

RYCHLÁ SEMIKVANTITATIVNÍ RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA HLINITANOVÝCH CEMENTŮ

DUŠAN PEKÁREK

Výzkumný ústav stavebních hmot, Hněvkovského 65, 617 00 Brno

Došlo 2. 12. 1987

Na hlinitanových cementech bylo prokázáno, že je možno v některých případech provést kvantitativní rentgenovou difrakční analýzu zjednodušeným způsobem, aniž by se významněji snížila její přesnost. Nebyly zohledněny vlivy hmotového absorpčního koeficientu ani přednostní orientace [4] a byla měřena vrcholová intenzita v dílech rastru registračního papíru pouze u jediné difrakční linie každé stanovené fáze [5], s využitím kalibrace pomocí etalonů známého složení [1].

ÚVOD

Zvyšující se zájem o hlinitanové cementy pro žárovzdorné účely vyvolává snahy o jeho výrobu v ČSSR. Při výzkumu optimálních podmínek skladby surovin a teploty, vznikla na VÚSH potřeba sledovat nejenom fázové složení, ale i obsah hlavních složek [3]. Byla k tomu účelu vypracovaná metoda semikvantitativního stanovení $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA), $\text{CaO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2), korundu ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) a $12 \text{CaO} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7). Popsaný postup neposkytuje zcela přesné výsledky, pro svoji rychlost, jednoduchost a dobrou reprodukovatelnost se však jeví pro sériové práce při kontrole výroby jako vyhovující. Bylo užito zjednodušené metody kalibrace pomocí etalonů známého složení a měření výšek linií [6]. Tímto postupem byl zjištěn obsah CA , CA_2 a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, obsah C_{12}A_7 se počítal z rozdílu do 100 %. Použití difraktografu s vysokou stabilitou intenzity primárního svazku záření odstranilo nutnost měření kalibračních směsí současně s experimentálními vzorky. Bylo prokázáno, že i po několika měsících opakovaná kalibrační křivka vykazuje stejný průběh. Popisovaný postup tedy spočívá pouze v přípravě vzorků mletím na požadovanou zrnitost, difrakční analýze v úzkém úhlovém rozsahu a procentickým vyhodnocení fází z výšek linií pomocí kalibračních grafů.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Přístrojová technika

Analýza byla prováděna na automatickém práškovém difraktografu APD 15 od firmy Philips [7]. Přístroj je řízený a kontrolovaný mikropočítačem P 851 M, který je součástí zařízení. Programový soubor je uložený na magnetických discích a umožňuje sestavovat analytické programy, ovládat samotné měření a tisk výsledků. Všechny příkazy a sestavování programů se provádí prostřednictvím tiskárny KSR 43. Přístroj sestává z vysokonapětového generátoru 3 kW, rentgenky s Cu anodou o výkonu 2 700 W, proporcionalního čítače a vertikálního goniometru. Výhodou je zabudovaná automatická divergenční clona, která vymezuje stopu primárního svazku tak, že se nemění se změnou polohy goniometru a ozařuje vzorek vždy na ploše $12,5 \times 10$ mm. K příslušenství patří i grafitový monochromátor a automatický měnič vzorků. Výstup výsledků je na zapisovači a tiskárně, na níž je možno tisknout úhly, čas, impulsy, mezivzorné vzdálenosti a další

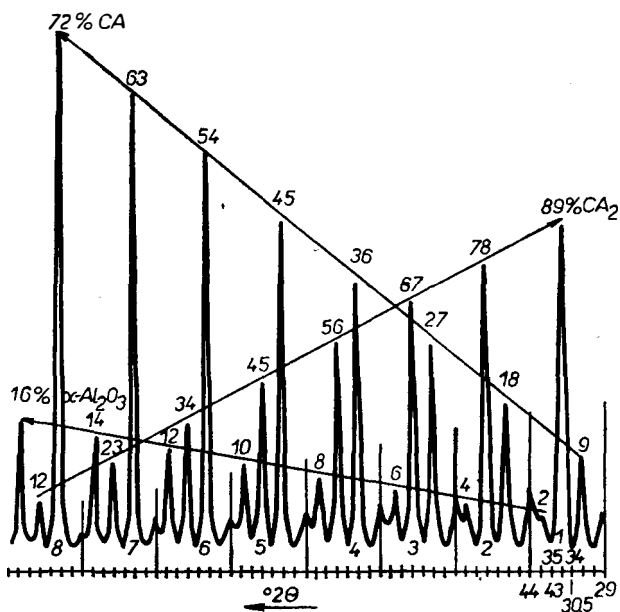
parametry dle zvoleného programu. Otáčení goniometru bylo zvoleno v krocích po $0,01^\circ (2\theta)$, tj. $1/2^\circ$ za minutu, rychlost posunu papíru v zapisovači 2 cm za minutu.

