

## تحلیل کمی مواد با پراش سنجی پرتو X مقایسه روش آشنای استاندارد داخلی با روش جدید نسبت شیب‌ها

احمد منشی

دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان

چکیده: روش استاندارد داخلی برای تحلیل کمی مواد با استفاده از پراش پرتو X در سال ۱۳۲۷/۱۹۴۸ توسط لروی آلکساندر و هارولد کلاگک طی مقاله‌ای ارائه شد که اهمیت و کاربرد وسیعی در جهان پیدا کرد، به طوری که عین مقاله در سال ۱۳۶۸ تا ۱۹۸۹ یکبار دیگر به چاپ رسید. در این روش فازی از یک ماده با خلوص معلوم را به نسبتها مختلف با ماده رقیق کننده ای مخلوط می‌کنند و سپس با نسبت ثابتی با یک فاز استاندارد آمیخته و با تعیین نسبت شدت قله های پرتو X از فاز و استاندارد و رسم آنها بر حسب درسد فاز، منحنی همسنجی بدست می‌آید. پس از این مرحله ماده مورد آزمایش با همان نسبت ثابت استاندارد آمیخته می‌شود و پس از اندازه گیری نسبت شدت همان قله‌های پرتو X از فاز و استاندارد، مقدار فاز از روی منحنی همسنجی خوانده می‌شود. روش نسبت شیب‌ها با تغییراتی در ریاضیات و نحوه عمل آن در سال ۱۳۷۰/۱۹۹۱ توسط احمد منشی و پیتروفرانسیس مسر ارائه شد. در این روش دیگر به ماده رقیق کننده و ثابت نگه داشتن نسبت فاز استاندارد در مخلوط، که مشکلات عملی خاص خود را دارد، نیازی نیست. تحلیل با استفاده از شیب راستخطی که با روش کمترین مربعات خطا از مبداء رسم می‌شود صورت می‌گیرد و در مقایسه با قرائت از روی منحنی همسنجی دقت بیشتری خواهد داشت. سهولت و بالا بودن دقت این روش، امکان به کارگیری آن را به جای روش استاندارد در سطح وسیعی از مجامع علمی و پژوهشی مطرح می‌سازد.

### مقدمه

از آغاز قرن بیستم نیاز به یافتن روش مناسبی برای تحلیل کمی مواد با پراش پرتو X احساس می‌شد و با توجه به فعالیت‌های انجام یافته در نیمه اول این قرن سرانجام در سال ۱۳۲۷ تا ۱۹۴۸ لروی آلکساندر و هارولد کلاگک [۱] فرمول بنیادی زیر را که بر مسئله پراش پرتو X اشراف

دارد ارائه دادند.

$$I_{eij} = K_{ei} \frac{X_{ij}}{\mu^*_j} \quad (1)$$

در این فرمول شدت پراشیده از مجموعه صفحات e از فاز i در نمونه پرتو X دیده است، و  $K_{ei}$  ثابتی است که به طبیعت فاز i، چگالی آن، خصوصیات قلّه انتخاب شده e، شکل هندسی و مشخصات دستگاه پرتو X از جمله شدت پرتو اولیه I بستگی دارد.  $X_{ij}$  نسبت وزنی فاز i در نمونه j و  $\mu^*_j$  ضریب جذب جرمی نمونه است. برای حذف عامل ضریب جذب جرمی که اندازه گیری آن مشکل است استاندارد داخلی معرفی شد. استاندارد داخلی فاز S است که در نمونه مورد آزمایش وجود ندارد و به مقدار مشخصی به آن اضافه می شود.

اگر  $X_{sj}$  نسبت وزنی فاز استاندارد در نمونه j باشد

$$I_{hsj} = K_{hs} \frac{X_{sj}}{\mu^*_j} \quad (2)$$

در اینجا شدت پرتو پراشیده از مجموعه صفحات h در فاز S در نمونه است، و  $K_{hs}$  ثابتی است که به قلّه h و طبیعت فاز S و مشخصات دستگاه بستگی دارد. لازم است ذرات پودر به اندازه کافی ریز، کاملاً همگن و عاری از جهت ترجیحی بوده و برای به بیشینه رساندن شدت پرتو در پراش بازتابی و عبوری از ضخامت مناسب برخوردار باشد. با تقسیم رابطه

(1) بر (2) عامل ضریب جذب جرمی حذف می شود.

