مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (19) العدد (6) 1997
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research –Basic Science Series Vol. (19) No (6) 1997

دراسة إمكانية تحضير عينات زجاجية تحوي على مركبات ذات اتحادات عنصرية ثابتة للتحليل بواسطة XRF

علي خضر*
الدكتور محمد معروف**

الملخّص

تم التوصل إلى تحضير عينات زجاجية بإدخال مركبات ذات اتحادات عنصرية ثابتة (Stoichiometric compounds) مثال المعقدات المتعددة غير المتجانسة (HPC)، للتحليل بوساطة XRF.

أشارت النتائج إلى أن معقد تنغستو فوسفات من النمط 2:17 هو أفضل المركبات المدروسة لتشكيل عينات زجاجية تفيد في تحليل عدد من العناصر المعدنية مثل التنغستين وبخطأ معياري نسبي لا يزيد عن 3.9%.

* هيئة الطاقة الذرية السورية، قسم الكيمياء، دمشق، ص.ب 6019.
** جامعة تشرين، كلية العلوم، قسم الكيمياء.

مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية - سلسلة العلوم الأساسية المجلد (19) العدد (6) 1997
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research -Basic Science Series Vol. (19) No (6) 1997

Preparing Glass Samples for Metal Determination

Dr. Ali KHODER*

Dr. Mohammad MAAROUF**

❐ ABSTRACT ❐

Glass samples containing stoiehiometric compounds, egthe beteropoly compounds (HPC) have been prepred for X-Ray analysis.

The tungstophosphate 2:17 type showed a good ability to form fusion glass samples for the determination of metals, such W. with a relative standard error (Sr) not exceeding 3.9%.

* Syrian Atomic Agency, Department of Chemic, Damascus, Syria.

** Lecturer at the Department of Chemic, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

نقد غدا تحديد تركيز أي عنصر من العناصر الكيميائية في العينات الطبيعية (الجيولوجية الترابية، البيئية، الغذائية...) والصنعية (التعدينية والكيميائية...) أمراً هاماً، وذلك بعد التقدم العلمي الكبير في مسار الأبحاث الدقيقة الجارية وفي مجال تقدم الأجهزة المستثمرة لإجراء التحاليل المطلوبة. ولا يخفى علينا أن الجزء الأساسي في التحليل الدقيق يتعلق بتحضير العينة. وهكذا من الطبيعي أن نلجأ إلى عدد وافر من الطرق التحليلية المتوافرة للوصول إلى تحليل موثوق وذي قيمة اقتصادية نذكر فيما يلي أهم الطرق المتوفرة لتلبية مقتضيات التحليل في الدقة والوثوقية، ويتمثل ذلك في طريقة الصهر (Fusion Method). وتعتبر مميزات تقنية الصهر معروفة وأهمها:

1- الحصول على عينات متجانسة التركيب،
2- التخلص من مفعول الكثافة والحجوم المختلفة للحبيبات،
3- ضبط مفعول "المادة الحاملة" (Matrix Effect) وجعله أقل مما يمكن،
4- سهولة تحضير العينات العيارية.

إلا أنه في الوقت نفسه ما تزال هنالك بعض المساوئ مثل:

1- الزمن اللازم لتحضير العينات.
2- الحاجة إلى جهد شخصي ملحوظ.
3- مشاكل أساسية تتعلق بتوعية المركبات المعالجة، مثل: المركبات الطيارة (الماء والكربونات...) والتي يمكن أن تفقد أثناء عملية المعالجة.

أما فيما يتعلق بالمشاكل غير المتأصلة في طبيعة الطريقة، فيمكن أن تحل بإجراء حل مناسب، ونذكر مثالاً على ذلك: مشاكل فقد الوزن الناتج عن عملية الحرق (Weight Loss on Ignition-LOI)، إذ تحل هذه المشاكل في حال كون فقد الكتلة أقل من 20% وذلك بإجراء تصحيح رياضي 1-5 أو بإضافة SiO_2 لتعويض الضائع (6)، علماً أن هذا الحل غير مجد دائماً.

