

## تأثیر نسبت سدیم به گوگرد بر خواص رنگدانه اولترامارین

وحیده تاجر کجینه‌باف<sup>۱\*</sup>، فرشته رضائیان<sup>۲</sup>، مسعود رجبی<sup>۳</sup> و سعید باغشاهی<sup>۴</sup>

۱- مربی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تاکستان، گروه مواد، تاکستان، ایران

۲- کارشناس ارشد دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، گروه مواد، قزوین، ایران

۳- استادیار دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، گروه مواد، قزوین، ایران

۴- استادیار دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، گروه مواد، قزوین، ایران

\*vtajer@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۸/۰۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۰/۰۵)

### چکیده

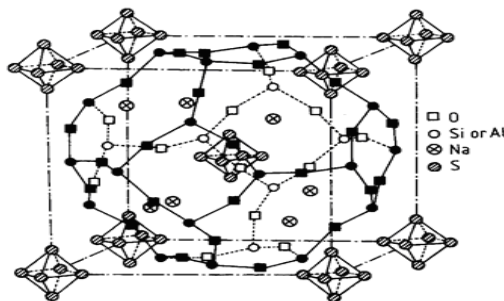
سنتر رنگدانه اولترامارین سبز و آبی با تغییر نسبت گوگرد به سدیم با استفاده از کائولن، گوگرد، هیدروکسید سدیم، سیلیس و رزین بررسی شد. خواص رنگدانه‌ها با استفاده از آنالیزهای فازی، طیف‌سنجی، رنگ‌سنجی، توزیع اندازه ذرات و میکروسکوپ الکترونی بررسی گردید. آنالیز فازی فاز اولترامارین را در نمونه‌ها تایید کرد. نتایج بدست آمده از طیف‌سنجی و رنگ‌سنجی مشخص کرد که با افزایش قلیائیت ترکیب، رنگ نمونه‌ها به آبی تیره گرایش پیدا می‌کند و با کاهش مقدار گوگرد، تعداد رادیکال‌های  $S_2^-$  افزایش یافته و رنگ سبز بر آبی غلبه می‌یابد. آنالیز توزیع اندازه ذرات مشخص کرد اندازه ذرات رنگ‌دانه حدود ۱ میکرومتر است. دست‌یابی به رنگ‌های متنوع در محدوده سبز-آبی با کنترل نسبت عوامل رنگ‌زا از نتایج مثبت پژوهش محسوب می‌شود.

### واژه‌های کلیدی:

رنگدانه اولترامارین، نسبت سدیم به گوگرد، طیف‌سنجی، مختصات رنگی، رنگ آبی

### ۱- مقدمه

که داخل قفس‌های هشت‌وجهی قرار گرفته‌اند، که به قفس‌های  $\beta$  یا سودالایتی معروفند (شکل ۱).



شکل (۱): ساختار اولترامارین شامل مواضع گوگرد و سدیم در شبکه

آلومینوسیلیکات [۲]

کاتیون‌هایی مانند  $Ca^{2+}$ ،  $K^+$ ،  $Na^+$  و آنیون‌هایی مثل  $OH^-$ ،  $Cl^-$

اولترامارین یک رنگدانه طبیعی است که در قرون وسطی از سنگ لاجورد<sup>۱</sup> به عنوان منبع اصلی این رنگدانه تامین می‌شد. منابع محدود سنگ لاجورد در شهر بدخشان<sup>۱</sup> افغانستان قرار دارد که به دلیل کیفیت بالای محصولات همچنان مورد توجه است [۱-۳]. این رنگدانه معدنی یک مینرال خالص است و رنگ آبی آن ناشی از گروه سودالایت مینرال‌های فلدسپار است که مهم‌ترین آن‌ها  $Na_8Al_6Si_6O_{24}SO_4^+$ ،  $Na_8Al_6Si_6O_{24}Cl_2^-$ ،  $(Ca,Na)_{4-8}Al_6Si_6O_{24}(SO_4,S)^+$  است. گروه سودالایتی مینرال‌ها به صورت یک شبکه تراهدرال آلومینا سیلیکاتی هستند

زئولیت نسبت به کائولن، تا حدودی موفق به سنتز این رنگدانه با رنگ‌های زرد و سبز شده‌اند.

اما در کار تحقیقاتی حاضر، سعی شده است با استفاده از مواد اولیه مانند کائولن، سیلیس، رزین و نسبت‌های مختلف هیدروکسید سدیم و گوگرد، از طریق تغییر نسبت سدیم به گوگرد و به دنبال آن کنترل درصد رادیکال‌های  $S_2^-$  و  $S_3^-$  در ساختار به رنگ‌های مختلف در محدوده سبز-آبی دست یافت.

## ۲- مواد و روش انجام آزمایش‌ها

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل گوگرد (جرم مولی  $32/06 \text{ gr/mol}$ ، کد ۲۰۱۰۰، محصول شرکت قطران شیمی)، هیدروکسید سدیم (جرم مولی  $40 \text{ gr/mol}$ ، کد ۱۰۶۴۶۷، محصول شرکت Merck)، سیلیس (جرم مولی  $99\%$ ، محصول شرکت سیلیس همدان) و صمغ عربی (جرم مولی  $350000 \text{ gr/mol}$ ) به عنوان رزین بودند. آنالیز شیمیایی کائولن WBB در جدول ۱ آورده شده است.

جدول (۱): آنالیز شیمیایی کائولن WBB (درصد وزنی)

L.O.I	S	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
۰/۸۷	۰/۰۰۲	۰/۰۵۲	۰/۰۰۴	۰/۰۴۱	۰/۳۸	۳/۴۹	۰/۰۳	۰/۱۲	۱/۰۹	۳/۴۹	۵۷/۳

شدند. برای فعال کردن، کائولن مورد استفاده قبل از اختلاط به مدت ۲ ساعت در دمای  $550^\circ\text{C}$  کلسینه شد. دمای

$SO_4^{2-}$  و  $S_n^-$  یا حتی مولکول‌های خنثای آب می‌توانند داخل این قفس‌ها قرار گیرند، به‌طوری‌که با جای‌گزینی سدیم، ترکیب شیمیایی به صورت  $Na_{8-y}[Al_{6-y}Si_{6+y}O_{24}S_x]$  در می‌آید [۲].