Příprava vzorků

Bylo prokázáno, že přesnost výsledků a dobrá reprodukovatelnost závisí především na velikosti zrn, která by měla být pod $5 \cdot 10^{-3}$ mm [2]. Z těchto důvodů byly všechny složky pro přípravu etalonů i analyzované cementy mlety 3 hodiny wolframkarbidovými kuličkami v achátových mlýncích v prostředí etanolu. Nosiče vzorků s výřezem $20 \times 15 \times 2$ mm byly plněny frontálně bez lisování. Z takto připraveného CA, CA₂, a α -Al₂O₃ byly navázeny kalibrační směsi tohoto složení:

Tabulka I
Kalibrační směsi

Číslo směsi	% CA	% CA ₂	% α -Al ₂ O ₃
1	9	89	2
2	18	78	4
3	27	67	6
4	36	56	8
5	45	45	10
6	54	34	12
7	63	23	14
8	72	12	16



Obr. 1. Difrakogram kalibračních směsí č. 1–8 (viz tab. I).

Metodika

Výběr vhodných difrakčních čar pro vlastní měření byl ztížen jejich mimořádně vysokým počtem a vzájemnou koincidencí. Neoptimálnější výsledky byly dosaženy při měření výšek linií 0,259 nm u CA_2 , 0,297 nm u CA a 0,208 nm u $\alpha-Al_2O_3$. Přítomnost $C_{12}A_7$ byla sledována na základě difrakce 0,489 nm.

Bylo užito výhod programovatelnosti chodu difraktografu a vzorky analyzovány pouze v úzkém úhlovém rozsahu 29–30,5, 34–35 a 43–44° (2 θ). Vzhledem k nízkému pozadí záznamů bylo možno odečítat výšky linií přímo v dílcích rastru registračního papíru, aniž byly ovlivněny konečné výsledky. Každý etalon i experimentální vzorek byl analyzován ve statické poloze 3 \times , z naměřených výšek sestrojeny kalibrační grafy.

Tabulka II

Mezirovinné vzdálenosti sledovaných fází

CA		CA_2		$\alpha-Al_2O_3$		$C_{12}A_7$	
d (nm)	I/I_1	d (nm)	I/I_1	d (nm)	I/I_1	d (nm)	I/I_1
0,758	2	0,720	2	0,347	75	0,489	95
0,717	2	0,616	6	0,255	90	0,424	5
0,593	2	0,461	6	0,237	40	0,379	15
0,553	6	0,444	51	0,216	1	0,320	25
0,467	25	0,391	2	0,208	100	0,299	45
0,438	2	0,373	2	0,196	1	0,268	100
0,435	2	0,360	20	0,174	45	0,255	17
0,404	10	0,350	100	0,160	80	0,244	50
0,391	2	0,338	2	0,154	3	0,235	9
0,385	2	0,323	6	0,151	5	0,218	40
0,383	2	0,308	30	0,150	7	0,205	9
0,380	2	0,288	20	0,140	30	0,194	30
0,377	2	0,275	25	0,137	50	0,185	7
0,371	16	0,271	25	0,133	1	0,176	5
0,367	2	0,259	60	0,127	3	0,173	11
0,357	2	0,253	15	0,124	15	0,169	7
0,344	2	0,246	6	0,123	7	0,166	30
0,342	6	0,245	6	0,118	7	0,163	9
0,330	6	0,243	16	0,116	1	0,160	30
0,320	10	0,240	6	0,114	5	0,152	5
0,316	6	0,235	2	0,113	1	0,149	5
0,306	6	0,232	10	0,112	5	0,147	7
0,297	100	0,222	2	0,111	3	0,139	17
0,296	100	0,218	6	0,109	7	0,135	3
0,290	6	0,209	2	0,108	3	0,134	7
0,287	6	0,208	2	0,107	7	0,130	7
0,286	2	0,205	16	0,104	13	0,129	5
0,285	10	0,204	6	0,101	1	0,127	5
0,274	2	0,200 8	2	0,099	11	0,126	5
0,276	6	0,200 0	6	0,098	1	0,123	3
0,273	2	0,196 3	6	+ dalších		+ dalších	
0,270	2	0,195 9	6	19 linií		6 linií	
0,268	2	0,193 8	6				
0,266	2	0,192 5	2				
0,264	2	0,190 5	6				
+ dalších 58 linií		+ dalších 41 linií					

Tabulka III
 Ověření přesnosti

Číslo vzorku	Skutečný obsah CA v % hm.	Stanovený obsah CA v % hm.	Rel. chyba stanovení v %	Průměrná rel. chyba v %
1	45	45,6	+1,33	+0,46
2	64	64,4	+0,62	
3	32	30,6	-4,37	
4	9	9,6	+6,66	
5	72	70,6	-1,94	
	CA ₂ v % hm.	CA ₂ v % hm.		
1	45	41,4	-8,00	-6,64
2	32	28,0	-12,50	
3	66	63,3	-4,25	
4	89	87,4	-1,79	
5	12	11,2	-6,66	
	α -Al ₂ O ₃ v % hm.	α -Al ₂ O ₃ v % hm.		
1	10	10,0	0	-1,62
2	4	3,0	-20,00	
3	2	2,0	0	
4	2	2,2	+10,00	
5	16	16,3	+1,87	

Přesnost metody byla ověřena na několika vzorcích se známým obsahem sledovaných fází. Z tabulky III je patrné, že nejlepší výsledky bylo dosaženo při stanovení CA, jehož měřená difrakce 0,297 nm vykazuje nejvyšší intenzitu.

