

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان  
مهندسی متالورژی و مواد

[www.Iran-mavad.com](http://www.Iran-mavad.com)





## کاربردهای اسپکترومتر ترکیبی XRF-XRD

### Applications of integrated XRF-XRD spectrometer in the lime industry

کنترل کیفی

ترجمه: گروه تحقیق

#### خلاصه:

نوعی از اسپکترومتر X-RAY که ترکیبی است از X-RAY برای آنالیز اکسید یا عناصر و دیفراکتومتری X-RAY بمنظور آنالیز فازی یا مینرالی برای ارزیابی آهک طراحی شده است. در این مقاله کاربردهای گوناگونی از این دستگاه که قابلیت بکارگیری هر دو تکنیک را بطور همزمان دارا می‌باشد، شرح داده شده است. از طریق این دستگاه آنالیز کاملی برای آهک امکان‌پذیر می‌باشد. نتایج آنالیز کمی X-RAY برای عناصر با درصد کم در سنگ آهک و نتایج XRD برای ترکیبات آهک مختلف در اینجا پرداخته شده است. همچنین کاربرد نرم‌افزارهای Standard-Less و Semi-Quantitative با استفاده از یک نمونه استاندارد سنگ آهک تشریح گردیده است.

#### ۱- مقدمه

حرارتی (Loss On Ignition) می‌تواند تعیین شود. آهک موجود در آهک تجارتي از طریق روش اندازه‌گیری قابلیت رسانایی مشخص می‌گردد. با وجودیکه بعضی از این روشها در تعیین متغیرها و روابط مطلوب بسیار مفید می‌باشند، غالباً نیاز به زمان طولانی داشته و در برخی موارد همراهی آنها با فرآیندهای کنترل معمول دشوار می‌باشد. فلورسانس اشعه X پراکنده ساز طول موج (WDXRF) روشی برای تعیین درصد اکسیدهای عناصر محسوب می‌گردد. آنالیزهای سریع از مواد خام مثل سنگ آهک، خاک، آهن، سنگ معدن، بوکسیت و گچ از طریق اسپکترومتر XRF همزمان سنج با ۸ تا ۱۰ کانال ثابت برای اندازه‌گیری انجام می‌شود. اکسیدهای فرعی و اصلی مثل:  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $SO_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$  و غیره در مدت کمتر از ۴۰ ثانیه برای هر نمونه معمول ارزیابی می‌شوند. برای

سنگ آهک و مینرالهای همراه آن از مهمترین موادی هستند که در صنایع ساختمانی و سیمان بکار می‌رود. آهک ( $CaO$ ) و آهک هیدراته  $Ca(OH)_2$  در ساخت آجر سیلیکات کلسیم و همچنین برای تصفیه گازهای خروجی نیروگاههای برق که سوخت آنها زغال سنگ است، بکار می‌رود. بنابراین آنالیز و تعیین مشخصات این مواد برای حداکثر بهره‌وری و کنترل مناسب فرآیند اهمیت دارد.

درجه خلوص سنگ آهک، کیفیت آهک و ویژگیها و مشخصات پخت آن از طریق روش شیمیایی و میکروسکوپی می‌تواند مورد بررسی قرار گیرد. برای مثال آهک موجود در سنگ آهک از طریق روش پرت

<sup>1</sup>.ZKG/ 9/ 1996

آنالیز عناصر غیرمعمول و یا نمونه‌های متفرقه نیاز به یک سری نرم‌افزار Standard-Less یا Semi-Quantitative می‌باشد.

اسپکترومتر XRF غیر همزمان سنج با بکارگیری گانیومتر قابلیت تجزیه عناصر از B تا U را ممکن می‌سازد، بنابراین نیازی به دستگاه XRF دیگری نمی‌باشد. اسپکترومتر ARL 8600S بصورتی طراحی شده است که با چند کانال (منوکروماتور) و یک گانیومتر قادر است بصورت سیستم همزمان سنج و هم غیرهمزمان سنج قابل انعطاف و سریع عمل کند. علاوه بر ایجاد کاربردهای ویژه گانیومتر همچنین می‌تواند یک سیستم پشتیبانی کامل و ثابت و غیرقابل انعطاف برای کانالهای ثابت ایجاد کند.