سنگ لاجورد حاوی دیگر مینرال‌های سودالایتی مثل پیریت ( $FeS_2$ )، کلسیت ( $CaCO_3$ )، ولاستونیت ( $CaSiO_3$ )، دولومیت ( $CaMg(CO_3)_2$ ) و غیره نیز است [۱]. منابع محدود و کمیاب این ماده معدنی و سختی استخراج و تقاضای بالا سبب شد، محققان موفق به سنتز رنگ‌های مختلف آن شوند.

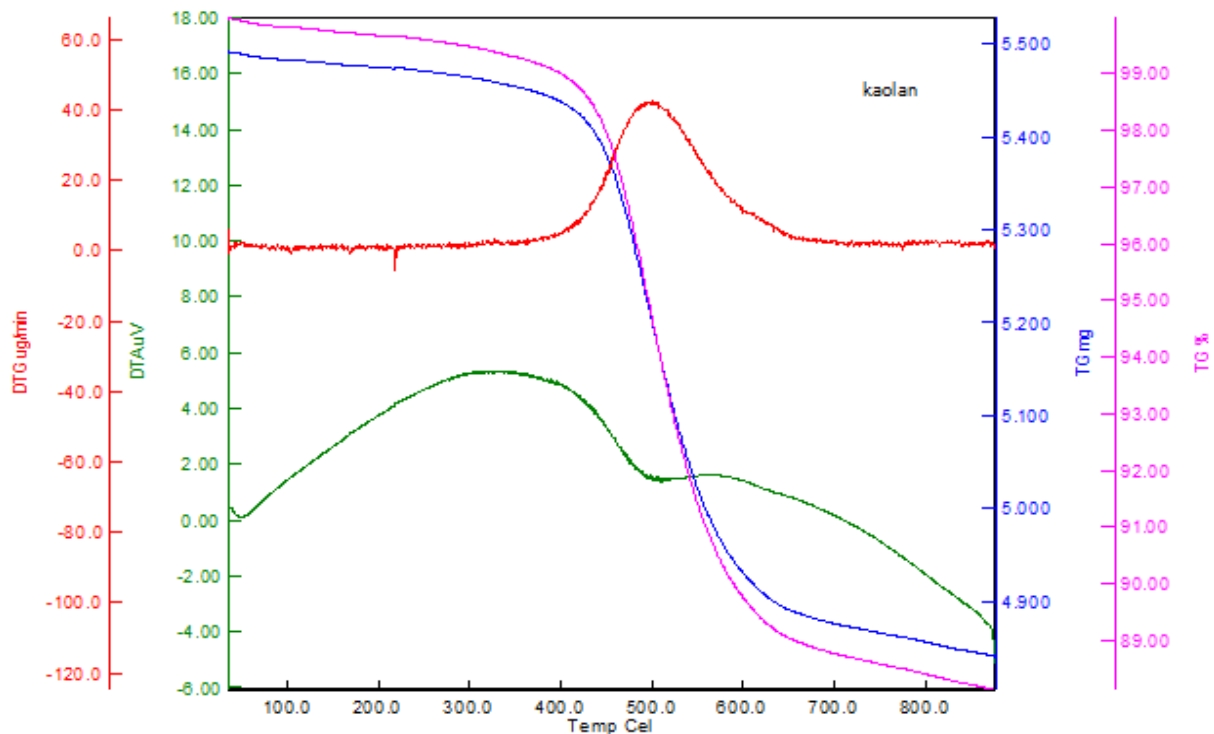
عامل ایجاد این رنگ‌ها گروه‌های گوگرد مانند  $S_3^-$  و  $S_2^-$  و  $S_4^-$  هستند این رادیکال‌های گوگرد به ترتیب عوامل ایجاد رنگ آبی و زرد و قرمز هستند [۴] و طی یک فرایند سنتزی با برقراری واکنش بین این گروه‌های آنیونی گوگرد و کاتیون‌های سدیم و نفوذ آن‌ها درون شبکه آلومینوسیلیکاتی رس، رنگدانه‌های متنوع ایجاد می‌شوند. برای دستیابی به رنگ‌های متنوع اولترامارین، تلاش‌هایی با استفاده از رس‌های دیگر مانند زئولیت صورت گرفته است، که با توجه به هندسه و اندازه متفاوت ساختار

مواد اولیه پس از توزین با ترکیب‌هایی مطابق جدول ۲ توسط آسیاب ماهواره‌ای مدل PM200، به مدت ۲ ساعت آسیاب

جدول (۲): آمیز ترکیب‌ها و نسبت سدیم به گوگرد در هر یک از نمونه‌ها

نمونه	متاکائولن	گوگرد	هیدروکسید سدیم	سیلیس	رزین	نسبت سدیم به گوگرد
۱	۳۸	۲۶	۲۲	۸	۶	۰/۴۸
۲	۳۸	۲۴	۲۴	۸	۶	۰/۵۷
۳	۳۸	۲۲	۲۶	۸	۶	۰/۶۸
۴	۳۸	۲۱	۲۷	۸	۶	۰/۷۱
۵	۳۸	۲۰	۲۸	۸	۶	۰/۸۰

کلسیناسیون بر اساس آنالیز حرارتی انجام شده (شکل ۲) تعیین شد.