$$\frac{I_{eij}}{I_{hs}} = \frac{K_{ei}}{K_{hs}} \frac{X_{ij}}{X_{sj}} \quad (3)$$

### روش استاندارد داخلی

در این روش نسبت وزنی فاز i در نمونه اولیه و پیش از آمیخته شدن با استاندارد،  $X_{iA}$  به صورت رابطه زیر بر حسب  $X_{ij}$  و نسبت وزنی استاندارد در مخلوط،  $X_{sj}$ ، نشان داده می شود.

$$X_{iA} = \frac{X_{ij}}{1 - X_{sj}} \quad (4)$$

با نشان دادن از رابطه (4) در رابطه (3) داریم

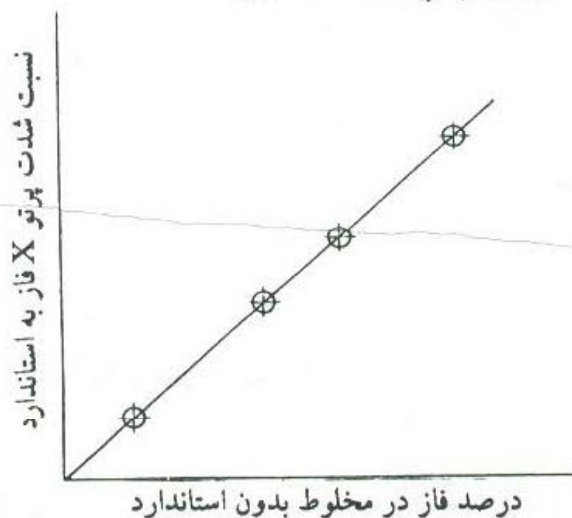
$$\frac{I_{eij}}{I_{hsj}} = \frac{K_{ei}}{K_{hs}} \frac{1 - X_{sj}}{X_{sj}} X_{iA} \quad (5)$$

در روش استاندارد داخلی نسبت فاز استاندارد در مخلوط،  $X_{sj}$ ، در تمام موارد ثابت و بدون تغییر فرض می شود، لذا رابطه (5) به صورت زیر در می آید

$$\frac{I_{eij}}{I_{hsj}} = C \cdot X_{iA} \quad (6)$$

که C عدد ثابتی است. برای رسم منحنی یا خط همسنجی مقادیر مختلف  $X_{iA}$  را با یک ماده رقیق کننده مخلوط می کنند. ماده رقیق کننده باید به گونه ای باشد که ضمن اینکه مخلوط های همگنی را به وجود می آورد قله های مزاحمی روی قله های انتخابی e و h ایجاد نکند. سپس این مخلوط ها را به نسبت ثابتی با فاز استاندارد طوری می آمیزند که  $X_{sj}$  در همه نمونه های j بی تغییر و ثابت باشد. با اندازه گیری نسبت شدت پرتو X و رسم آن نسبت به  $X_{iA}$  راستخط همسنجی بدست می آید که از مبدأ می گذرد. برای تحلیل مسئله باید مقداری از ماده مورد آزمایش را با همان نسبت ثابت با فاز S آمیخت و پس از اندازه گیری نسبت شدت پرتو X، مقدر مجهول عنصر i در ماده مورد آزمایش مستقیماً از روی خط همسنجی مطابق شکل (۱) خوانده می شود.

دقت گزارش شده این روش [۲] نشان می دهد که در تحلیل نوزده مخلوط آزمایشی شامل ۳۴ الی ۷۸٫۶ درصد کوارتز، میانگین درصد خطا در اندازه گیری ۷ درصد مقدار موجود است و در چهار نمونه دیگر شامل ۵۹٫۰ الی ۲۱ درصد کوارتز این میانگین خطا به ۱۶ درصد مقدار موجود افزایش می یابد. این روش در سالهای گذشته بارها در مراجع مختلف [۴،۳،۲] مورد بررسی قرار گرفت و نظر به اهمیت کاربرد وسیع آن عین مقاله اولیه بار دیگر در سال ۱۳۶۸/۱۹۸۹ تجدید چاپ شده است [۵].