از آنجائیکه اسپکترومتری XRF اطلاعات مینرالوژیکی نمونه را مشخص نمی‌کند، بطور مثال XRF تنها کل غلظت کلسیم Ca موجود در نمونه را معین می‌نماید، در حالیکه این عنصر می‌تواند بصورت CaO یا  $CaCO_3$  یا  $Ca(OH)_2$  یا  $CaMg(CO)_3$  باشد، از طریق تکنیک XRD یا شیمیتر تفاوت انواع مینرالهای موجود در یک نمونه مورد مطالعه می‌تواند مشخص شود.

استفاده از دیفراکتومتری XRD بمنظور آنالیز کمی فازهای مینرالی در صنایع سیمان و آهک خیلی محدود بوده است. عمومی‌ترین استفاده از XRD برای آنالیز کمی در جهت تعیین آهک آزاد (CaO) در کلینکر سیمان می‌باشد. به همین دلیل استفاده از یک دستگاه XRD مجزا به دلیل سرمایه‌گذاری زیاد و مسائل نگهداری آن، کمتر مرسوم می‌باشد.

از طرف دیگر اگر تکنیک XRD با اسپکترومتر XRF ادغام شود، آنالیز XRF قابل انعطاف و اسپکتروم XRD بوسیله ابزار و وسایلی که برای فرآیند و کنترل کیفی قابلیت دارد، اختصاص داده می‌شود. که این در حقیقت به دو یا سه دستگاه X-RAY مجزا احتیاج دارد که تماماً در یک دستگاه جمع شده است. در ادامه کاربردهای چنین دستگاهی را شرح داده می‌شود.

## ۲- شرح دستگاه

براساس مطالب گفته شده درمدل ARL 8600 دستگاه XRL با سیستم XRD تلفیق شده معرفی شده است. این اسپکترومتر به ۱۱ کانال (منوکروماتور) و یک گانیومتر و یک سیستم XRD مجهز شده است. سیستم XRD بدون اینکه با مشخصات دستگاه XRF مطابقت داشته باشد با آن ادغام شده است. مهمترین مشخصات سیستم XRD به این شرح می‌باشد:

۱) حساسیت بالا به زوج پراکندهای نوری نزدیک به هم.

۲) ضریب اطمینان اندازه‌گیری بالای آن بخاطر تکنولوژی رمزی نوری.

۳) محیط خلاء.

علاوه بر نوآوری‌هایی که در تلفیق XRD صورت گرفته است، دستگاه XRF بطور مداوم در حال تحول است. برای مثال، لامپ X-RAY با درجه ۷۵ میکرونی از جنس بریلیم Be که حساسیت بالا به عناصر سبک (سبکتر از پتاسیم) را بالا می‌برد، تعبیه شده است. همچنین کریستالهای چند لایه‌ای ویژه برای عناصر خیلی سبک در نظر گرفته شده است که برای مثال آنالیز کربن را کاملاً عملی می‌سازد.

علاوه بر پیشرفتهای سخت‌افزاری، مهمترین تحولی که در دستگاه XRF WD صورت گرفته است برنامه‌های Standardless و Semi-quantitative می‌باشد که ARL-Semi-quant (ASq) و Uniquant یک سری برنامه‌های انتخابی می‌باشند که برای نمونه‌های غیرمعمول و خاص که استاندارد مناسبی برای آن وجود ندارد، کاربرد دارند. در هر دوی این برنامه‌ها از گانیومتر ARL استفاده می‌شود. در حالیکه برنامه ASQ بر پایه اسکن دنبال شده توسط Spectral Processing می‌باشد، برنامه Uniquant موقعیتهای خطوط مشخص اندازه‌گیری شده توسط شدتهای XRF را پردازش می‌کند.