شکل (۲): آنالیز حرارتی کائولن برای تعیین دمای تشکیل متاکائولن

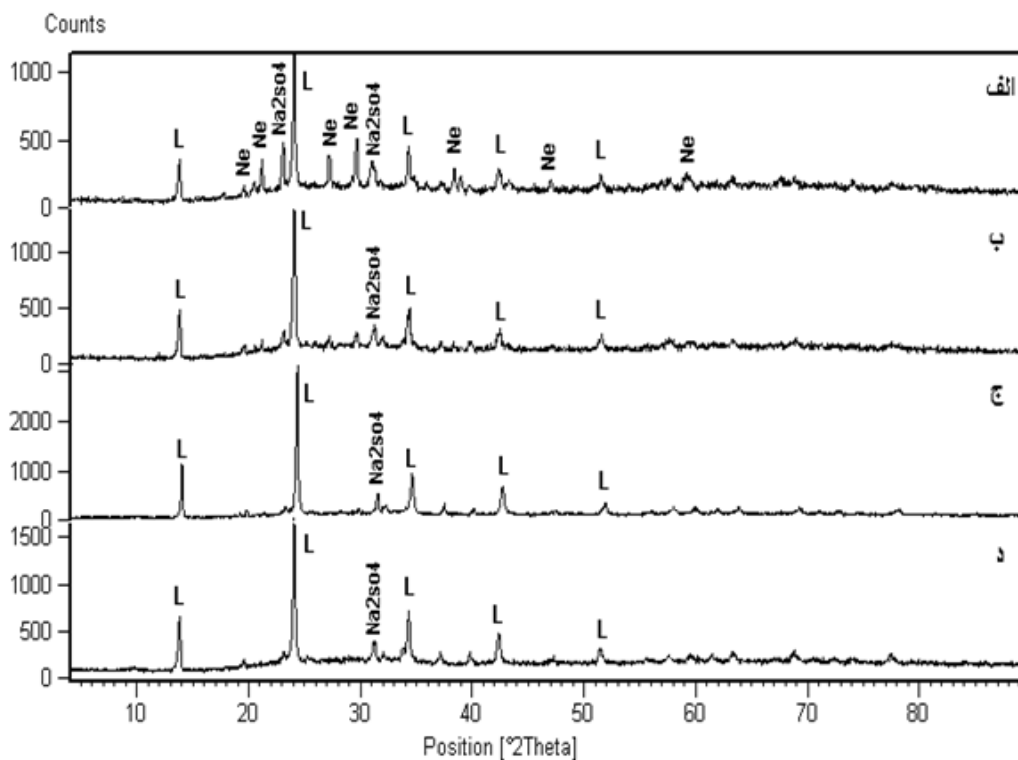
شکل ۳ آنالیز فازی نمونه‌های ۲ تا ۵ را نشان می‌دهد، آنالیز فازی بر روی نمونه ۱ به دلیل عدم تشکیل رنگ آبی، انجام نشد. از مقایسه نمونه‌ها مشخص می‌شود با افزایش درصد هیدروکسید سدیم و کاهش گوگرد تعداد پیک‌های فرعی کاهش و شدت پیک‌های اصلی افزایش یافته است. از طرفی حضور فاز نفلین در نمونه ۲ و حذف این فاز در نمونه‌های ۳ تا ۵ نشان می‌دهد تحت این شرایط تغییر فاز از نفلین به سدیم آلومینوسیلیکات و لازوریت نزدیک شده است. ظاهراً به دلیل عدم شست‌وشوی نمونه قبل از انجام آنالیز، فاز فرعی  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  در همه نمونه‌ها حضور دارد، اما چون شدت این فاز با بهبود نسبت سدیم به گوگرد کاهش یافته است، به نظر می‌رسد حضور بیش‌تر آن در نمونه ۲ به دلیل عدم تناسب بین گوگرد و سدیم است و در نمونه‌های ۳ تا ۵ این فاز تا حدودی حذف شده است.

نمونه‌ها بعد از عملیات آسیاب و هموژن‌سازی در بوته‌های آلومینایی قرار داده شده و در آن‌ها با خمیر کائولن کاملاً محکم شد. تمامی نمونه‌ها به مدت ۹ ساعت در دمای  $750^\circ\text{C}$  در کوره مدل FILL1320 سنتز شدند و بعد از خروج از کوره، آسیاب شده و با آب گرم توسط صفحه داغ شسته و در دمای  $100^\circ\text{C}$  خشک شدند.

آنالیز حرارتی کائولن تحت اتمسفر نیتروژن توسط دستگاه DTA-TG (Perkin Elmer)، آنالیز فازی نمونه‌ها با دستگاه XRD (Jeol JDX-8030)، تعیین گروه‌های عاملی با دستگاه طیف‌سنجی FTIR (Tensor27 Bruker)، پهنای باند جذب و رنگ‌سنجی CIELab با دستگاه اسپکتروفوتومتر (SP64)، توزیع اندازه ذرات توسط دستگاه DLS (Nano ZS (red badge) SEM ZEN 3600) و تصویر میکروسکوپ الکترونی با دستگاه SEM (Cam Scan MV2300) انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- آنالیز فازی



شکل (۳): آنالیز فازی نمونه‌های: الف) ۲، ب) ۳، ج) ۴ و د) ۵، (Ne: نفلین و L: لازوریت)

اندازه بلورک‌ها، کرنش شبکه و مشخصات بلورشناسی فاز لازوریت تشکیل شده در نمونه‌ها در جدول ۳ ارائه شده است.