لقد وجد أن عملية تكليس (Calcination) الأولية لصنف من العينات الكربوناتية واستخدام نسبة 1:10 من العينات إلى المصهور (Samples – flux) يقود إلى تحديد العناصر الأساسية بدقة ويخلصنا هذا الإجراء في الوقت نفسه من إجراء تصحيح رياضي (LOI) أو إجراء تصحيح أولي على تركيز العناصر في العينة.

نذكر هنا أن إحدى الطرق المفيدة في مجال تحضير العينات الزجاجية عبارة عن طريقة التمديد الخفيف (Low-Dilution-Fusion=LDF) ودقة التحليل باستخدام هذه الطريقة من مرتبة الطرق التقليدية الأخرى، مثل طريقة العامل الماص الثقيل (Heavy-Absorber Method). يتم عادة تحديد المعاملات التجريبية في مجال تراكيز تغطي العينات المحللة. وهنا لابد من إيجاد معاملات التصحيح الضرورية الناتجة عن عمليات الفقد أو الزيادة في أثناء الاحتراق (Large Ignition Lossess/Gain).

من الفوائد الهامة المكتسبة عن طريقة التمديد الخفيف: التحليل الآلي لعينات مختلفة (الجيولوجية والصناعية: التربة، الفلزات، الزجاج، الاسمنت، الخلائط...) مع استخدام قرص واحد لعينة عيارية. يفرض الخط العام لاستخدام طريقة الصهر، اقتناء عينة عيارية ممثلة للعينات المحللة. وهكذا، فإن إجراء تحليل عينات ذات "مادة حاملة" (Matrix) تختلف في تركيبها عن الخط العام للعينات المحللة، يستدعي البحث أولاً في إمكانية الحصول على هذا الجانب الجديد من العينات العيارية. سنعرض في هذا العمل دراسة تحليلية

تكشف لنا عن إمكانية تحضير عينات زجاجية ذات طابع يتعلق بإدخال "مواد ذات تركيب عنصري محـــدد ومعنوم" (Stoichiometric Compounds) إلى المزيج المشكل للمادة المصهورة.

أخذنا مثالاً على هذه المواد: المعقـــدات المتعـــددة غيـــر المتجانســـة (HPCs = Heteropoly Compounds). إذ تملك هذه المواد صيغة كيميائية محددة ومعلومة. كما أن هذه المـــواد تتحـــول نتيجـــة لصهرها بدرجات الحرارة المرتفعة إلى مزيج من الأكاسيد البسيطة المعلومة التركيز. وهكـــذا فإنـــه مـــن المتوقع، فيما لو استخدمت شروط العمل الصحيحة لتحضير العينات الزجاجية (وخاصة استخدام طرق الصهر الآلي)، لحصلنا على عينات عيارية لمزيج من الأكاسيد التي تدخل في قوام عدد كبير من الخلائط المعدنية.

العمل التجريبي:

استخدمت المواد التالية لتحضير عينات زجاجية:

1- أكسيد البور B_2O_3 كمادة قابلة لتشكيل جسم صهور.

2- ماص ثقيل (Heavy absorber). استخدام أكسيد الرصاص PbO لتحضير عينات زجاجية بـــدرجات حرارة منخفضة نسبياً (في حدود 800-900°م).

3- المعقدات HPC: مادة ذات تركيب عنصري ثابت ومحدد، نذكر من هذه المعقدات كـــلاً مـــن الأمـــلاح التالية:

- ملح تنغستو الأمونيوم من النمط 2:18 [$(NH_4)_6P_2W_{18}O_{62}.28H_2O$].
- ملح تنغستو البوتاسيوم من النمط 2:17 ($K_{10}P_2W_{17}O_{61}.32H_2O$).
- ملح تنغستو البوتاسيوم من النمط 2:16 ($K_8P_2W_{16}O_{58}.26H_2O$).
- ملح تنغستو الصوديوم من النمط 2:15 ($Na_{12}P_2W_{15}O_{56}.26H_2O$).

تم تصنيع هذه الأملاح وفق ما يلي: انطلاقا من تنغستات الصوديوم وحمض الفوسفور المركز ثـــم الغليان والحصول على $Na_6P_2W_{18}O_{62}$ أولاً، الـــذي يرســـب بإضـــافة NH_4Cl علـــى هيئـــة (NH_4) $P_{62}W_{18}O_6$-$14H_2O$ لفصل الاتير وHCl على شكل $H_6P_2W_{18}O62.xH2O$ وتحضير الأنماط البـــاقين انطلاقاً من P_2W_{18} وفق شروط خاصة.

