

تركيب عناصر حساسة لتحديد غاز كبريت الهيدروجين في البيئة المحيطة

الدكتور محمد معروف*

(تاريخ الإيداع 19 / 1 / 2009. قُبل للنشر في 17/3/2009)

□ الملخص □

درست مشكلة تركيب بنى غير متجانسة زجاجية المظهر على أساس مزيج مؤلف من أكسيدي البزموت والبور. إذ تمكنا من وضع طريقة محددة لتشكيل طبقة منشطة من الفوسفات ، التي رسبت على سطح المادة الزجاجية ، بعد رشها بمحلول مشبع من مولبيدو حمض الفوسفور ومحلول مشبع من بارامولبيدات الأمونيوم. استطعنا بواسطة العناصر الحساسة التي قمنا بتركيبها ، تحديد محتوى غاز كبريت الهيدروجين في البيئة المحيطة وذلك عن طريق قياس الناقلية الكهربائية للعنصر الحساس الملامس للهواء الذي تتراوح كمية غاز كبريت الهيدروجين فيه ، من 4 mg/m³ إلى 60 mg/m³ بخطاً معياري نسبي لايزيد عن 0.03 .

الكلمات المفتاحية : عنصر حساس، عامل منشط ، ناقلية كهربائية، بنى غير متجانسة، بيئة محيطة، غاز كبريت الهيدروجين .

مكان إجراء البحث : روسيا - موسكو - أكاديمية موسكو للكيمياء التكنولوجية الدقيقة (MNTXT).

* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

The Synthesis of Sensory Elements to determine H₂S (g) In the Ambient Environment

Dr. Mohammad Marouf *

(Received 19 / 1 / 2009. Accepted 17/3/2009)

□ ABSTRACT □

A study has been made about the problem of hidropolycompounds HPC, having glass appearance, consisting of Bismuth and Boron Oxides. We could set a definite method system to form an activating layer from the phosphate, sedimented on the surface of the glassy material after spraying it with a saturated solution of phosphoric Acid Molybdenum and saturated solution of Ammonium Paramolybdates. By means of the composed sensory elements we could determine the content of the H₂S in the ambient environment, by measuring the conductivity of the sensory element in touch with the air in which the quantity of H₂S ranges from 4mg/m³ to 60 mg / m³ with a standard relative error not exceeding 0.03.

Key Words: Sensory Element, Hidropolycompounds, Electrical Conductivity, activating factor, Ambient Environment, Hydrogen sulfide gas .

Place of Research: Russia – Moscow , Moscow Academy for Micro – Techno – Chemistry

*professor , Department of Chemistry, Faculty of Sciences , Tishreen University ,Latakia- Syria.

مقدمة:

أدى التطور العاصف للصناعة إلى توجه أغلبية الباحثين للبحث عن حلول مناسبة للمشاكل البيئية الناجمة عن مفرزات المنشآت الصناعيّة الكبيرة، من المواد الكيميائية السامة، التي تعدّ خطراً يهدّد حياة الكائنات الحية المختلفة. وقد انحصرت مساعي العديد منهم في إمكانية تحديد محتويات هذه المواد بالسرعة التي تتناسب مع متطلبات العصر الحديث، والدقّة التي تتطلبها طرائق التحليل المتقدّمة. تعدّ الغازات المنطلقة من فوهات المصانع من أكثر الملوثات خطراً على حيات الكائنات الحيّة. ومن المعروف أنّ هناك صعوبة في تحديد نسبة هذه الغازات بواسطة الطرائق الكيميائية التقليدية، وهي الطرائق التي تتطلّب مزيداً من الوقت، وهي لا تحقّق الدقّة، والصحة المطلوبتين للوصول إلى نتائج تحليل أقرب إلى الواقعية.

استخدمت العينات الصلبة، ذات المظهر الزجاجي، المكوّنة من المزيغ الأوكسيدي لعنصري البور، والبيزمويت ($Bi_2O_3 - B_2O_3$) منذ الثمانينات، في تحديد نسبة العناصر المعدنية المكوّنة لبعض المواد الصناعية [1، 2]، والترب الزراعيّة [3]، والفلزّات [4] باستخدام الطرائق الطيفيّة المختلفة، وبصورة خاصّة مطيافية أشعة رونتجن المتفلورة XRF.