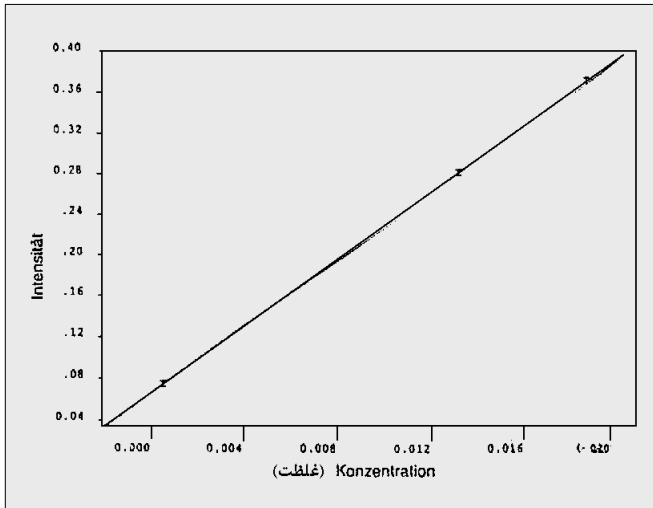
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- فلورانس X-Ray

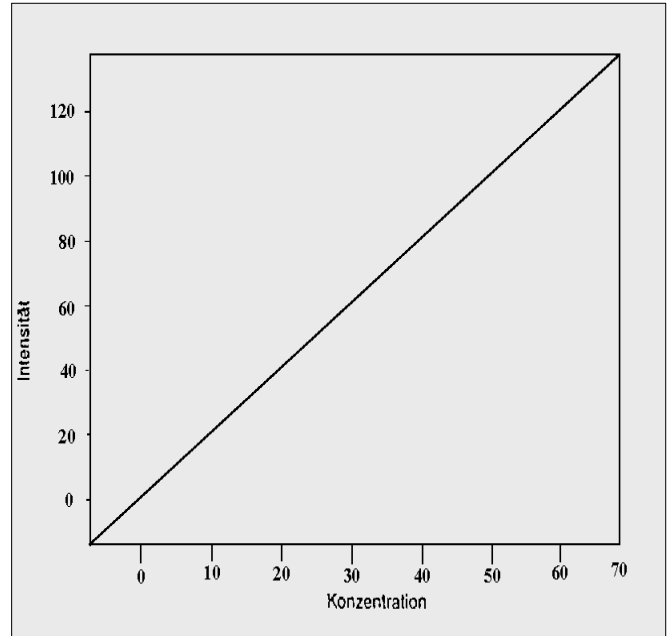
همانطور که قبلاً توضیح داده شد، فلورانس X-Ray قادر است کل اکسیدهای موجود در یک نمونه را صرف‌نظر از خصوصیات مینرالوژیکی آنها تعیین کند. به هر حال، زمانی که قرص پرس شده آنالیز می‌شود، شدت فلورانس X-Ray نفوذ کرده به قرص نمونه، به اندازه ذرات و خصوصیات مینرالوژیکی بستگی دارد. تکنیک فیوژن قطره‌ای در ارتباط با غلظتهای بالایی از عناصر اصلی و فرعی نتایج آنالیز دقیق‌تری از خود نشان می‌دهد، ولی از آنجا که در این تکنیک نمونه تا جایی رقیق می‌شود که قابلیت روان شدن داشته باشد، امکان آنالیز عناصر ناچیزتر مشکل می‌باشد. به این دلیل آنالیز از طریق قرص پرس شده و فشرده برای این مقصود ترجیح داده می‌شود.

### ۳-۲- آنالیز کمی اکسیدهای عناصر اصلی

در مثالی از آنالیز کمی که با استفاده از روش فیوژن قطره‌ای انجام شده است، در شکل ۱ منحنی کالیبراسیون برای اکسید کلسیم  $CaO_{total}$  بالای محدوده غلظت حدود ۲٪ تا ۶۳٪ نشان داده شده است. مطابق این اطلاعات انحراف ۱۷٪ از حد استاندارد به آسانی مشاهده می‌شود.



شکل ۲: منحنی کالیبراسیون برای عنصر تیتانیوم در نمونه‌های سنگ آهک با روش قرص پرس شده



شکل ۱: منحنی کالیبراسیون برای کل کلسیم در نمونه‌های سنگ آهک، با روش فیوزن قطره‌ای

### ۳-۱-۳- آنالیز Standard-Less و Semi-quantitative

زمانیکه آنالیز یک نمونه مجهول و ناشناخته مد نظر است، برنامه‌های ASQ و Uniquant کمک زیادی در شناساندن این نمونه و تعیین عناصر ناچیز و اصلی و فرعی آن خواهد کرد. برای این برنامه‌ها منحنی کالیبراسیون یا استاندارد لازم نیست.