4- استخدمت الأملاح التالية لبناء منحني المعايرة: فوســـفات أحاديـــة البوتاســـيوم KH_2PO_4 كربونـــات البوتاسيوم K_2CO_3 أكسيد التنغستين WO_3 أو تنغستات الصوديوم Na_2WO_4. وكانت جميع المواد أعـــلاه من درجة GR.

حضرت مجموعة من العينات المجهولة (HPC) والعينات العيارية وذلك بوزن كميات مناسبة من أملاح هذه المواد وفق الجدولين (1) و(2).

الجدول (1): الكميات اللازمة من المعقدات HPCs لتحضير العينات الزجاجية

No. Bample	2:18	2:17	2:16	2:15
1	0.4	0.8	0.1	0.4
2	1.2	1.2	0.8	0.8
3	1.8	1.3	1.2	1.2
4	2.0	2.0	1.6	1.6
5	2.4	2.4	2.0	2.0
6	2.8		2.4	2.4
7			2.8	

الكمية النهائية للمزيج 20g. نحسب كمية B_2O_3 من:

$mB_2O_3 = 10-(mHPC+mPbO) = 6-mHPC$

حيث $mPbO = 14g$

الجدول (2): الكميات اللازمة من المواد والأكاسيد لتحضير العينات الزجاجية

Hobmplo	K_2CO_3	KH_2PO_4	WO_3
1	0.0226	00.111	0.0614
2	00450	0.0220	0.3208
3	0.0901	0.0443	0.6416
4	0.1350	0.0665	0.9624
5	0.1790	0.0888	1.231
6	0.2250	0.1108	1.6039
7	0.2699	0.1329	1.9247
8	0.3148	0.1551	2.2455

الكمية النهائية 20g وكمية $PbO = 14g$

$mB_2O_3 = 6-mOxides$

ثم نقل هذا المزيج إلى بواتق من البورسلان وأدخلت في فرن كهربائي درجة حرارته 800-850°م واستمرت عملية التعرض لهذه الدرجة مدة 30 دقيقة قيست العينات الناتجة باستخدام جهاز التلفور بالأشعة السينية (XRF) باستخدام منبع (^{109}Cd)mci) المرتبط بمحلل متعدد الأقنية MCA-35+.

النتائج والمناقشة:

لقد استخدم أكسيد البور كمادة صهورة (Flux) وبوجود المادة الماصة الثقيلة PbO، وبينت النتائج أن اختيارنا لأكسيد الرصاص أفضل من أكسيد البزموت في هذه المرحلة نظراً لتشكيل عينات أكثر تجانساً بينما لا تتشكل عينات من السيراميك بحضور أكسيد البزموت إلا بدرجات مرتفعة نسبياً >1000°C، علماً أن هذا الأكسيد فقط قد أعطى عينات متجانسة في حالات أخرى مع مزائج لأكاسيد معقدة مثل $10La_3Ga_5SiO_{14}$.

لقد أظهرت النتائج إمكانية تشكيل عينات مكونة من المزيج الأكسيدي التالي:

$[Na_2O(K_2O)-P_2O_3-WO_3]$

تشكل مجموعة الأكاسيد التي بين قوسين المادة الأساسية للعينة المجهولة وتقع تراكيزها في المجال التالي:

$C_{Na} = 0.01-0.7\%$, $C_K = 0.10-0.90\%$, $C_P = 0.01-0.3\%$, $C_W = 1-10\%$

تبين نتائج الجدول رقم (1) الخطأ المعياري النسبي (Sr) لمجموعة العينات المقيسة بطريقة الشاهد الخارجي وقورنت النتائج بعينات عيارية محضرة من أكاسيد بسيطة وبعينات عيارية محضرة بطريقة الضغط.

بالمقارنة نجد أن Sr للعينات العيارية والمجهولة المحضرة الصهر من مرتبة واحدة إلا أن Sr في هذه الحالة أكبر من Sr للعينات المحضرة بطريقة الضغط وهذا خلافاً لما هو متوقع. مما يؤكد على ضرورة اتباع طريقة تحضير العينات بطريقة الصهر باستخدام النظام الآلي للحصول على عينات متجانسة تماماً.