شکل ۱ چگونگی رسم خط همسنجی و خواندن مقدار مجهول در روش استاندارد داخلی



## روش نسبت شیب‌ها

این روش در سال ۱۳۷۰/۱۹۹۱ توسط احمد منشی و پیتر فرانسس مسر [۶] ارائه شد. با توجه به معادله بنیادی (۳) روند نظری این روش به این صورت عرضه می‌شود که اگر وزن کل نمونه‌ای که زیر تابش X قرار دارد  $W_{ij}$ ، وزن فاز  $i$  در نمونه  $W_{ij}$ ، و وزن فاز استاندارد در نمونه  $W_{sj}$  باشد آنگاه داریم

$$X_{ij} = \frac{W_{ij}}{W_{tj}} \quad (۷ - الف)$$

$$X_{sj} = \frac{W_{sj}}{W_{tj}} \quad (۷ - ب)$$

با نشان دادن این روابط در معادله (۳) خواهیم داشت

$$\frac{I_{eij}}{I_{hsj}} = \frac{K_{ei} W_{ij}}{K_{hs} W_{sj}} \quad (۸)$$

نکته کلیدی در روش نسبت شیب‌ها اینست که بجای وزن فاز  $i$  در نمونه،  $W_{ij}$ ، حاصلضرب وزن مخلوط مورد تحلیل،  $W_{Aj}$ ، در درصد وزنی فاز  $i$  در این مخلوط،  $X_{iA}$ ، را قرار می‌دهیم

$$W_{ij} = W_{Aj} \cdot X_{iA} \quad (۹)$$

با توجه به اینکه  $X_{iA}$  مقدار ثابتی است می‌توان معادله راستخطی را به دست آورد که بدون نیاز به ثابت نگه داشتن  $X_{sj}$  از مبدأ مختصات نیز بگذرد.

$$\frac{I_{eij}}{I_{hsj}} = \left( \frac{K_{ei}}{K_{hs}} X_{iA} \right) \frac{W_{Aj}}{W_{sj}} \quad (۱۰)$$

در این صورت اگر نسبت شدت پرتو X از قله  $e$  فاز  $i$  در نمونه  $i$  را به قله  $h$  فاز  $s$  در همان نمونه بدست آورده و در مقابل نسبت وزن مخلوط مورد تحلیل به وزن استاندارد در آن نمونه ترسیم نمائیم مقدار درون پراتنز در معادله (۱۰) شیب این خط خواهد بود که مقدار مجهول  $X_{iA}$  را در خود دارد.

اکنون برای یافتن مجهول  $X_{iA}$  لازم است همین کار را با نمونه‌ای که مقدار فاز  $i$  آن

مشخص است و آنرا  $X_{iR}$  می‌نامیم، انجام دهیم.

$$\frac{I_{eij}}{I_{hsj}} = \left( \frac{K_{ei}}{K_{hs}} X_{iR} \right) \frac{W_{Rj}}{W_{sj}} \quad (۱۱)$$

که در آن  $W_{Rj}$  مقادیر مختلفی از مخلوط شناخته شده است که با مقادیر دلخواه استاندارد،  $W_{sj}$  آمیخته شده است و در ترسیم راستخط مرجع مورد آزمایش قرار می‌گیرد.

شده می تواند یا به صورت آمیخته ای از فازهای خالص باشد، نظیر آنچه در روش رقیق سازی مضاعف [۷] مورد استفاده قرار می گیرد، یا تنها یک فاز خالص  $i$  باشد که در آن صورت  $X_{iR} = 1$  خواهد بود و یا پودر حاصل از کلوخه ای با مقدار شناخته شده فاز  $i$  برابر  $X_{iR}$  باشد. شکل (۲) ترسیم دو خط مرجع و تحلیل را با دو شیب مختلف نشان می دهد. مجهول  $X_{iA}$  از طریق حاصلضرب  $X_{iR}$  در نسبت شیب های دو خط تحلیل و مرجع حاصل خواهد شد.

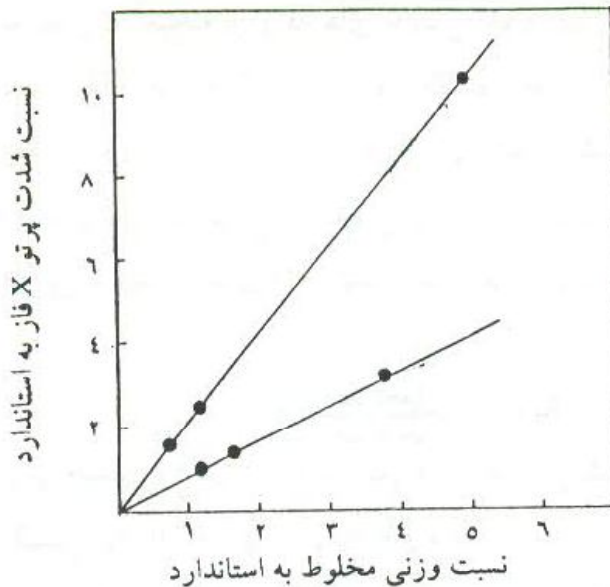
$$X_{iA} = \left( \frac{\text{شیب خط تحلیل}}{\text{شیب خط مرجع}} \right) \cdot X_{iR} \quad (12)$$