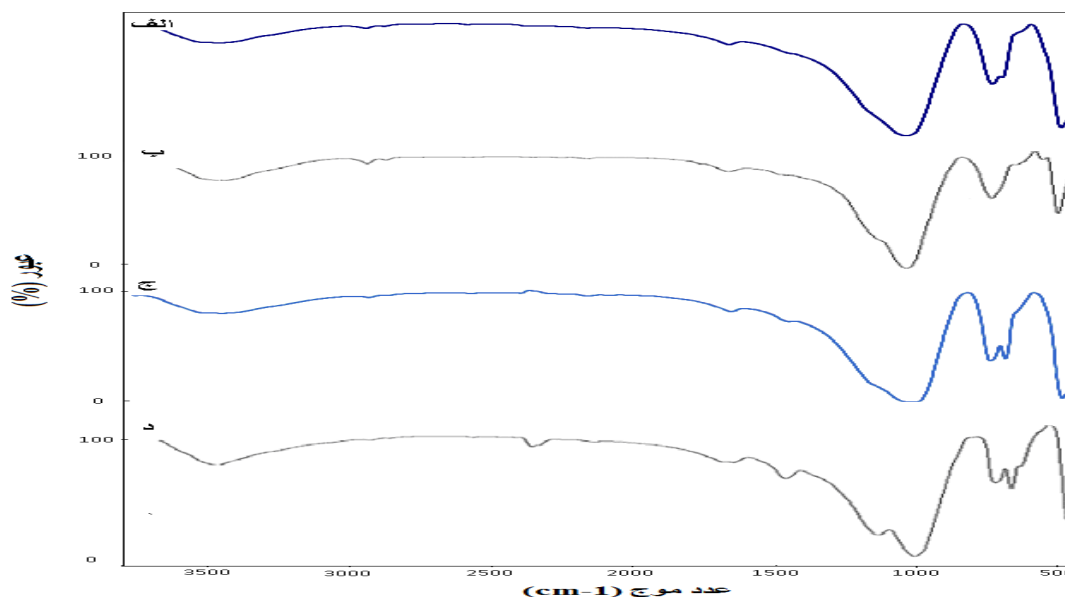
جدول (۳): اندازه بلورک‌ها، کرنش شبکه و مشخصات بلورشناسی فاز لازوریت تشکیل شده در نمونه‌ها

ساختار کریستالی	زاویه (°)			پارامتر شبکه (Å)			کرنش شبکه (%)	اندازه کریستالیت (بلورک) (nm)	نمونه
	گاما	بتا	آلفا	c	b	a			
اورتورومیک	۹۰	۹۰	۹۰	۴/۳۰	۸/۶۶	۱۸/۵۵	۰/۳۲۳	۴۶/۴	۱
اورتورومیک	۹۰	۹۰	۹۰	۸/۶۷	۹/۰۹	۹/۴۵	۰/۳۹۸	۴۵/۹	۲
اورتورومیک	۹۰	۹۰	۹۰	۶/۴۲	۹/۰۲	۱۱/۴۲	۰/۴۸۱	۳۷/۶	۳
تتراگونال	۹۰	۹۰	۹۰	۸/۹۸	۷/۳۱	۷/۳۱	۰/۳۹۷	۴۵/۹	۴
تتراگونال	۹۰	۹۰	۹۰	۷/۲۶	۹/۰۷	۹/۰۷	۰/۴۰۲	۴۵/۹	۵

پهنی نشان می‌دهد که مربوط به گروه عاملی هیدروکسید ناشی از آب سطحی است [۵]. همچنین پیک جذبی در محدوده  $\text{cm}^{-1}$  ۱۰۰۰-۱۱۵۰ مربوط به آنیون‌های سولفات است [۴-۶].

### ۳-۲- آنالیز طیف‌سنجی FTIR

آنالیز طیف‌سنجی نمونه‌های ۲ تا ۵ در شکل ۴ نشان داده شده است. آنالیز طیف‌سنجی همه نمونه‌ها در حدود  $\text{cm}^{-1}$  ۳۵۰۰ پیک



شکل (۴): آنالیز طیف سنجی FTIR نمونه‌های: الف) ۲، ب) ۳، ج) ۴ و د) ۵

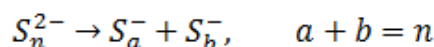
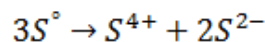
به سمت سبز میل پیدا می‌کند. بر این اساس به نظر می‌رسد هرچه مقدار گوگرد موجود در ترکیب کم‌تر باشد،  $n$  مقدار کوچکتری خواهد داشت، در نتیجه در نمونه ۵ به دلیل دارا بودن گوگرد کم‌تر، رادیکال‌هایی با تعداد اتم کم‌تر مثل  $S_2^-$  و  $S_6^{+}$  بیش‌تر از رادیکال‌های بزرگ‌تر مثل  $S_3^-$  ایجاد می‌شوند.

### ۳-۳- رنگ و آنالیز اسپکتروفوتومتری

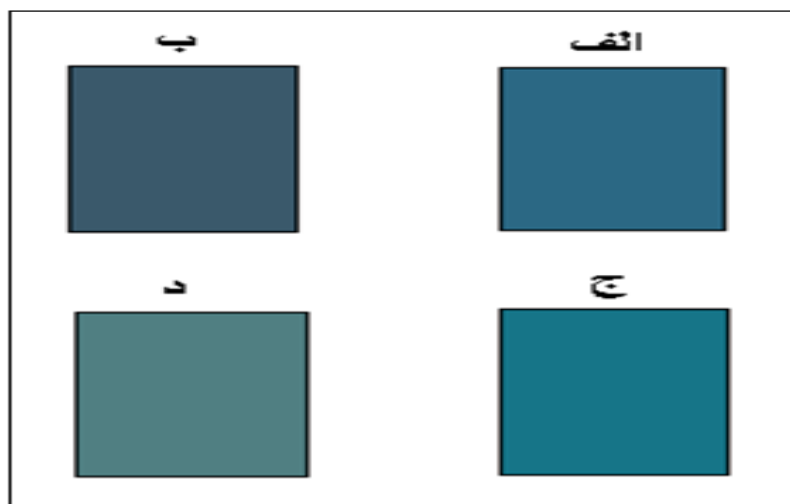
رنگ نمونه ۱ طوسی بود که احتمالاً به دلیل پایین بودن نسبت سدیم به گوگرد و قلیائیت کم بود (نسبت سدیم به گوگرد ۰/۴۸)، عوامل رنگ‌زا در آن تشکیل نشده بود. رنگ حاصل از سنتز نمونه‌های ۲ تا ۵ در شکل ۵ نمایش داده شده است. چنانچه در این شکل مشخص است رنگ نمونه‌های سنتز شده با افزایش نسبت سدیم به گوگرد، به ترتیب آبی کم‌رنگ، آبی پررنگ، سبز-آبی و سبز است. در واقع با افزایش درصد هیدروکسید سدیم، ابتدا شدت رنگ آبی افزایش یافته و سپس با کاهش درصد گوگرد به سمت رنگ سبز گرایش یافته است.

