمهای فازهای خالص b $(m_i)_b$ است. و ضریب جذب A_b است نه A_a . برای هر I مشابه نمونه a یک رابطه می توان نوشت و از تقسیم آنها بر هم خواهیم داشت:

$$\left(\frac{I_1}{I_s} \right)_b = \frac{K_1 \cdot \rho_s}{K_s \cdot \rho_1} \left(\frac{w_1 + (m_1)_b}{W_s} \right) \quad (8)$$

اگر صورت و مخرج آن را در W^* ضرب کنیم، با اندکی تغییر، می توان نوشت:

$$\frac{I_1}{I_s} = \frac{K_1 \cdot \rho_s}{K_s \cdot \rho_1} \cdot \frac{W^*}{W_s} \cdot \left(\frac{w_1 + m_1}{W^*} \right) \quad (9)$$

با داشتن شیب ثابت M_1 برابر

$$\frac{K_1 \cdot \rho_s}{K_s \cdot \rho_1} \cdot \frac{W^*}{W_s} = \text{constant} = M_1 \quad (10)$$

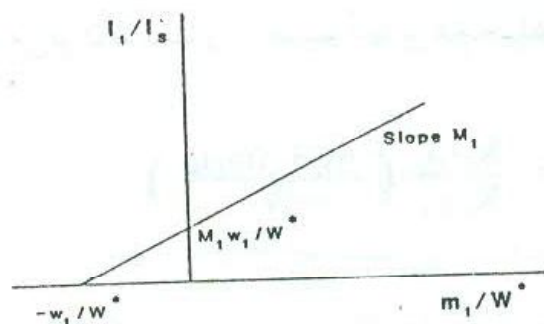
معادله خطی زیر حاصل می شود

$$\frac{I_1}{I_s} = \frac{M_1 w_1}{W^*} + M_1 \frac{m_1}{W^*}$$

با ترسیم مقادیر I_1/I_s نسبت به $\frac{m_1}{W^*}$ خطی حاصل خواهد شد که برخوردگاه آن با منفی محور افقی، یعنی جزء جرمی فاز ۱ در پودر مورد بررسی به دست می آید. به همین صورت خطوط دیگری برای فازهای ۲، ۳، ... p رسم و تحلیل کمی انجام می شود.

آزمایش و برداشت

روش برای اندازه گیری مقادیر فازهای بلوری در یک قطعه سرامیکی شامل آلومین (Al_2O_3) و مولیت ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) کوارتز (SiO_2) و سیلیسیم (Si) همراه با مقداری فاز شیشه ای غیربلوری بکار گرفته شد. تنها سه مخلوط آزمایشی a و b و c با جرمهای نشان



شکل ۱ تحلیل کمی فاز ۱ در پودر مورد نظر که از برخورد خط با منفی محور x حاصل می شود.

جدول ۱ جرم قطعه سرامیکی پودر شده و فازهای خالص و استاندارد بکار رفته برای تهیه سه مخلوط برحسب گرم

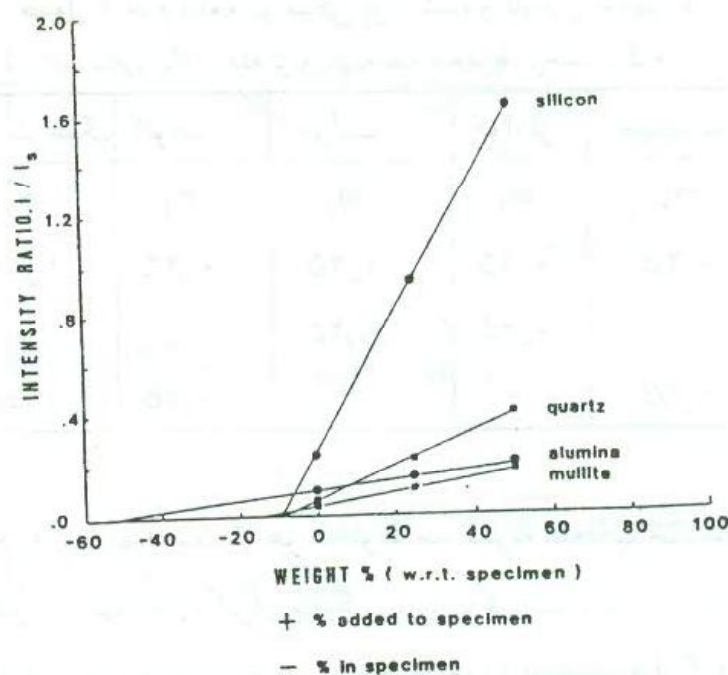
مخلوط	قطعه سرامیک	آلومین	مولیت	کوارتز	سیلیسیم	استاندارد
	W^*	m_1	m_2	m_3	m_4	W_s
a	۱۰۰	۰.۲۵	۰.۲۵	۰.۲۵	۰.۲۵	۰.۴۰
b	۰.۵۰	-	۰.۲۵	۰.۲۵	-	۰.۲۰
c	۰.۵۰	۰.۲۵	-	-	۰.۲۵	۰.۲۰

داده شده در جدول ۱ تهیه شد. از هر مخلوط سه نمونه انتخاب شدند، و با بررسی پراش پرتو ایکس از آنها اندازه گیری میانگین نسبت شدت پرتو فاز به استاندارد هر مخلوط انجام شد و در محاسبات و رسم خطوط مورد استفاده قرار گرفت. استاندارد انتخاب شده کربنات کلسیم ($CaCO_3$) بود.

