

تحلیل کمی مواد با پراش سنجی پرتو X مقایسه روش آشنای استاندارد داخلی با روش جدید نسبت شیب ها

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 می کنند 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 می آید. پس از این مرحله ماده مورد آزمایش با همان نسبت ثابت استاندارد آمیخته می شود و پس از اندازه گیری نسبت شدت همان قله های پرتو X از فاز و استاندارد، مقدار فاز از روی منحنی همسنجی خوانده می شود. روش نسبت شیب ها 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 مبدا رسم می شود صورت می گیرد 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 می سازد.

مقدمه

از آغاز قرن بیستم نیاز به یافتن روش مناسبی برای تحلیل کمی مواد با پراش پرتو X احساس می شد و با توجه به فعالیت های 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 اشراق

دارد ارائه دادند.

$$I_{eij} = K_{ei} \frac{X_{ij}}{\mu_j^*} \quad (۱)$$

در این فرمول I_{eij} شدت پراشیده از مجموعه صفحات e از فاز i در نمونه پرتو X دیده‌زا 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_0 بستگی دارد. X_{ij} نسبت وزنی فاز i در نمونه j و μ_j^* ضریب جذب جرمی نمونه j است. برای حذف عامل ضریب جذب جرمی که اندازه‌گیری 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 می‌شود. اگر X_{sj} نسبت وزنی فاز استاندارد در نمونه j باشد

$$I_{hsj} = K_{hs} \frac{X_{sj}}{\mu_j^*} \quad (۲)$$

در اینجا I_{hsj} شدت پرتو پراشیده از مجموعه صفحات h در فاز S در نمونه j 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 (۲) بر (۱) عامل ضریب جذب جرمی حذف می‌شود.

$$\frac{I_{eij}}{I_{hs}} = \frac{K_{ei}}{K_{hsj}} \frac{X_{ij}}{X_{sj}} \quad (۳)$$

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 می‌شود.

$$X_{iA} = \frac{X_{ij}}{1 - X_{sj}} \quad (۴)$$

با نشان دادن از رابطه (۴) در رابطه (۳) داریم

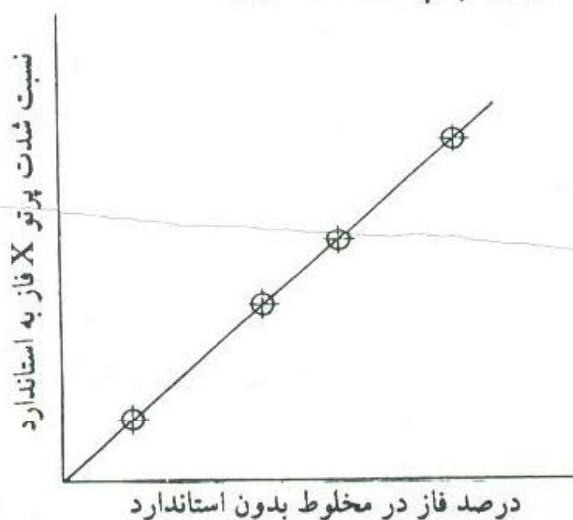
$$\frac{I_{eij}}{I_{hsj}} = \frac{K_{ei}}{K_{hs}} \frac{1 - X_{sj}}{X_{sj}} X_{iA} \quad (۵)$$

در روش استاندارد داخلی نسبت فاز استاندارد در مخلوط، X_{sj} ، در تمام موارد ثابت و بدون تغییر فرض می‌شود، لذا رابطه (۵) به صورت زیر در می‌آید

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

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 ، مقدار 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 درصد کوارتز، میانگین درصد خطا در اندازه گیری ۷ درصد مقدار موجود است و در چهار نمونه دیگر شامل ۵۹ 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 پیترفرانسیس 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_{tj} ، وزن فاز i در نمونه W_{ij} ، و وزن فاز استاندارد در نمونه W_{sj} باشد آنگاه داریم

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

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

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 ی 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.