کل آنالیز که فقط ۱۰ تا ۱۵ دقیقه زمان می‌برد، تمامی عناصر از F تا U را مشخص می‌کند. نتایج بدست آمده بوسیله غلظتهای عناصر شناخته شده‌ای که آنالیز نشده است و بعنوان شاهد بکار می‌رود، تصحیح خواهد شد. برای مثال، زمانیکه یک نمونه سنگ آهک آنالیز می‌شود، پرت حرارتی می‌تواند بطور جداگانه تعیین شود و بعنوان غلظت شناخته شده و شاهد بکار رود.

جدول ۲ مثالی از آنالیز Uniquant از یک نمونه سنگ آهک که از طریق قرص پرس شده اندازه‌گیری شده است را نشان می‌دهد. زمانیکه نتایج بدست آمده با مقادیر شاهد مقایسه می‌شود، رضایت بخش می‌باشد.

### ۳-۲- دیفراکتومتری X-Ray

همانطور که در مقدمه توضیح داده شد، دیفراکتومتری X-Ray قابلیت شناسایی و تشخیص فازهای مینرالی در یک نمونه پلی کریستالی مثل سنگ آهک  $\text{CaCO}_3$ ، آهک  $\text{CaO}$  و هیدروکسید کلسیم  $\text{Ca(OH)}_2$  را دارا می‌باشد. همینطور توانایی شناسایی مینرالهای دیگر مثل دولومیت، کوارتز یا فلوریت که عموماً در موارد مشابه آهک مشاهده می‌شود را دارا می‌باشد. تلفیق آنالیز XRD با XRF می‌تواند آنالیز جامع و کاملی از نمونه مواد آهکی ارائه دهد.

### ۳-۱-۲- آنالیز کمی اکسیدهای عناصر ناچیز در سنگ آهک

با استفاده از روش اسپکترومتری XRF غیر همزمان سنج برای تعدادی از نمونه‌های سنگ آهک بمنظور تعیین عناصر ناچیز آن، آنالیز کمی صورت گرفت. نمونه‌ها به شکل قرصهای فشرده شده آنالیز شدند. بعنوان مثال، شکل ۲ نشان‌دهنده منحنی کالیبراسیون برای عنصر تیتانیوم می‌باشد.

جدول ۱ محدوده مورد بررسی بر حسب ppm و محدوده خطای استاندارد برای عناصر ناچیز بر حسب همین واحد را گزارش می‌دهد. برای بیشتر عناصر محدوده مزبور زیر ۵ ppm بدست آمده است.

جدول ۱: محدوده مشخص شده بر حسب ppm و خطای استاندارد در ارزیابی

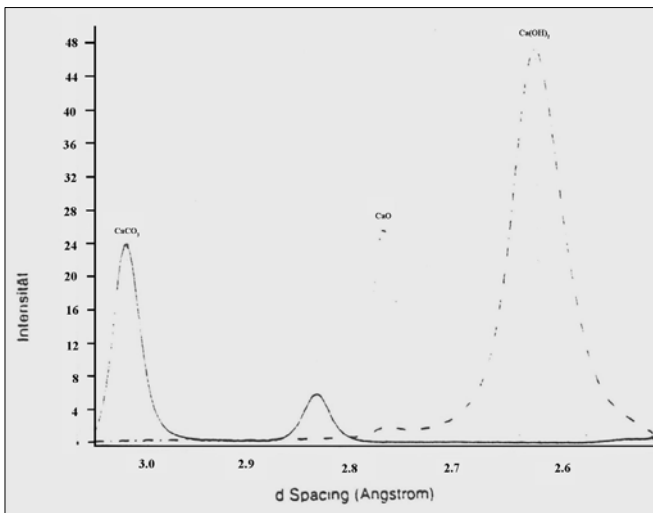
برای عناصر ناچیز در سنگ آهک

Element	L.o.D(ppm)	SEE
Ti	۱,۵	۰,۰۰۰۱۲
Sr	۰,۶	۰,۰۰۱۲۰
Si	۴,۸	۰,۰۵۳۱۸
Fe	۱,۸	۰,۰۰۳۷۹
Al	۱,۹	۰,۰۰۳۰۹
Na	۱۱,۶	۰,۰۰۷۰۹
Mn	۱,۱	۰,۰۰۱۲۹
Mg	۱۰,۰	۰,۰۵۸۴۶
K	۰,۳	۰,۰۰۷۱۷
P	۱,۱	۰,۰۰۰۱۷