I když je při stanovení CA₂ patrná evidentně nižší přesnost stanovení, jsou dosažené výsledky vyhovující. Stejně tak i hodnota průměrné relativní chyby u α -Al₂O₃ je vzhledem k jeho nízkým obsahům a tím i malým intenzitám linie 0,208 nm uspokojivá.

ZÁVĚR

Popsaný způsob semikvantitativního stanovení hlavních fází hlinitanových cementů byl aplikovaný na vzorcích pokusně vypálených cementů. I když nebyly zohledněny všechny faktory ovlivňující přesnost a správnost výsledků, bylo v tomto případě prokázáno, že přesnost se při použití kvalitní přístrojové techniky snížila na ještě vyhovující úroveň. Zlepšení, kterého by se dosáhlo klasickými kvantitativními metodami, by nebylo úměrné časové náročnosti a pracnosti.

Doba potřebná k analýze jednoho vzorku sestává z mletí a sušení, tj. asi 3,5 hodiny. Preparace vzorku, expozice a vyhodnocení pomocí kalibračních grafů nepřesahují 30 minut.

Literatura

- [1] Fiala J. *Silikáty* 29, 273 (1985).
- [2] Johan Z., Rotter R., Slánský E.: *Analýza látek rentgenovými paprsky*. SNTL, Praha 1970.
- [3] Wald M., Liška J.: *Stavivo* 10, 392 (1984).
- [4] Kraus I.: *Úvod do strukturální rentgenografie*. Academia, Praha 1985.
- [5] Schlike K. H. L.: CSIR Research Report 202, 1–11 (1963).
- [6] Šauman Z.: *Kontrola kvality slinůk fyzikálními metodami*. Výzkumná zpráva VÚSH Brno 1966.
- [7] Automatic Powder Diffractometer system APD 15, Instruction manual.

БЫСТРЫЙ ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ
ДИФФРАКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ АЛЮМИНАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ

Душан Пекарек

*Научно-исследовательский институт строительных материалов
Гнезковского 65, 617 00 Брно*

С помощью приводимого метода можно проводить быстрое полуквантитативное определение основных компонентов алюминатных цементов с достаточной точностью. Измеряются пиковые интенсивности линий CA, CA₂ и α-Al₂O₃, содержание C₁₂A₇ исследуется согласно дифракционной линии 0,489 нм и рассчитывается из разности до 100 %. Для работы пользовались автоматическим рентгеновским дифрактографом APD 15 фирмы Philips с программируемым ходом. Средняя относительная погрешность определения, установленная на основании измерений пяти образцов известным составом составляет +0,46 % у CA, -6,64 у CA₂ и -1,62 % у α-Al₂O₃.

Рис. 1. Диффрактограмма калибрационных смесей № 1–8 (см. Таблица I).

RAPID SEMIQUANTITATIVE X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS
OF ALUMINA CEMENTS

Dušan Pekárek

Research Institute of Building Materials, 617 00 Brno

The method allows the main components of alumina cements to be determined semiquantitatively rapidly and with adequate accuracy. The peak intensities of CA, CA₂ and α-Al₂O₃ lines are measured; the content of C₁₂A₇ is determined according to the 0.489 nm diffraction line and calculated from the difference to 100 %. The automatic Philips ADP 15 X-ray diffractograph with programmable operation was employed in the analyses. The mean relative error established from measurements of 5 samples of known composition amounted to +0.46 % for CA, -6.64 % for CA₂ and -1.62 % for α-Al₂O₃.

Fig. 1. Diffractogram of calibration mixes Nos. 1–8 (cf. Table I).

NOVÝ DRUH KERAMIKY PRO ADSORBENTY, nosiče katalyzátorů, chromatografické prostředky a filtrační materiály vyrábí firma Alcoa. Keramiku je možné využívat např. k odstraňování toxických kovů z odpadních vod. Ve srovnání s polymerními membránami nebo filtry je použití hlinité keramiky výhodné z hlediska její vyšší odolnosti proti vysokým teplotám (až do 500 °C) a vyšší chemické odolnosti proti agresivnímu prostředí. Keramické membrány jsou 3× dražší, ale 5–10× rychlejší a vyznačují se i delší životností.

(High Technol., 7, 1987, č. 8, s. 9)

Fryntová