والمعروف أنّ استخدام العينات القياسية المبنية على أساس أكسيد البور، وأكسيد البيزمويت في تحديد محتويات الغازات الملوّثة للهواء الجوّي، مسألة ليست سهلة، وهي تحتاج إلى استخدام تقانات بمراحل متعدّدة. لذلك كان لا بدّ من البحث عن وسائل قياس متطورة لمحتوى بخار الماء، وغازات النشادر، وكبريت الهيدروجين، وثنائي أكسيد الكبريت، وغازات الكربون والأزوت المختلفة، وغيرها من الغازات السامة في الهواء الجوّي. تركّزت الأبحاث العلمية الهادفة إلى حلّ هذه المشكلة في تصميم وتركيب عناصر حساسة انتقائية لتحديد محتوى كلّ من الغازات السامة المذكورة في الهواء الجوّي، فمنهم من استخدم المركّبات المتعدّدة غير المتجانسة المحتوية على الفوسفور، في تحديد نسبة غاز النشادر في منطقة انتشاره [5]، ومنهم من استخدم معدّ النيكل مع ثنائي ميثيل غليوكسيم $Ni(HDm)_2$ كعنصر حسّاس لغاز النشادر [6]. لكن عدم ثباتيّة هذه العناصر أمام الظروف الخارجيّة المحيطة دفع الباحثين إلى تصميم عناصر حساسة أخرى أكثر ملائمة لمقاومة العوامل الجوّية والميكانيكيّة، وذات استمرارية أطول في تحديد نسبة هذه الغازات في البيئة المحيطة. كان البروفيسور الروسي كوتفيتسكي وفريقه أوّل من أخذ من العينات الزجاجية العيارية المكوّنة من البيزمويت والبور منطلقاً لتصنيع عناصر حساسة لبخار الماء في الهواء الجوّي، وذلك بعد القيام بإدخال مواد منشطة إليها [7]. عملنا في بداية هذا البحث على تغيير شروط الحصول على العينات الزجاجية ذات التركيب $Bi_2O_3 - B_2O_3 - MoO_3$ ، من خلال إتمام هذه العمليّة عند درجات الحرارة العاليّة عبر مرورها بأكثر من مرحلة أثناء عملية التبريد. وقد عمدنا إلى استبدال أكسيد الجرمانيوم الذي استخدم في العمل [8] بأكسيد الموليبدينيوم الأكثر وفرة، والأرخص ثمناً.

هدف البحث وأهميته:

يهدف هذا البحث إلى اصطناع عناصر حساسة لغاز كبريت الهيدروجين الموجود في الوسط المحيط، مكوّنة بصورة أساسية من المزيغ الأوكسيدي المترجّج (المشكل للمادة الزجاجية المظهر) لعنصري البور، والبيزمويت، لما في ذلك من أهمية في تطوير وسائل مراقبة التلوث الناتج عن المنشآت الصناعية.

طرائق البحث ومواده:

- 1 - الأجهزة والأدوات اللازمة :
 - فرن كهربائي عدد / 2 / مجهزان ببرنامج حراري زمني .
 - مجهر عادي من النوع LOMO .
 - ميزان تحليلي حساس من النوع AND GR – 200 يعمل بحساسية 0.00001 gr .
 - جهاز ناقلية كهربائية من النوع 7 – 8 . E يعمل بدقة قياس 10^{-7} sm .
 - مجموعة ترسيب الطبقة الحساسة على سطح العينة الزجاجية مؤلفة من / منظم جهد كهربائي ، محرك كهربائي، خلاط زجاجي، سخانة كهربائية، ميزان حرارة زئبقي.
 - مجلخ كهربائي يدور بصورة شاقولية، وهو من النوع sturm BG 60 / 25 .
 - حوالة من البيريكس محدبة القعر، ذات ثلاثة مداخل .
 - بوتقات من مزيج يحتوي على أكسيد الألمنيوم، سعة 30ml عمقها حوالي 7cm وأخرى سعة 50cm عمقها 3cm .
 - ورق صقل من النوع LUX قياس K1200 و K600 .
 - ورنيش من النوع positive – 20 .
 - دهان ناقل للكهرباء من النوع KOHTAKTOJI روسي الصنع .
 - جلد طبيعي لتنعيم السطح .
 - مبرد لصناعة أثلام على سطح العينة الزجاجية .
 - أسلاك نحاسية بقطر 0.2mm .
- 2 - المواد الكيميائية اللازمة :
 - أكسيد البزموت عالي النقاوة Bi_2O_3 .
 - أكسيد البور عالي النقاوة B_2O_3 .
 - أكسيد الموليبدينيوم عالي النقاوة MoO_3 .
 - أورثو حمض الفوسفور H_3PO_4 المركز .
 - حمض الكبريت الكثيف.
 - هيدروكسيد الصوديوم الصلب عالي النقاوة .
 - كبريتيد الصوديوم المتبلور عالي النقاوة $Na_2S \cdot 9H_2O$.
 - حمض الأسكاربيك عالي النقاوة .
 - موليبدو حمض الفوسفور $H_3[PMo_{12}O_{40}]$.
 - بارا موليبدات الأمونيوم النقية $(NH_4)_6Mo_{12}O_{24}$.