جدول ۲: مقایسه نتایج UniQuant با مقادیر شاهد برای یک استاندارد

سنگ آهک

Oxide	UniQuant %	Certified %
MgO	۰,۷۸	۰,۷۰
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۰,۴۰	۰,۲۴
SiO <sub>2</sub>	۱,۹۰	۱,۹۸
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	۰,۱۰۱	۰,۰۰۸
S	۰,۰۷۶	NA
Cl	۰,۰۰۴	NA
K <sub>2</sub> O	۰,۱۰	۰,۱۰
CaO	۵۳,۶۱	۵۳,۸
TiO <sub>2</sub>	۰,۰۱۶	۰,۰۱۳
MnO	۰,۰۱۴	۰,۰۱۲
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۰,۱۳	۰,۱۳
SrO	۰,۰۳۹۳	۰,۰۴

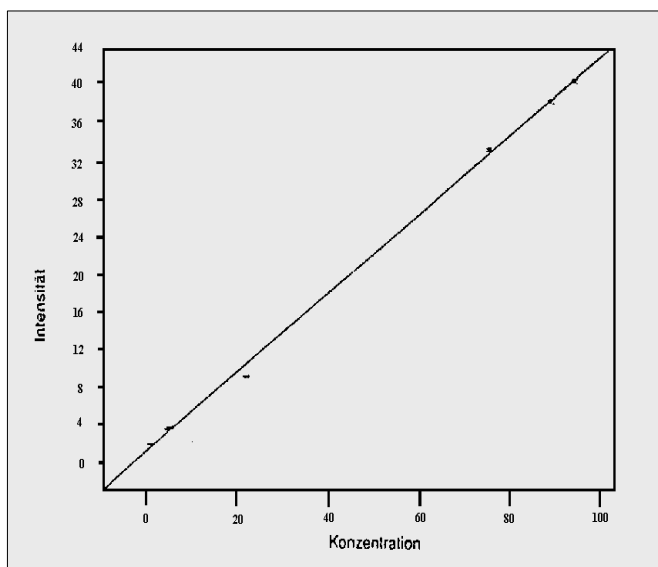


شکل ۴: اسکن XRD بر روی سه نمونه صنعتی محتوی خواص مختلف از سه اکسید کلسیم، آنالیز کمی بر پایه اندازه گیری شدت های پیک می باشد.

### ۲-۲-۳- آنالیز کمی سنگ آهک بوسیله XRD

یک سری از سنگهای آهک استاندارد بمنظور بدست آوردن برنامه کالیبراسیون با استفاده از سیستم XRD ادغام شده، آنالیز شده است. اگر چه برای کالیبراسیون، شدتهای پیک (نقطه قله پیک) استفاده شده است، در صورتیکه ضرورت داشته باشد سیستم XRD قادر است تلفیق پیکها و جستجوی پیک را انجام دهد. شکل ۵ نشان دهنده منحنی کالیبراسیون برای کلسیت در یک سری از نمونه های سنگ آهک با محدوده وسیعی از غلظت می باشد.

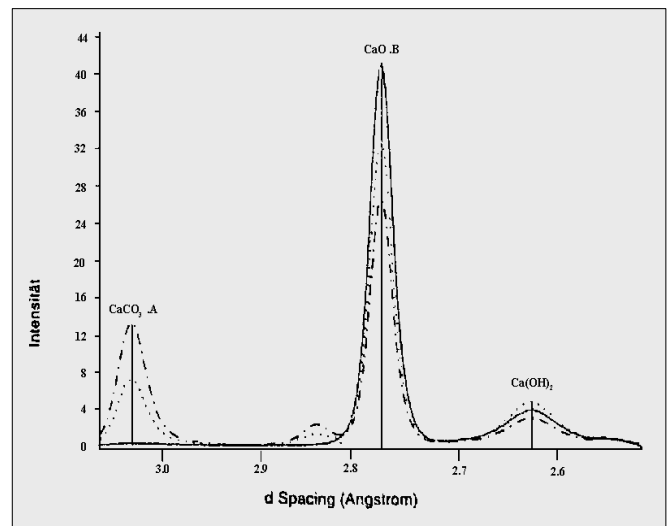
جدول ۳ نتایج عددی ارقام مرتبط با منحنی را نشان می دهد. تصحیحات یا Background در اینجا بکار نرفته است.