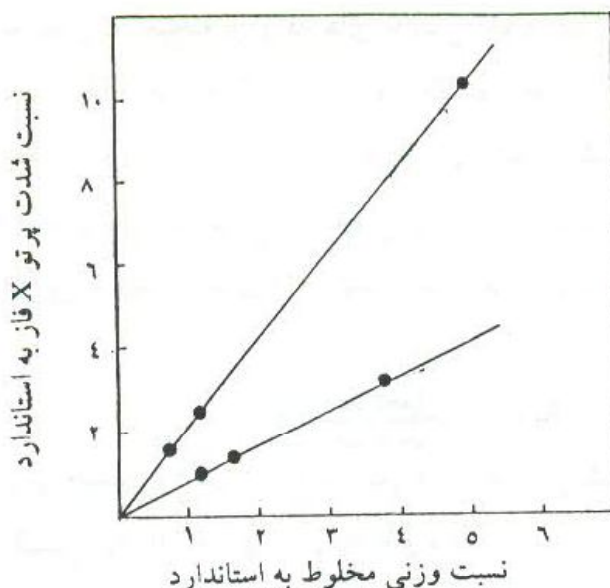
شده می‌تواند یا به صورت آمیخته‌ای از فازهای خالص باشد، نظیر آنچه در روش رقیق‌سازی مضاعف [۷] مورد استفاده قرار می‌گیرد، یا تنها یک فاز خالص i باشد که در آن صورت $X_{iR} = 1$ خواهد بود و یا پودر حاصل از کلوخه‌ای با مقدار شناخته شده فاز i برابر X_{iR} باشد. شکل (۲) ترسیم دو خط مرجع و تحلیل را با دو شیب مختلف نشان می‌دهد. مجهول X_{iA} از طریق حاصلضرب X_{iR} در نسبت شیب‌های دو خط تحلیل و مرجع حاصل خواهد شد.

$$X_{iA} = \left(\frac{\text{شیب خط تحلیل}}{\text{شیب خط مرجع}} \right) \cdot X_{iR} \quad (۱۲)$$

برای ارزیابی صحت و دقت این روش نمونه‌ای مصنوعی شامل ۴۵٪ کوارتز (SiO_2) و ۴۰٪ کربنات کلسیم (CaCO_3) و ۱۵٪ CaF_2 تهیه و به مدت ۲۰ دقیقه در آسیاب آگاتی ریز و مخلوط گردید. 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 قله‌ها را روی پراش نگاشت رسم می‌کرد و شدت پرتو X با اندازه‌گیری هندسی مساحت زیر قله حاصل می‌شد و امکان بکارگیری قوی‌ترین قله‌های کوارتز و کربنات کلسیم در کنار قله‌های با اندازه مناسب CaF_2 و LiF وجود نداشت. نتیجه آن تحلیل ۴۵٫۴٪ کوارتز و ۳۸٫۱٪ CaCO_3 و ۱۴٫۸٪ CaF_2 بوده است. یعنی خطای آزمایش به ترتیب ۹٫۰، ۷۵٫۴ 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 قوی‌ترین 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 شیب‌ها در مقایسه با روش استاندارد داخلی

۱- برای ترسیم خط همسنجی در روش استاندارد داخلی به ماده‌ای رقیق‌کننده 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 قله‌های e و h تداخل نکند. گاهی از پودر شیشه استفاده می‌شود که موجب ازدیاد نوفه زمینه می‌شود و خطای بیشتری در اندازه‌گیری مساحت



شکل ۲ ترسیم خط مرجع و تحلیل در روش نسبت شیبها

واقعی قله‌ها یا اندازه‌گیری 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 ۰.۰۰۱ 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 نمونه ها و میانگین گیری 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 می تواند نمونه هایی با نسبت های 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 اندازه گیری بهترین شیب خط بکار می رود. با توجه به مسائل آماری

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

به این دلائل تحلیل با روش شیبها منجر به نتیجه دقیق تری خواهد شد.

۴- تنظیم نسبت ثابت استاندارد کارآیی روش استاندارد داخلی در نمونه های غیر قابل پودر شدن نظیر نمونه های 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. اندازه گیری 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 نمونه های 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 می دهد.

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.