طیف نمونه ۳ در  $527$  و  $580 \text{ cm}^{-1}$  دو پیک نشان می‌دهد. سانچو [۷] در بررسی طیف مربوط به رنگ‌دانه اولترامارین، این دو پیک را به فرکانس‌های حاصل از رادیکال  $S_3^-$  نسبت داده است که مشا رنگ آبی هستند. این دو پیک در طیف مربوط به نمونه‌های دیگر دیده نمی‌شوند. ظاهراً در نمونه ۵ به علت غلبه رادیکال‌های  $S_2^-$  و در نمونه ۲ به دلیل تشکیل رنگ‌دانه اولترامارین با شدت کم‌تر، این پیک‌ها ظاهر نشده‌اند.

پیک‌های جذب شده در محدوده  $400-800 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ساختار سودالایت هستند که در هر ۴ نمونه دیده می‌شود [۵-۶]. در نمونه ۵، یک پیک در حدود  $2340 \text{ cm}^{-1}$  وجود دارد که اسمیت [۱] در بررسی‌های خود این پیک را به  $S_6^{+}$  نسبت داده است. این پیک در نمودار سایر نمونه‌ها دیده نمی‌شود. طبق بررسی‌های کووالاک [۶]، رادیکال‌های گوگرد در اثر شکافتن پلی‌سولفیدها به صورت زیر ایجاد می‌شوند:



همان‌طور که ذکر شد هر قدر مقدار گوگرد کم‌تر باشد، رنگ‌دانه



شکل (۵): رنگ نمونه‌های (الف: ۲، ب: ۳، ج: ۴ و د: ۵)

ظاهر شدن رنگ سبز-آبی می‌شود و نهایتاً در نمونه ۵ با کاهش بیش‌تر درصد گوگرد موجود در ترکیب، مقدار رادیکال‌های  $S_2^-$  به رادیکال‌های  $S_3^-$  غلبه کرده و رنگ سبز کاملاً بروز می‌کند.

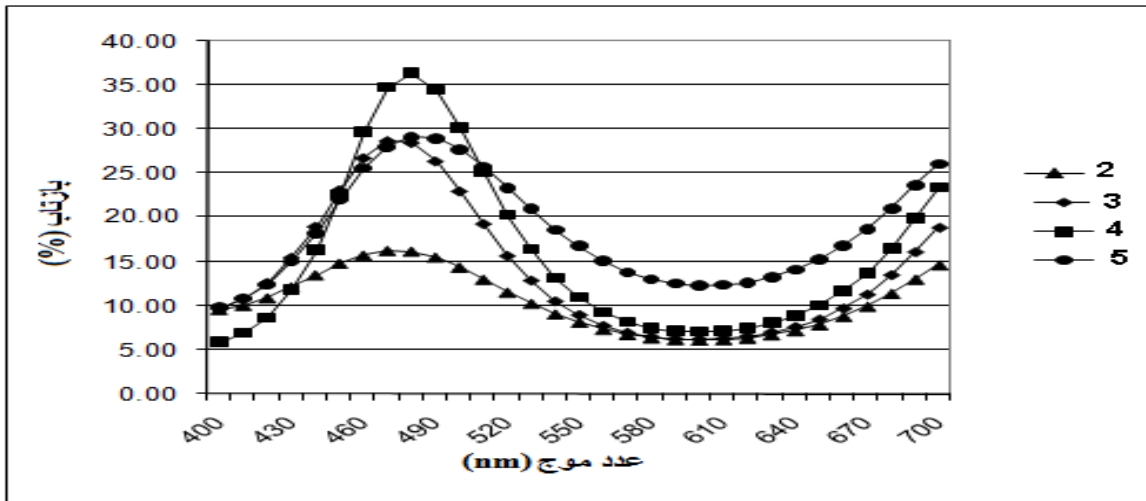
طیف‌های انعکاسی نمونه‌ها در شکل ۶ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود. همگی در ناحیه  $600\text{nm}$  پیک جذبی دارند (۶٪ انعکاس) که این پیک مربوط به رنگ آبی و ناشی از رادیکال‌های  $S_3^-$  است [۱۱، ۶، ۳، ۱]. ظاهراً نمونه ۴ و ۵ به دلیل دارا بودن رادیکال‌های  $S_2^-$  و ایجاد رنگ سبز در آن‌ها، پیک‌های ضعیف‌تری در این ناحیه دارند و نمونه‌های ۲ و ۳ به دلیل وجود تعداد رادیکال‌های  $S_3^-$  بیش‌تر نسبت به سایر نمونه‌ها، پهن‌ترین پیک را در این ناحیه دارند.

پیک واقع در  $400\text{nm}$  حاصل از رادیکال‌های  $S_2^-$  و مربوط به رنگ زرد است و در محدوده بنفش و فرابنفش جذب نور دارد. این پیک در نمونه ۴ و ۵ بالاترین جذب را دارد. در نمونه ۵ پیک واقع در  $600\text{nm}$  جذب کم‌تری نسبت به پیک واقع در  $400\text{nm}$  دارد که به نظر می‌رسد، دلیل آن حضور درصد بالاتر رادیکال‌های  $S_2^-$  نسبت به  $S_3^-$  در این نمونه است. اما در نمونه ۴ همان‌طور که در نتایج مربوط به مختصات رنگی نیز پیداست رادیکال‌های  $S_2^-$  و  $S_3^-$  در تعادل هستند و در نتیجه پیک‌های آن در  $400\text{nm}$  و  $600\text{nm}$  تقریباً جذب یکسانی دارند.