به این ترتیب برای هر فاز مورد نظر مقادیر $\frac{m_i}{W^*}$ برابر ۰ و ۰.۲۵ و ۰.۵ و نسبت ثابت $\frac{W^*}{W_s} = ۲/۵$ به دست آمد. خلوص فازهای خالص مصرفی اساساً بالای ۹۹٪ و ریزی پودر آنها کوچکتر از ۱۵ میکرون بوده است.

سطح زیر قله فازهای مورد نظر ثبت شده بر کاغذ میلیمتری مثلث بندی و با خط کش میلیمتری محاسبه شد. قله های انتخاب شده برای کوارتز، سیلیسیم، کربنات کلسیم، مولیت و آلومین به ترتیب از صفحات اتمی با d به فاصله ۴۲۶۰، ۳۱۳۸، ۳۰۳۵، ۲۶۹۴، ۲۳۷۹ آنگستروم بوده اند. در شکل ۲ نسبت شدت پرتو (I/I_s) برحسب نسبت جرمی پودر خالص اضافه شده به قطعه سرامیکی (m/W^*) برای هر چهار فاز بلوری رسم شده است.

همانطور که ملاحظه می شود، سه نقطه حاصل از سه مخلوط، کاملاً روی یک خط قرار دارند که درستی و دقت روش را نشان می دهد. از تقاطع خطوط با منفی محور X درصد های جرمی ۵۰٪ آلومین، ۱۳٪ مولیت، ۹۱٪ کوارتز، ۸۹٪ سیلیسیم به دست می آمدند، که ۱۸٪ باقیمانده مربوط به شیشه است.



شکل ۲ نسبت شدت پرتو فاز به استاندارد در مقابل نسبت جرمی پودر خالص به نمونه به صورت درصد.

بحث و نتیجه

تحلیل کمی فازها به روش رقیق سازی دوگانه بدون رسم منحنیهای همسنجی برای موقعیتی که بخواهیم تعداد محدودی نمونه را در اسرع وقت تجزیه و تحلیل کنیم بسیار مفید است، و چنانچه تعداد نمونههای آزمایشی زیاد باشد و در دراز مدت نیز با نمونههای مشابه دیگری مواجه شویم، روش نسبت شیبها (۶) که با رسم منحنیهای دقیق همسنجی همراه است، توصیه می شود، زیرا مصرف پودرهای خالص کمتر خواهد شد. البته این احتمال نیز وجود دارد که پس از شناسایی و تحلیل دقیق فازها در قطعه صنعتی یا سنگ معدنی پودر شده از مجموع اطلاعات موجود و به دست آمده از آزمایش برای رسم منحنیهای همسنجی بتوان استفاده کرد.

مورد استفاده دیگر روش رقیق سازی دوگانه زمانی است که غلظت فاز مورد بررسی پایین و یا فاز از تقارن کمی در ساختار بلورین خود برخوردار باشد، به طوریکه در پراش

پرتو ایکس، قله‌های فاز کوتاه و ضعیفی دیده می‌شوند، و احتمالاً موجب خطا در اندازه‌گیری مساحت سطح زیر قله فاز شود. در این شرایط، دقت خواندن از روی منحنیهای همسنگی مستقیماً به دقت اندازه‌گیری مساحت زیر این قله‌های فاز بستگی دارد، و مخصوصاً اگر زمینه پایین قله‌ها نوسان زیادی داشته باشد، دقت اندازه‌گیری کاهش بیشتری پیدا می‌کند، زیرا باید عملاً مساحت زیر قله را آنچه بالای این نوسانات است، در نظر گرفت. با افزودن فاز خالص به قطعه صنعتی یا سنگ معدنی، این قله‌ها تقویت شده و خطای اندازه‌گیری مساحت کمتر می‌شود و می‌توان خطها را مشابه شکل ۲ با دقت کافی رسم کرد. با استفاده از روش کمترین مربعات، نیز می‌شود دقیق‌ترین خط و مهمترین شیب را از بین نقاط به دست آمده از آزمایش رسم کرد، و سپس تحلیل موردنظر از برون‌یابی چنین خطی حاصل خواهد شد که انتظار می‌رود از درستی و دقت کافی برخوردار باشد.

مراجع

- 1 - Monshi, A., and Messer, P. F. (1989) Double Dilution X-Ray Diffraction Method for Quantitative Phase Analysis of Multiphase systems," *Brit. Ceram. proc.* **42**, Complex Microstructures, 201-212.
- 2 - Alexander, L.E., and Klug, H.P. (1948) "Basic Aspects of X-Ray Absorption in Quantitative Diffraction Analysis of Powder Mixtures", *Anal. Chem.* **20**, 886.
- 3 - Alexander, L.E., and Klug, H.P. (1962) "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, John Wiley and Sons.
- 4 - Cullity, B.D. (1967) Elements of X-Ray Diffraction, Addison Wesley.
- 5 - Azaroff, L.V., and Buerger, M.J (1958) The Powder Method in X-ray Crsytallography, McGraw-Hill.
- ۶- احمد منشی، "تحلیل کمی مواد با پراش سنگی پرتو ایکس - مقایسه روش آشنای استاندارد داخلی با روش جدید نسبت شیب‌ها"، مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، سال اول، شماره یکم، بهار ۱۳۷۲، ص. ۵۵ - ۶۲.