العمل التجريبي :

تضمّن العمل التجريبي لهذا البحث ثلاث مراحل هي :

1 - اصطناع عيّنات زجاجيّة من مزيج أكسيدي أساسه أكسيد البزموت ، وأكسيد البور ، وأكسيد الموليبدينيوم $Bi_2O_3, 27\% B_2O_3, 3\% MoO_3$ / 70% : استخدمنا لهذه الغاية ميزان تحليلي حساس ، يعمل بحساسية 0.00001 gr . وضعنا المزيج الأكسيدي في جرن من العقيق ، قمنا بعملية الخلط بهدوء ، ودون القيام بعملية ضغط على حبيبات المزيج الصلب المسحوق نقل المزيج بالكامل إلى بوتقة من أكسيد الألمنيوم الذي يقلل من تلوّث مصهورة المزيج أثناء عملية الصهر. أدخلت البوتقة إلى مرمّدة كهربائية درجة حرارتها 1273 K . أخرجت البوتقة من المرمّدة بعد مضي عشرين دقيقة بواسطة ملقط معدني طويل الذراع ، حرّكت المصهورة بطريقة التدوير لتحقيق عملية التجانس الجيد ، أعيدت البوتقة مع المصهورة ، وتركت مدة خمس عشرة دقيقة ، أخرجت من المرمّدة مرّة أخرى ، حرّكت - أيضا - بطريقة التدوير ، كرّرت هذه العملية عدّة مرّات خلال ساعة واحدة ، وهو زمن بقاء البوتقة داخل المرمّدة ، أخرجت البوتقة من المرمّدة بعد مرور ساعة واحدة لعملية الصهر عند الدرجة المذكورة أعلاه ، ونقلت المصهورة إلى بوتقة أخرى من البورسلان سعتها 50 ml ، وعمقها 3 cm ، وقطر فوهتها العلوية 10 cm ، وذلك عند درجة حرارة الغرفة ، وبعد تحوّل المصهورة إلى قطعة صلبة ، نقلت البوتقة مع الكتلة المترجّجة إلى مرمّدة كهربائية ثانية ، درجة حرارتها 400°C ، وتركت عند هذه الدرجة لمدة 12 hours وأخرجت بعدئذ لتبرد عند درجة حرارة الغرفة ، وذلك بهدف الحصول على عيّنات زجاجيّة ثابتة لا تتأثر بالعوامل الخارجية ، ولا بالأفعال الميكانيكية (بسبب التخفيف من التوتر الداخلي الذي قد ينتج عند التبريد المفاجئ لمصهورة المزيج الأكسيدي) ، التي قد تخضع لها العينات أثناء القيام بعملية الصقل أو غيرها من العمليات الأخرى الشكل (1) .

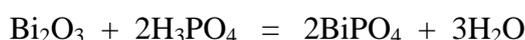


الشكل (1) : عينة زجاجية من المزيج $Bi_2O_3.B_2O_3.MoO_3$

2 - اصطناع العنصر الحساس لغاز كبريت الهيدروجين في السط المحيط :

أنجزت عملية اصطناع العنصر الحساس بعد إخضاع العينة الزجاجية الشفافة إلى مجموعة من العمليات ، الميكانيكية منها والكيميائية ثم الفيزيائية وهي :

- صقل العينة الزجاجية : تمت عملية الصقل باستخدام ورق خاص من النوع LUX مختلف الخشونة / K1200 , K600 / المبلل بالماء لتسهيل عملية الصقل .وتم التأكد من خلو سطح العينة الزجاجية من النتوءات بوضعها تحت عدسة مجهر عادي من النوع JIOMO ، وتم التخلص من البثرات الناعمة جدا بواسطة الصقل على قطعة من الجلد الطبيعي.
- ربط العينة الزجاجية بناقلين من معدن النحاس: استخدم ميرد عادي من أجل الحصول على تلمين متوازيين فوق سطح العينة الزجاجية، المسافة بينهما (8-10)mm. إذ تم تثبيت السلكين النحاسيين داخل التلمين الشكل (2) .
- تغطية المنطقة الواقعة خارج التلمين بدهان خاص ناقل للتيار الكهربائي، روسي الصنع من النوع KOHTAKTOJI من أجل التحديد الدقيق لمنطقة الحساس. تتقبل العينة عرضة للهواء الجوي عند درجة حرارة الغرفة، لمدة أربع وعشرين ساعة من أجل إعطاء الفترة الزمنية الكافية لجفاف الدهان.
- عزل الوجه الآخر للعينة الزجاجية برشه بمادة ورنيش (لاك) من النوع positiv-20 بعد وضعها داخل صندوق لا يدخله الضوء، مع العمل على تجفيف منطقة الرش بواسطة تيار من الهواء الساخن الكهربائي.
- تنشيط المنطقة الواقعة بين التلمين: نفذت عملية التنشيط بالاعتماد أولاً على ترسيب طبقة من الفوسفات على سطح العينة الزجاجية المكونة من المزيج الأكسيدي البزموبوراتي الموليبديني $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ وذلك بغمر العنصر الحساس في كأس مملوء باورتو حمض الفوسفور المركز، عند الدرجة 100°C بواسطة ملقط غلفت نهايته بغلاف بلاستيكي . تترك العينة الزجاجية لمدة خمس عشرة دقيقة تحت خلاط زجاجي يدور بسرعة 100 دورة / دقيقة ،تم وصله بمحرك كهربائي يمكن التحكم بسرعة دورانه بواسطة مقسّم جهد كهربائي الشكل (3). يرفع العنصر الحساس من داخل الحمض وقد أصبحت المنطقة المكشوفة من سطحه مغطاة بطبقة متجانسة الشحنة من فوسفات البزموت BiPO_4 [9] .