اما در نمونه ۲ با افزایش درصد سدیم و بهینه شدن نسبت سدیم به گوگرد، رادیکال‌های  $S_3^-$  تشکیل شده با کاتیون‌های سدیم موجود، ترکیب شده و سبب ایجاد رنگ آبی شده‌اند. در نمونه ۳ با افزایش بیشتر قلیائیت ترکیب، شدت رنگ آبی افزایش می‌یابد.

چنانچه ذکر شد، رادیکال‌های  $S_2^-$  و  $S_3^-$  به ترتیب عوامل ایجاد رنگ آبی و زرد هستند [۷، ۹-۶، ۱، ۳] و همچنین در یک کار پژوهشی که توسط بوت [۹] انجام شد، مشخص شد که هرچه مقدار گوگرد کم‌تر باشد، رنگ‌دانه به سمت سبز میل پیدا می‌کند. به همین دلیل در نمونه ۲ و ۳ به دلیل وجود درصد بالاتر گوگرد نسبت به سایر نمونه‌ها و با استناد به نتایج طیف‌سنجی در قسمت بعد، رادیکال‌های  $S_3^-$  بیش‌تر از رادیکال‌های  $S_2^-$  تشکیل شده‌اند و رنگ آبی در این نمونه‌ها نسبت به سایر نمونه‌ها غالب است، اما شدت رنگ آبی در نمونه ۳، بیش از نمونه ۲ است که علت آن بالاتر بودن قلیائیت نمونه ۳ نسبت به نمونه ۲ است.

ظاهراً شدت رنگ آبی به قلیائیت ترکیب و درصد مناسب سدیم بستگی دارد، اما مقدار گوگرد موجود و متعاقباً رادیکال‌های  $S_3^-$  عوامل موثر در ایجاد رنگ آبی هستند. به‌طوری‌که با مقایسه نمونه ۳ و ۴ به‌نظر می‌رسد که کاهش گوگرد در نمونه ۴ نسبت به نمونه ۳، منجر به افزایش درصد رادیکال‌های  $S_2^-$  شده و بین رادیکال‌های  $S_2^-$  و  $S_3^-$  تعادل برقرار می‌شود که این امر سبب



شکل (۶): طیف انعکاسی نمونه‌های ۲ تا ۵

منفی بودن پارامتر  $b^*$  نیز به ترتیب بر چیرگی دو طیف زرد و آبی در نمونه دلالت خواهند داشت. بنابراین با استفاده از مقادیر این آنالیز، مختصات رنگی نمونه‌ها بطور کمی قابل مقایسه خواهند بود.

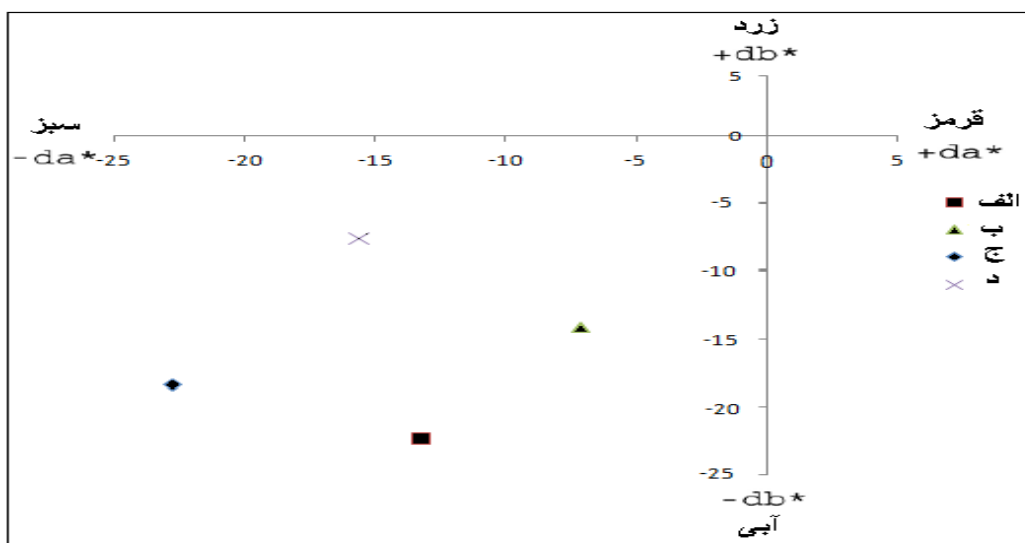
جدول ۳ و شکل ۷ به ترتیب مختصات رنگی نمونه‌ها و محل آن‌ها را در فضا رنگ CIELab نشان می‌دهند. چون نمونه ۱ فاقد رنگ مورد نظر بود، تحت آزمون CIELab قرار نگرفت.

### ۳-۴- آزمون مختصات رنگی (CIELab)

برای تعیین مختصات رنگی رنگدانه از آنالیز CIELab استفاده شد. فضای رنگی CIELab در یک مختصات سه‌بعدی معرفی می‌شود که محور عمودی آن ( $L^*$ ) درصد بازتاب نوری رنگدانه را از کمترین حالت در صفر (سیاه) تا بیش‌ترین حالت در ۱۰۰ (سفید) نشان می‌دهد. دو محور دیگر آن  $a^*$  و  $b^*$  بدون واحد بوده که مثبت بودن  $a^*$  بر غالب بودن طیف رنگ قرمز، و منفی بودن آن بر چیرگی طیف رنگی سبز اشاره دارد. همچنین مثبت و