برای ارزیابی صحت و دقت این روش نمونه ای مصنوعی شامل ۴۵% کوارتز ( $\text{SiO}_2$ ) و ۴۰% کربنات کلسیم ( $\text{CaCO}_3$ ) و ۱۵%  $\text{CaF}_2$  تهیه و به مدت ۲۰ دقیقه در آسیاب آگاتی ریز و مخلوط گردید.  $\text{LiF}$  به عنوان فاز استاندارد انتخاب شد و فازهای خالص در مخلوط بالا برای ترسیم خطوط مرجع بکار رفت. یک دستگاه پرتو  $X$  قدیمی فیلیپس به کار گرفته شد که قله ها را روی پراش نگاشت رسم می کرد و شدت پرتو  $X$  با اندازه گیری هندسی مساحت زیر قله حاصل می شد و امکان بکارگیری قوی ترین قله های کوارتز و کربنات کلسیم در کنار قله های با اندازه مناسب  $\text{CaF}_2$  و  $\text{LiF}$  وجود نداشت. نتیجه آن تحلیل ۴۵٫۴% کوارتز و ۳۸٫۱%  $\text{CaCO}_3$  و ۱۴٫۸%  $\text{CaF}_2$  بوده است. یعنی خطای آزمایش به ترتیب ۰٫۹، ۷٫۵ و ۱٫۳ درصد مقدار موجود بود که از خطای گزارش شده در روش استاندارد داخلی کمتر است. حال آنکه با انتخاب دستگاه پرتو  $X$  مجهز به کامپیوتر و محاسبه شدت قوی ترین قله پرتو  $X$  از کربنات کلسیم با کامپیوتر، این فاز به مقدار ۳۹٫۷% در مقایسه با مقدار از پیش تعیین شده ۴۰% شناسایی شد، یعنی خطایی کمتر از ۱% نسبت به مقدار موجود.

### برتریهای اساسی روش نسبت شیب ها در مقایسه با روش استاندارد داخلی

۱- برای ترسیم خط همسنجی در روش استاندارد داخلی به ماده ای رقیق کننده نیاز است که باید نسبت وزنی آن به ماده با خلوص معلوم  $i$  و استاندارد داخلی مشخص باشد. برای این منظور باید ابتدا ماده مناسبی را یافت که با قله های  $e$  و  $h$  تداخل نکند. گاهی از پودر شیشه استفاده می شود که موجب ازدیاد نوفه زمینه می شود و خطای بیشتری در اندازه گیری مساحت





شکل ۲ ترسیم خط مرجع و تحلیل در روش نسبت شیبها

واقعی قله‌ها یا اندازه گیری شدت پرتو به وجود می‌آورد و نیاز به دقت زیادی در توزین دارد که در این باره در بند دوم بحث می‌شود. مسئله سوم نحوه مخلوط کردن درست نمونه است تا مقیاس یکنواختی تا محدوده ۰٫۱ گرم یا کمتر که عملاً زیر تابش پرتو X قرار می‌گیرد رعایت شود. در روش نسبت شیبها برای ترسیم خط مرجع اساساً نیازی به بکارگیری ماده رقیق‌کننده نیست.

۲- در بکارگیری روش استاندارد داخلی باید نسبت استاندارد به نمونه همواره ثابت باشد. یک نمونه زیر تابش پرتو X معمولاً در حوالی ۰٫۱ گرم وزن دارد و از مخلوطی در حد ۱ گرم چند نمونه قابل تهیه است. چنانچه وزن مخلوط اولیه و استاندارد خیلی بیشتر از یک گرم باشد تهیه مخلوط کاملاً یکنواخت مشکل می‌شود و ممکن است در ۰٫۱ گرم تراکم استاندارد بسیار کم باشد، و در ۰٫۱ گرم دیگر تراکم آن بیشتر باشد. بهتر است مخلوط زیر ۱ گرم باشد و پس از تهیه، قسمت عمده‌ای از آن را چند بار زیر تابش پرتو X قرار داده، و میانگین بگیریم. در هر حال توزین در کارهای کمی با پراش سنجی پرتو X نیاز به ترازوهای بسیار دقیق دارد که تا ۴ الی ۵ رقم اعشار در یک گرم حساس باشد. در این شرایط واضح است که ثابت نگه داشتن نسبت استاندارد در مخلوط عملاً چقدر مشکل است و چشمه‌ای است برای خطا.