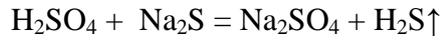
ينقل العنصر الحساس بواسطة ملقط إنمرمودة درجة حرارتها 90°C ، ويترك داخلها حوالي أربع وعشرين ساعة حتى جفاف الطبقة المترسبة. ترش الطبقة المترسبة بمحلول مشبع من باراموليبيدات الأمونيوم، وكذلك بمحلول مشبع من موليبدوحمض الفوسفور، يترك العنصر الحساس بعد ذلك عرضة للهواء الجوي ، لمدة لاتقل عن ثلاثة أيام ، ثم يحرق بوضعه في مرمدة درجة حرارتها 300°C لمدة ساعتين، ومن ثم يصبح العنصر الحساس جاهزا لإجراء عملية تحديد محتوى غاز كبريت الهيدروجين في الوسط المحيط به.

3 - اختبار حساسية العنصر لغاز كبريت الهيدروجين :

أنجزت عملية اختبار إمكانية تحديد محتوى غاز كبريت الهيدروجين بواسطة العنصر الذي تم صنعه، باستخدام جهاز ناقلية كهربائي من النوع E. 7 - 8 ، الذي يعمل بحساسية 10^{-7}sm . إذ تم ربط مأخذي الجهاز بنهايتي سلبي النحاس للعنصر الحساس. أدخل العنصر الحساس المرتبط مع الجهاز إلى داخل حوالة زجاجية ثلاثية الفتحات الشكل (4) ، تحتوي على 50ml من محلول لحمض الكبريت بتركيز مئوي حجمي 7.76% مع الحرص على عدم السماح لتلامس العنصر الحساس مع محلول الحمض.

استطعنا توليد غاز كبريت الهيدروجين عن طريق إدخال محلول كبريتيت الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ بتركيز g/l (0.05 - 0.06) عند $\text{pH} = 13$ ، وذلك لمنع انطلاق غاز H_2S من المحلول نتيجة تفاعل الحمأة لكبريتيد الصوديوم، وأضفنا إلى لتر واحد من هذا المحلول (0.02 g) من حمض الأسكاريك، لمنع شاردة الكبريتيد من

التأكسد تحت تأثير الهواء الجوي. إذ يؤدي التفاعل بين كبريتيد الصوديوم وحمض الكبريت إلى انطلاق غاز كبريت الهيدروجين بنسبة تقترب من نسبة وجوده في الهواء الجوي :



قمنا باختبار صلاحية جهاز الناقلية الكهربائية، قبل البدء بإضافة محلول كبريتيد الصوديوم بوساطة مقاومة كهربائية قياسية 334.6KΩm . أجريت الدراسة الإحصائية على ثلاث سلاسل للقيم المقاسة ، وكان عدد مرات القياس في كل مرة $n = 6$. استخدمت المواصفة القياسية العالمية الحديثة [10] من أجل تحديد دقة، وصحة القياس على جهاز الناقلية الذي سيستخدم في تحديد نسبة غاز كبريت الهيدروجين في الوسط المحيط بالعنصر الحساس. إذ لم يتجاوز الخطأ النسبي المرتكب في عملية القياس المقدار 0.03 .



الشكل (2) العنصر الحساس لغاز كبريت الهيدروجين



الشكل (3) محطة ترسيب فوسفات البزموت على سطح العينة الزجاجية المكونة من





الشكل (4) حوالة زجاجية ثلاثية الفتحات مع خلاط مغناطيسي

النتائج والمناقشة :

أجريت الدراسة على ثلاثة عناصر حساسة مختلفة التنشيط . يتكون العنصر الحساس الأول من مزيج أكسيدي البزموت، $27\% \text{Bi}_2\text{O}_3 - 70\% \text{MoO}_3 - 3\%$ الذي تم تنشيط الطبقة الحساسة فيه برشها بمحلول مشبع من بارا مولبيدات الأمونيوم ، ومحلول مشبع من مولبيدو حمض الفوسفور، وللعنصر الحساس الثاني التركيب $3\% \text{MoO}_3 - 70\% \text{Bi}_2\text{O}_3 - 27\% \text{B}_2\text{O}_3$