جدول (۳): مختصات رنگی نمونه‌های ۲ تا ۵

نمونه	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$c^*$	$-a^*/-b^*$	$h^\circ$
۲	۴۱/۰۸	-۱۳/۲۸	-۲۲/۴۸	۲۶/۱۱	۰/۵۹	۲۳۹/۴۳
۳	۳۶/۵	-۷/۷۱	-۱۳/۹۳	۱۵/۹۳	۰/۵۵	۲۴۱/۰۳
۴	۴۵/۱۹	-۲۲/۷۸	-۱۸/۰۷	۲۸/۴۶	۱/۲۶	۲۱۶/۸۵
۵	۴۹/۷۴	-۱۵/۶۳	-۷/۰۲	۱۷/۱۳	۲/۲۲	۲۰۴/۱۹



شکل (۷): مختصات ( $-a^*$  و  $-b^*$ ) نمونه‌های الف (۲، ب، ج، ۳، د و ۵) در فضای رنگ CIElab

این نمونه و تشکیل رادیکال‌های  $S_2^-$  بیش‌تر نسبت به سایر نمونه‌هاست.

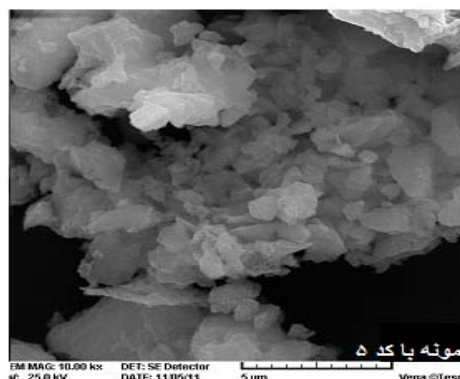
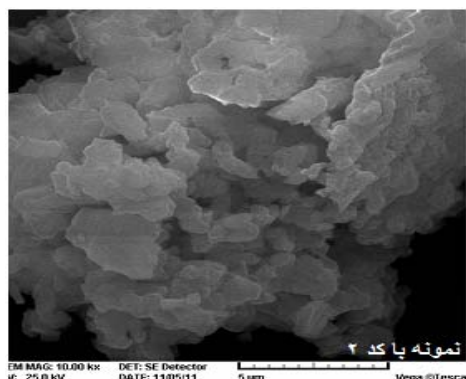
نتایج نشان داد رادیکال‌های گوگرد که عامل ایجاد تنوع رنگی در اولترامارین هستند، با استفاده از نسبت‌های مناسب سدیم و گوگرد در ترکیب قابل کنترل هستند و از این طریق می‌توان به رنگ‌های متنوعی در محدوده سبز آبی دست یافت. همچنین شدت رنگ آبی به قلیائیت ترکیب بستگی دارد و با افزایش درصد سدیم، افزایش می‌یابد.

### ۳-۵- بررسی مورفولوژی

شکل ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه ۲ و ۵ را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل ۷ و جدول ۳ مشخص است نمونه ۳ که بالاترین شدت رنگ آبی را دارد، نسبت به سایر نمونه‌ها مقدار  $-a^*/-b^*$  کم‌تری دارد و این نکته قابل توجه است که نمونه‌های ۲ و ۳ هر دو،  $-b^*$  بیش‌تری نسبت به  $-a^*$  دارند که تاییدی بر غالب بودن رنگ آبی در آن‌هاست، اما همان‌طور که مشخص است اختلاف بیش‌تر بین  $-a^*$  و  $-b^*$  در نمونه ۳ نسبت به نمونه ۲ بیان‌گر بالاتر بودن خلوص رنگ آبی در نمونه ۳ است.

در نمونه ۴، مشاهده می‌شود مقدار عددی  $-b^*$  و  $-a^*$  تقریباً به هم نزدیک شده و نسبت  $-a^*/-b^*$  حدود ۱/۲ می‌شود که بیان‌گر ایجاد تعادل بین رادیکال‌های  $S_2^-$  و  $S_3^-$  و ایجاد رنگ سبز آبی است، اما در نمونه ۵، نسبت  $-a^*/-b^*$  حدود ۲/۲۲ شده که بیش‌ترین مقدار را دارد و نشان دهنده غالب بودن شید سبز در



شکل (۸): تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های ۲ و ۵

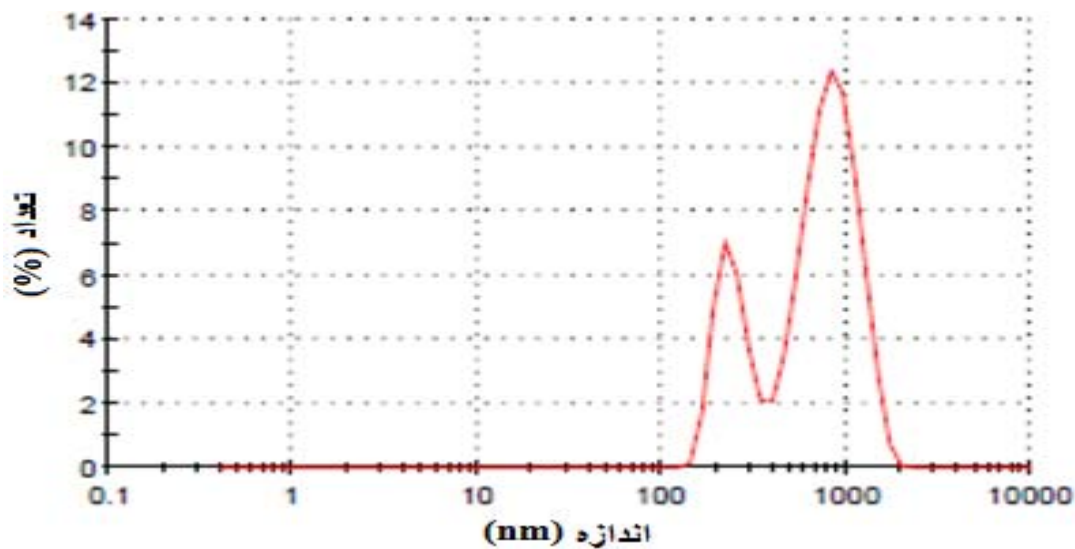


دستگاه‌های فراوری شوند. همان‌طور که مشاهده می‌شود اندازه ذرات رنگدانه‌ها در حدود یک میکرون است.