شکل ۵: منحنی کالیبراسیون XRD برای کلسیت در یک سری از نمونه های سنگ آهک با محدوده وسیعی از غلظت

### ۳-۲-۱- آنالیز کیفی سنگ آهک، آهک و آهک هیدراته

شکل ۳ نشان دهنده اسکن XRD (بررسی XRD) بر روی سه نمونه سنگ آهک، آهک و آهک هیدراته می باشد. نمونه سنگ آهک پیک کلیست را در ۳,۰۳ آنگستروم نشان می دهد. زمانیکه این نمونه کلسینه می شود، آهک تشکیل شده که پیک آن در ۲,۷۸ آنگستروم نشان داده شده است. بعد از هیدراته شدن CaO، Ca(OH)<sub>2</sub> تولید می شود که پیک XRD آن در ۲,۶۲۵ آنگستروم معین می گردد.



شکل ۳: اسکن XRD با استفاده از سیستم تلفیقی بر روی سه نمونه سنگ آهک، آهک و آهک هیدراته

هر سه پیک بدلیل اینکه از تداخل دور می باشند، برای آنالیز کمی مناسب هستند. شکل ۴ نشان دهنده اسکن XRD بر روی سه نمونه صنعتی که محتوی خصوصیات مختلفی از سه میزان کلسیم می باشد، را نشان می دهد.

جدول ۳: نتایج رگرسیون XRD برای فاز کلسیت در نمونه‌های سنگ آهک

شماره نمونه	شدت (Kcps)	غلظت		اختلاف (مطلق)
		اسمی	محاسبه شده	
۱	۹,۳۱	۲۲,۲۳	۱۹,۲۱	-۳,۰۲
۲	۳۳,۶۰	۷۵,۹۰	۷۷,۰۸	۱,۱۸
۳	۳۸,۸۰	۸۹,۶۷	۸۹,۴۷	-۰,۲۰
۴	۴۱,۰۰	۹۴,۹۷	۹۴,۷۱	-۰,۲۶
۵	۳,۸۰	۵,۴۶	۶,۰۸	۰,۶۲
۶	۳,۶۰	۴,۸۲	۵,۶۰	۰,۷۸
۷	۲,۰۰	۰,۸۹	۱,۷۹	۰,۹۰

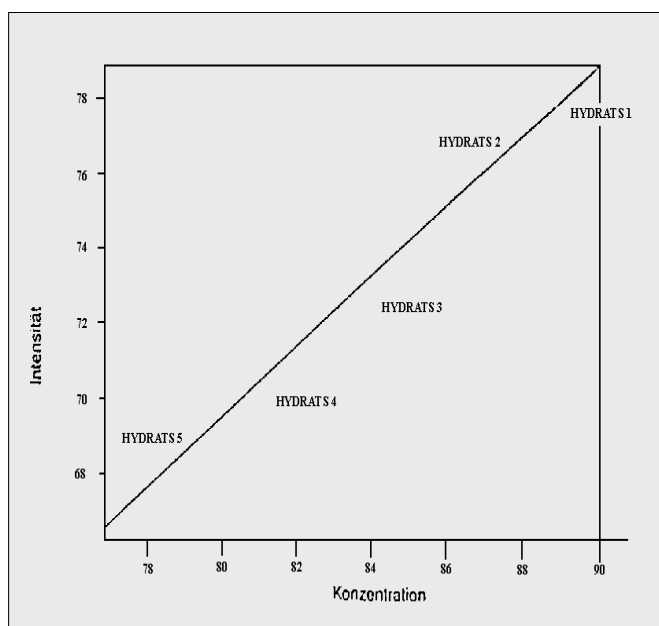
Standard error of determination: 1.58

از طریق بکارگیری سیستم XRD می‌توان مشخص کرد که کل منیزیم بدست آمده از طریق فلورانس XRF، بصورت مینرال دولومیت  $CaMg(CO_3)_2$  و یا مگنیزیا در سنگ آهک حضور دارد.