لكن تنشيط الطبقة الحساسة عنده كان بواسطة محلول بارا مولبيدات الأمونيوم . ويتركب العنصر الثالث من المزيج الأكسيدي $30\% \text{Bi}_2\text{O}_3 - 70\% \text{B}_2\text{O}_3$ الخالي من أكسيد الموليبيدينوم، تم تنشيطه بمحلول بارا مولبيدات الأمونيوم. إذ تبين نتائج قياس الناقلية الكهربائية، التي تم تحويلها إلى ناقلية كهربائية نوعية $\sigma^* \text{ msM/m}$ ، تزايدها مع تزايد محتوى غاز كبريت الهيدروجين المنطلق داخل الحوالة الزجاجية ضمن المجال، $(0.0 - 60) \text{ mg/m}^3$ بالنسبة للعنصر الحساس الأول والثاني، و انعدام هذه العلاقة بالنسبة للعنصر الحساس الثالث ، الذي يخلو تركيبه من الموليبيدينوم الشكل (5 - c) .

إن استخدام العينات الزجاجية ذات التركيب $70\% \text{Bi}_2\text{O}_3 - 27\% \text{B}_2\text{O}_3 - 3\% \text{MoO}_3$

يؤدي إلى تشكّل مولبيدو حمض الفوسفور داخل الطبقة المترسبة على سطح العينة الزجاجية، من خلال التفاعل بين أكسيد الموليبيدينوم ، وحمض الفوسفور :



ولقد بينت النتائج التجريبية الحصول على عنصر يتحسّس لغاز كبريت الهيدروجين المحيط به بعد القيام بمعالجته حرارياً عند الدرجة 573 K لمدة ساعتين الشكل (a - 5). لكن لم يتحسّس العنصر الخالي من الموليبدينيوم لغاز H_2S عند عدم تنشيطه بمحلول موليبيدوم حمض الفوسفور الشكل (b - 5).

فما بتصنيع ثلاثة عناصر حساسة لغاز H_2S ، لها التركيب نفسه الذي يتكون من أكاسيد البزموت، والبور، والموليبدينيوم، قسنا ناقلتها الكهربائية المتغيرة بتغير نسبة غاز كبريت الهيدروجين المحيط بها، استخدمنا طريقة التريبعات الصغرى للحصول على أفضل الخطوط المستقيمة الشكل (6). إذ تبين معادلات هذه المستقيمات شبه تطابق في حساسية طريقة القياس من خلال تتطابق ميل هذه المستقيمات.

تمّ اختبار صلاحية استخدام هذه العناصر، من أجل تحديد محتوى CH_2S في عينة من محلول لكبريتيد الصوديوم معلوم التركيز بدقة 0.0576 g/l، وذلك بإضافة حجم دقيق منه 3.5ml إلى محلول حمض الكبريت الموجود في الحوجلة، الذي يؤدي بصورة نظرية إلى انطلاق كمية من العناصر الثلاثة عند إضافة الحجم الدقيق المذكور أعلاه تساوي $37.31 \text{ mg} / \text{m}^3$.

قيست الناقلية الكريائية لكل عنصر حساس من العناصر الثلاثة عند إضافة الحجم الدقيق المذكور أعلاه ست مرات متوالية متوالية (n = 6)، واستخدمنا معادلات المنحنيات القياسية الشكل (6) في إيجاد تركيز غاز كبريت الهيدروجين المنطلق نتيجة إضافة محلول كبريتيد الصوديوم الجدول (1). إذ تمّ حساب صحة، ودقة، وتكرارية نتائج تحديد محتوى غاز كبريت الهيدروجين المنطلق نتيجة إضافة الكمية المحددة من محلول كبريتيد الصوديوم اعتماداً على قوانين المواصفات القياسية العالمية التي تخصّ إجراء التحليل في محبر واحد، وفي أوقات مختلفة، باستخدام محاليل مختلفة لمادة واحدة، وأوعية حجمية ليست متماثلة. لكن أجري التحليل في المجموعة الواحدة ضمن شروط القياس نفسها، في آن واحد.

1 - تكرارية وتشتتية نتائج التحليل: تمّ تحديد التكرارية والتشتتية انطلاقاً من حساب كل من القيمة الوسطية لنتائج التحليل X_{ml} الممثلة بالعلاقة الآتية:

$$X_{ml} = \frac{\sum_{i=1}^N X_{mli}}{N}$$

وتمّ حساب تشتت نتائج التحليل لمجموعة القياس الواحد لمحتوى غاز كبريت الهيدروجين في العينة المضافة

باعتقاداً على العلاقة الآتية:

$$S_{ml}^2 = \frac{\sum_{I=1}^N (X_{mli} - X_{ml})^2}{N-1}$$

وإستخدام معامل كوهرين $G_{m(\max)}$ للحكم على ارتكاب أخطاء نظامية أم لا عند القيام بعمليات القياس.

$$G_{m(\max)} = \frac{(S_{m1}^2)}{\sum_{L=1}^L S_{ml}^2}$$

الجدول (1) : نتائج تحديد C_{H_2S} المنطلق عند إضافة 3.5ml من محلول كبريتيت الصوديوم.