خطا در توزین استاندارد به اندازه ۰.۰۰۰۱ گرم میلیونها یاخته اضافی برای مشارکت در پراش به سیستم می افزاید. در روش نسبت شیبها اساساً نیازی به ثابت نگه داشتن نسبت استاندارد نیست و توزین دقیق مقادیر مخلوط اولیه و استاندارد، به هر اندازه دلخواه، کافی است.

۳- در روش استاندارد داخلی تنها راه افزایش دقت، افزایش تعداد نمونه‌ها و میانگین‌گیری قرائتها از روی خط همسنجی است و پژوهشگر کترلی روی صحت نتیجه تحلیل ندارد. در تحلیل از طریق روش نسبت شیبها سه وسیله با اهمیت برای کنترل نتایج در اختیار پژوهشگر است. اول اینکه او می‌تواند نمونه‌هایی با نسبت‌های مختلف نمونه مجهول و استاندارد بسازد که مشکلات توزین و مخلوط کردن فقط به یک نسبت ختم نشود، در اینحال ترسیم نتایج نسبت شدت پرتو X به نسبت وزنها باید تشکیل یک خط بدهد، ثانیاً این خط باید از مبدأ بگذرد، و ثالثاً روش آماری کمترین مربعات خطا برای اندازه‌گیری بهترین شیب خط بکار می‌رود. با توجه به مسائل آماری

$$\text{بهترین شیب} = \frac{\sum_{j=1}^n (\text{نسبت وزنها}) (\text{نسبت شدت پرتو})}{\sum_{j=1}^n (\text{نسبت وزنها})^2}$$

به این دلایل تحلیل با روش شیبها منجر به نتیجه دقیق‌تری خواهد شد.

۴- تنظیم نسبت ثابت استاندارد کارآیی روش استاندارد داخلی در نمونه‌های غیر قابل پودر شدن نظیر نمونه‌های فلزی در متالورژی را محدود و در بسیاری از موارد غیر ممکن کرده بود. روش نسبت شیبها با از بین بردن نیاز به محدودیت در نسبت، راه را برای استفاده در متالورژی هموار کرده است. اندازه‌گیری یکی از فازهای درون فلز با به کارگیری روشهایی مانند متالوگرافی، ریزگمانه، تحلیل تصویری، و غیره و انتخاب آن به عنوان استاندارد و سپس تهیه نمونه‌های مرجع، راهگشای استفاده در متالورژی خواهد بود. رویهمرفته افزایش همزمان سهولت و دقت دورنمایی مناسبی برای استفاده از این روش جدید در مجامع علمی تحقیقاتی دنیا نوید می‌دهد.

## مراجع

- 1- Alexander L E and Klug H P ,1948, "Basic Aspects of X-Ray Absorption in Quantitative Diffraction Analysis of powder Mixtures" *Analytical Chemistry*, **20**, 886.
- 2- Alexander L E and Klug H P Klug, 1962, *X-Ray Diffraction Procedures for polycrystalline and Amorphous Materials* John Wiley and Sons Pub.
- 3- Cullity B D ,1967 *Elements of X-Ray Diffraction* Addison wesley pub.
- 4- Azaroff L V and Buerger M J ,1958 *The powder Method in X-ray Crystallography* McGraw-Hill pub.
- 5- Alexander L E and Klug H P, 1989, Basic Aspects of X-Ray Absorption in Quantitative Diffraction Analysis of powder Mixtures", *powder Diffraction*, **4**, 66.
- 6- Monshi A and Messer P F, 1991, Ratio of slopes Method for Quantitative X-Ray Diffraction Analysis" *Journal of Materials Science*, **26**, 3623.
- 7- Monshi A and Messer P F, 1989, Double Dilution X-Ray Diffraction Method for Quantitative phase Analysis of Multiphase systems" proceedings of British ceramic Society no. 42, *Complex Microstructures*, 201.