### ۳-۶- توزیع اندازه ذرات

شکل ۹ نمودار توزیع ذرات نمونه ۲ را نشان می‌دهد. میانگین اندازه قطر به دست آمده ذرات نمونه، ۱۰۷۰ نانومتر (حدود ۱ میکرومتر) است که با تصاویر میکروسکوپ الکترونی همخوانی دارد. با توجه به این که اندازه متوسط ذرات رنگدانه اولترامارین تجاری در محدوده ۵-۷ میکرومتر تغییر می‌کند [۴]، نمونه‌ها مناسب هستند. البته بدیهی است که با آسیاب کردن می‌توان به دانه‌بندی ریزتر نیز دست یافت.

همان‌طور که در تصویر دیده می‌شود ذرات در اثر انرژی سطحی زیادی که بر اثر ریزدانگی ایجاد شده، به یکدیگر چسبیده‌اند و تشکیل آگلومره داده‌اند. ساختار اولترامارین به صورت یک شبکه مکعبی است [۲]، اما از آنجا که نمونه‌ها بعد از سنتز تحت عملیات آسیاب و شست‌وشو قرار گرفته‌اند، شکل مکعبی دانه‌ها تا حدودی تغییر یافته و از ساختار اولیه خارج شده است. با انجام عملیات آسیاب، انتظار می‌رفت شکل نمونه‌ها به سمت کروی میل پیدا کند، اما همان‌طور که در تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه قابل مشاهده است، ذرات تا حدودی گوشه‌دار هستند که این دلیلی بر سختی بالای رنگدانه اولترامارین است، به دلیل همین سختی بالا، ذرات اولترامارین می‌توانند باعث سایش



شکل (۹): توزیع اندازه ذرات نمونه ۲

سبز و با افزایش گوگرد طیف رنگی به آبی تمایل پیدا می‌کند. همچنین مشاهده شد که شدت رنگ آبی به میزان قلیائیت ترکیب وابسته بوده و با افزایش درصد سدیم، افزایش می‌یابد. آنالیز توزیع اندازه ذرات مشخص کرد رنگدانه حاصله دارای ذراتی در حدود ۱ میکرومتر است. دست‌یابی به رنگ‌های متنوع در محدوده سبز-آبی با کنترل نسبت عوامل رنگ‌زا از نتایج مثبت این پژوهش محسوب می‌شود.

### ۴- نتیجه‌گیری

سنتز اولترامارین‌های سبز و آبی با کنترل نسبت سدیم به گوگرد با استفاده از کاتولن در دمای  $75^{\circ}\text{C}$  صورت گرفت. نتایج نشان داد مقدار رادیکال‌های گوگرد به عنوان عامل ایجاد کننده طیف‌های مختلف رنگی در اولترامارین، با بهینه کردن نسبت سدیم به گوگرد قابل کنترل است. بر اساس نتایج با کاهش مقدار گوگرد، رادیکال‌های  $\text{S}_2^-$  افزایش یافته و طیف رنگی به

Dyes and Pigments, Vol. 58, pp. 73-82, 2003.

- [10] J. Fabian, N. Komih, R. Linguerrri & P. Rosmus, "The absorption wavelengths of sulfur chromophores of ultramarines calculated by time dependent density functional theory", *Journal of Molecular Structure*, Vol. 801, pp. 63-69, 2006.

- [11] "Elemental sulfur", Chemistry department, University of Washington, Seattle Washington 98195, and Inorganic material research Division, Lawrence Berkeley laboratory, University of California Berkeley, 1975.

- 
1. Lapis lazuli
  2. Badakhshan
  3. Sodalite
  4. Nosean
  5. Hauyne

## ۵-قدردانی و تشکر

نویسندگان مقاله از دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تاکستان، برای تامین منابع مالی انجام این پژوهش قدردانی می نمایند.

## ۶-مراجع

- [1] G.D. Smith, R.J. Klinshaw, "The presence of trapped carbon dioxide in lapis lazuli and its potential use in geo sourcing natural ultramarine pigments", *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 10, pp. 415-421, 2008.
- [2] G. Baxbaum, G Pfaff, "Industrial inorganic pigment", 3rd ed., Wiley-VCH, 2005.
- [3] S. Kowalak, A. Jankowska & S. Zeidler, "Ultramarine analogs synthesized from cancrinite", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 93, pp. 111-118, 2006.
- [4] A. A. Landman, D. de Waal, "Flay ash as a potential starting reagent for the synthesis of ultramarine blue", *Materials Research Bulletin*, Vol. 39, pp. 655-661, 2003.
- [5] E.C. Pascual, R.S. Puche, A.G. Herrero & J. Romero de paz, "Cluster ordering in synthetic ultramarine pigments", *Microporous And Mesoporous Materials*, Vol. 116, pp. 344-351, 2008.
- [6] S. Kowalak, A. Jankowska & A.B. Wieckowski, "Sulfur radicals embedded in various cages of ultramarine analogs prepared from zeolites", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 180, pp. 1119-1124, 2007.
- [7] J.P. Sancho, O.J. Restrepo, P. Garcia & J. Ayala, "Ultramarine blue from Asturian hard kaolins", *Clay Pigment Science*, Vol. 41, pp. 133-142, 2008.
- [8] A. Jankowska, S. Kowalak & S. Zeidler, "Synthesis of ultramarine analogs from erionite", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 110, pp. 570-578, 2007.
- [9] D.G. Booth, S.E. Danna & M.T. Weller, "The effect of the cation composition on the synthesis and properties of ultramarine blue", *Journal of*