$C_{H_2S} \text{ mg / m}^3$			
مجموعة القياس الأولى	مجموعة القياس الثانية	مجموعة القياس الثالثة	
37.73	37.69	37.84	
37.68	37.82	37.76	
37.70	37.85	37.73	
37.76	37.74	37.79	
37.65	37.77	37.71	
37.59	37.78	37.65	
X_{ml}	37.69	37.78	37.75
S_{ml}^2	0.0035	0.0035	0.0044
$G_{m(\max)}$	0.39		

تقارن قيمة معامل كوهرين المدرجة في الجدول (1) مع قيمة النظرية G_{tab} المقابلة لعدد درجات الحرية N
 1 - وعدد مجموعات القياس $L = 3$ ووثوقية $p = 0.95$ المساوية 0.707 نجد أن :
 $G_{m(\max)} < G_{tab}$.

تؤكد قيمة معامل كوهرين عدم وجود أخطاء نظامية في العمل التجريبي المنجز وفقا لهذه الطريقة، وأن قيم
 التشتت الناتجة تدل على درجة تجانس عالية ، تمكنا من استخدامها في حساب الانحراف التربيعي الوسطي S.R.D
 الذي يحدد تكرارية النتائج المعبرة عن تحليل عينة واحدة والذي يعطى بالعلاقة :

$$S_{rm} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^l S_{ml}^2}{L}}$$

إذ إن : $S_{rm} = 0.06$ ومن هنا يمكن التعبير عن دليل التكرارية σ_{rm} من أجل المخبر الواحد، وهو يساوي
 الانحراف التربيعي الوسطي :

$$0.1 \approx \sigma_{rm} = S_{rm} = 0.06$$

- دليل التشتتية : يلزمنا حساب القيمة الوسطية للمتوسطات X_m من العلاقة :

$$X_m = \frac{\sum_{l=1}^l X_{ML}}{L}$$

كانت قيمتها مساوية $37.74 \text{ mg} / \text{m}^3$ وتكون قيمة دليل التشئية الموافق لإجراء التحليل في مخبر واحد مساوية :

$$\sigma_{Rm} = k \cdot S_{Rm}$$

- k - معامل يحدد من شروط التجربة ، تتراوح قيمته بين (1.2 - 2.0) .

$$\sigma_{Rm} = 2 \cdot 0.1 = 0.2$$

وتحسب حدود التشئية R_m الموافقة لمحتوى غاز كبريت الهيدروجين في الهواء المحيط بالعنصر الحساس من العلاقة :

$$R_m = Q(p, 2) \cdot \sigma_{Rm}$$

$$R_m = 0.5 \quad \text{ومنه} \quad Q(p, 2) = 2.77 \quad \text{إذ إن :}$$

تؤكد هذه النتيجة عدم تأثير الأخطاء النظامية على نتائج التحليل، ويعود السبب في ذلك إلى انخفاض قيمة الخطأ المتعلق بقيمة متوسط المتوسطات.

صحة التحليل :

تعبّر صحة التحليل عن درجة اقتراب القيمة الوسطية للمتوسطات من القيمة الحقيقية ، وهي تتطلب إتباع الخطوات الآتية :

• حساب خطأ طريقة التحليل النظامي θ_m الذي يعطى بالعلاقة :

$$\theta_m = X_m - C_m = 37.74 - 37.31 = 0.43 \text{ mg} / \text{m}^3$$

وهو الفرق بين قيمة القيمة المتوسطة للمتوسطات X_m والقيمة النظرية المضافة من غاز كبريت الهيدروجين C_m . ويتم التأكد من قيمة θ_m من خلال حساب معامل ستودنت t_m التجريبي ومقارنتها مع قيمته الجدولية .

$$t_m = \frac{|\theta_m|}{\sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{am}^2}{3}}} \quad \text{إذ إن :}$$

S_m^2 - ابتعاد القيمة المتوسطة عن متوسط المتوسطات.

Δ_{am} - خطأ تحديد القيمة النظرية لمحتوى غاز كبريت الهيدروجين المنطلق داخل الحوجلة .كانت نتائج الحساب : $\Delta_{am} = 0.17$ ، $S_m^2 = 0.002$ ، وأن قيمة معامل ستودنت الموافقة $t_m = 3.8$. تقارن هذه القيمة التجريبية لمعامل ستودنت مع القيمة الجدولية الموافقة لعدد درجات حرية $L - 1 = 3$ ووثوقية $p = 0.95$ وهي $t_m = 4.3$ وهي أكبر من القيمة التجريبية. لذلك سوف تهمل قيمة الخطأ النظامي وتعد مساوية للصفر $\theta_m = 0$.