### ۳-۲-۳- آنالیز کمی آهک و هیدرات آهک بوسیله XRD

مجدداً برای کالیبراسیون آهک از شدتهای پیک (قله پیکها) استفاده شده است. شکل ۶ منحنی کالیبراسیون برای آهک را نشان می‌دهد. جدول ۴ نیز نتایج عددی مرتبط با آن را معین می‌کند. خطای استاندارد ۱۵٪ تخمین زده شده است.

سرانجام منحنی کالیبراسیون برای  $Ca(OH)_2$  در شکل ۷ نشان داده شده است. در جدول ۵ نیز نتایج اعدادی که از نمودار رگرسیون شکل ۷ گرفته شده است، ملاحظه می‌شود.

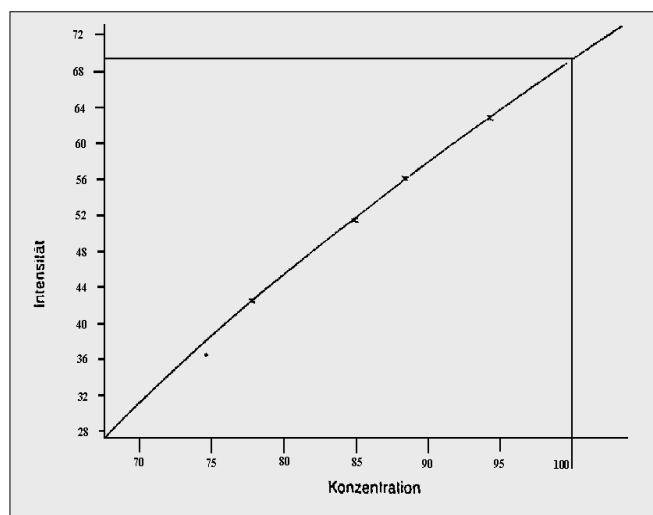


شکل ۷: منحنی کالیبراسیون برای فاز  $Ca(OH)_2$  در یک سری از نمونه‌ها

جدول ۵: نتایج رگرسیون XRD برای فاز آهک هیدراته

شماره نمونه	شدت (Kcps)	غلظت		تفاوت مطلق
		اسمی	محاسبه شده	
۱	۸۷,۵۵	۸۹,۸۹	۸۹,۶۸	-۰,۲۱
۲	۸۵,۵۳	۸۶,۶۵	۸۷,۳۶	۰,۷۱
۳	۸۱,۸۵	۸۴,۳۸	۸۳,۸۹	-۰,۴۹
۴	۸۵,۳۷	۸۱,۸۳	۸۱,۳۷	-۰,۴۶
۵	۸۲,۲۸	۷۸,۰۵	۷۸,۵۰	۰,۴۵

Standard error of determination: 0.63



شکل ۶: منحنی کالیبراسیون XRD برای فاز CaO در یک سری از نمونه‌های سنگ آهک

جدول ۴: نتایج رگرسیون XRD برای فاز آهک در یک سری از نمونه‌های آهک

شماره نمونه	شدت (Kcps)	غلظت		تفاوت مطلق
		اسمی	محاسبه شده	
۱	۴۲,۶۰	۷۷,۹۴	۷۷,۹۷	۰,۰۳
۲	۵۱,۶۱	۵۸,۰۳	۸۴,۸۹	-۰,۱۴
۳	۵۶,۲۵	۸۸,۵۴	۸۸,۶۹	۰,۱۵
۴	۶۲,۹۲	۹۴,۴۳	۹۴,۴۵	۰,۰۴

Standard error of determination: 1.58

آنالیز جامع و کاملی از آهک و مواد مرتبط با آن با استفاده از اسپکترومتر تلفیقی XRF-XRD شرح داده شد. بمنظور تعیین آنالیز کمی عناصر موجود در نمونه از فلورانس XRF و جهت تعیین نوع مینرال، اعم از سنگ آهک  $CaCO_3$  یا  $CaO$  و یا آهک هیدراته در همان نمونه از طریق دیفراکتومتری XRD که در همان دستگاه قرار دارد، امکان‌پذیر می‌باشد. کاربردهای چنین دستگاه‌هایی بمنظور کاهش هزینه و روشهای تجزیه‌ای سریع در صنعت، در مقایسه با متدهای شیمیتری و یا استفاده از دو دستگاه X-Ray مجزا از هم می‌باشد.

### ۴- نتیجه