تؤكد نتائج الجدول رقم (3) أن اتباع طريقة الشاهد الداخلي (اختيار الرصاص شاهداً داخلياً في هذا العمل)، يمكن أن تفي بمتطلبات الدقة الكافية مقارنة مع نتائج العينات المضغوطة.

وفي كلتا الحالتين (استخدام طريقة الشاهد الداخلي والخارجي) نلاحظ أن المركب من النمط P_2W_{17} هو أكثر المركبات مقدرة على تشكيل عينات متجانسة وصالحة للقياس باستخدام تقانة XRF.

حدد محتوى التنغستين في العينات الزجاجية الناتجة عن صهر معقدات تنغستو الفوسفات مختلفة الأنماط (الجدول رقم 4) باستخدام منحني معايرة العينات المحضرة من أكاسيد بسيطة.

تؤكد نتائج هذا الجدول إمكانية تحديد محتوى هذه المعقدات باستخدام طريقة الصهر المقترحة وبدقة جيدة.

الجدول (3): نتائج قياس الخطأ المعياري النسبي (Sr) بطريقتي الشاهد الخارجي والداخلي لسلاسل من العينات محضرة بطريقتي الصهر والكبس

المركب	Sr بطريقة الشاهد الخارجي (n = 5)	Sr بطريقة الشاهد الداخلي (n = 5)
2:18	0.039	0.021
2:17	0.009	0.016
2:16	0.059	0.036
2:15	0.023	0.032
FG Samples	0.038	0.027
Pellet Samples	0.028	0.045

FG Samples: العينات المحضرة بطريقة الصهر للأملاح والأكاسيد البسيطة.

Pellet Samples: العينات المحضرة بطريقة الضغط للأملاح والأكاسيد البسيطة.

الجدول (4): تحديد مستوى التنغستين في معقدات تنغستو الفوسفات المختلفة الأنماط بطريقة الصهر

المعقد	تركيز التنغستين %		الخطأ النسبي
	النظري	العملي	$E = \|C_0-C_x\| / C_0$
2:18	4.07	3.81	0.059
	5.44	5.56	0.021
	6.82	6.33	0.072
	8.20	7.91	0.036
	9.60	8.85	0.078
2:17	2.46	2.42	0.04
	3.72	3.58	0.03
	4.92	4.96	0.010
	6.21	6.15	0.009
	7.45	7.28	0.023
2:16	2.53	2.68	0.059
	4.18	4.41	0.055
	6.36	6.71	0.055
	7.65	7.24	0.054
	8.95	9.39	0.049
2:15	1.35	1.40	0.039
	2.67	2.74	0.027
	5.41	5.99	0.107
	6.78	7.01	0.033
	8.13	8.77	0.078

C_0: عبارة عن تركيز التنغستين النظري (محسوباً من صيغة المعقد) في العينة الزجاجية المحضرة، بعد إجراء التصحيح الرياضي الناتج عن فقد الكتلة نتيجة المعالجة الحرارية %.

C_x: تركيز التنغستين العملي (محسوباً من القياس تقانة XRF)%.

REFERENCES المراجع

[1]- R. Tertin, X-Ray Spectrom 452 (1975).
[2]- W. K. de jongh, X-Ray Sprctrom 8.52 (1979).
[3]- R. Lettouillier, S. Tuimeland F. Claisse, Adv. X-Ray Anal. 20,459 (1976).
[4]- W.k. de jongh, Sci. Lnd. 7.11 (1976).
[5]- J.E. van den Enk, J.J. Janssen and W-Ray Spectrom 2.33 (1958).
[6]- J.F. Lnggait, Jr. FE. Lichte and J.S. Wahlgberg, U.S. geol Surv. Prof. Pap, No.1260, pp.683-687 (1974).
[7]- E.A. Nikitina, Geteroplisoedineniya, M, GNTIKHI, (1962).
[8]- Ali Khuder, der dis, M, s135 (1988).
[9]- Mohmmad Marouf, dis. M., s.161 (1990).