تمّ بعد ذلك حساب دليل صحّة طريقة التحليل باستخدام المخبر الواحد ، وضمن الحدود التي تهمل عندها الأخطاء النظامية من خلال العلاقة الرياضية الآتية :

$$\Delta_{cm} = 1.96 \sqrt{\frac{(k \cdot S_{lm})^2}{L} + \frac{\Delta_{AM}^2}{3}} = 0.19$$

S_{Lm} - الانحراف التربيعي الواسطي لنتائج التحليل في المخبر الواحد .

دقّة التحليل: يعبر عن دقة التحليل بالعلاقة الرياضية الآتية :

$$\Delta_{ovm} = |\Delta_{hm}| = \Delta_m = 1.96 \sqrt{\sigma_{RM}^2 + \sigma_{CM}^2} = 0.4 \text{ mg/m}^3$$

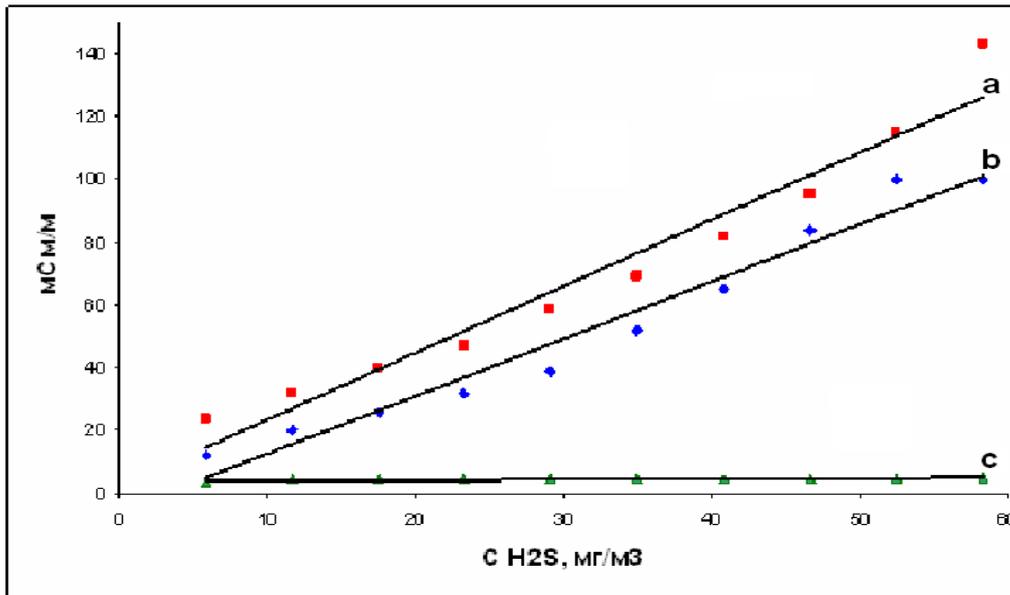
تؤكد نتائج المعالجة الإحصائية لنتائج تحديد محتوى غاز كبريت الهيدروجين المنطلق نتيجة إضافة حجم محدد بدقة من محلول كبريتيت الصوديوم المضاف إلى محلول حمض الكبريت، بوساطة العنصر الحساس المكون من المزيج الأكسيدي $Bi_2O_3 70\%$ - $B_2O_3 27\%$ - $MoO_3 3\%$ ، والمنشط برش الطبقة الفعالة فيه ($BiPO_4$) بمحلول مشبع من موليبدو حمض الفوسفور، ومحلول مشبع من بارا موليبدات الأمونيوم، أن الانحراف عن القيمة الحقيقية لا يزيد عن 0.01 في شروط تحليل توافق المخبر الواحد.

تأكدنا من إمكانية تحديد غاز كبريت الهيدروجين في الوسط المحيط باستخدام عدة عناصر حساسة متماثلة التركيب من خلال إجراء الدراسة الإحصائية نفسها على ثلاثة عناصر حساسة. إذ أدت الكمية المضافة من محلول كبريتيد الصوديوم إلى انطلاق 52.46 mg/m^3 في الوسط المحيط بكل من العناصر الثلاثة. قيست الناقلية الكهربائية ثلاث مرات من أجل كل عنصر حساس، ثم حولت هذه الناقلية إلى الناقلية النوعية، واستخدمت المنحنيات القياسية الشكل (6) من أجل إيجاد قيمة CH_2S . حدّدت تكرارية ، ودقة ، وصحة نتائج القياس وفق المواصفة القياسية العالمية لعام 2004 الجدول (2) . إذ لم يتجاوز الابتعاد عن القيمة الحقيقية المقدار 5% وكان دليل دقة التحديد في حدود 4% .

تشير نتائج تحديد غاز كبريت الهيدروجين باستخدام العناصر الحساسة المقترحة ، والمختلفة من ناحية منشأ المواد الداخلة في تركيبها ، وفي زمن تنفيذ عملية القياس ، وزمن عملية تحضيرها داخل المخبر الواحد، إلى انخفاض دقة التحديد من جهة، وإلى زيادة قيمة مجال الابتعاد عن القيمة الحقيقية لمحتوى غاز كبريت الهيدروجين.

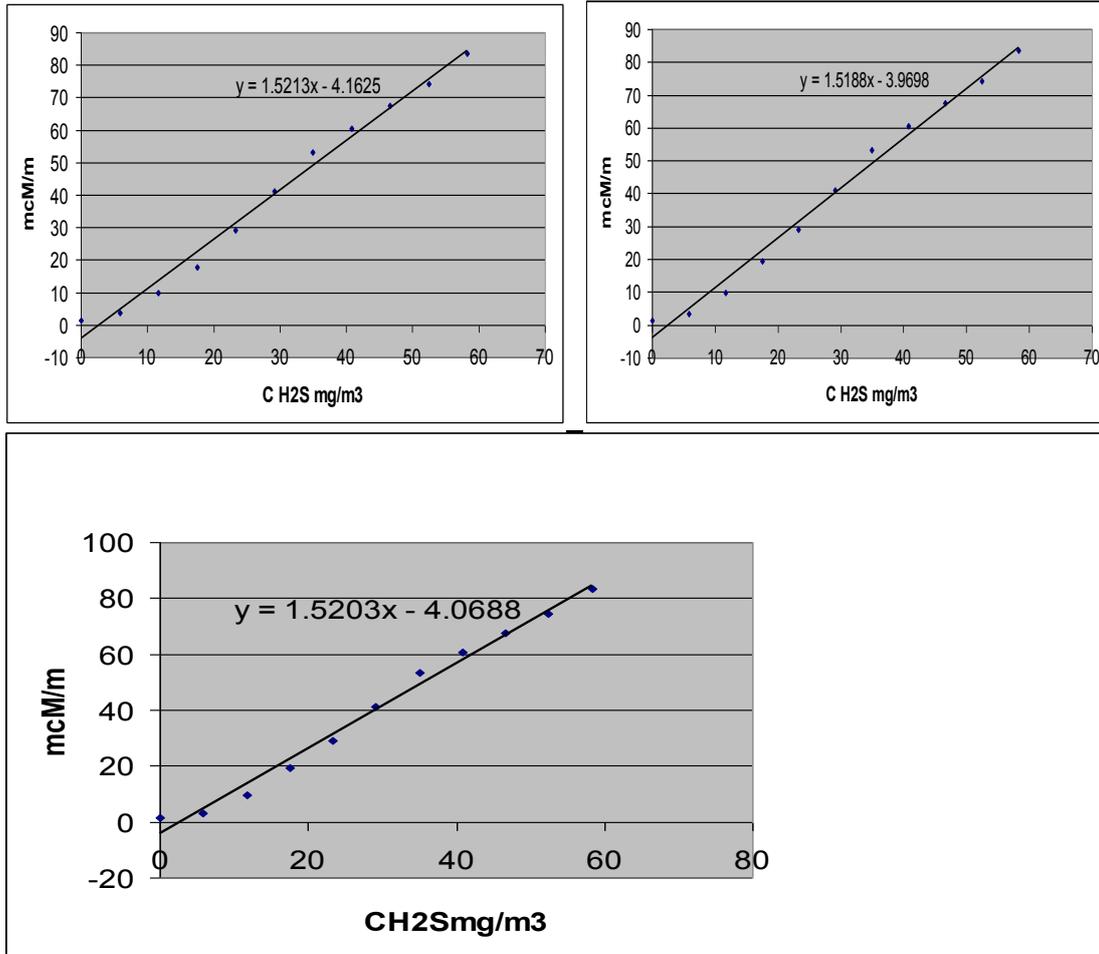
الجدول (2) : نتائج تحديد محتوى غاز كبريت الهيدروجين في البيئة المحيطة بالعناصر الحساسة الثلاثة ، ذات التركيب المتماثل، وشروط القياس في المخبر نفسه .

رقم القياس	C _{H2S} mg/m ³ -1-	C _{H2S} mg/m ³ -2-	C _{H2S} mg/m ³ -3-
1	51.88	53.10	51.40
2	52.20	52.38	51.50
3	51.99	53.00	52.15
X _{ml}	52.02	52.83	51.68
S ² _{ml}	0.03	0.38	0.17
G _{ex.}		0.66	
G _{tab.}		0.87	
S _{rm}		0.44	
σ RM		0.88	
R _m		2.44	
Δ _{cm}		1.23 mg/m ³	
Δ _m		2 mg/m ²	



الشكل (5) : تغيير الناقلية الكهربائية النوعية بتغيير محتوى غاز كبريت الهيدروجين في الوسط المحيط بالعنصر الحساس :

- a- العنصر الحساس المكون من Bi₂O₃70% -B₂O₃27% -MoO₃3% والمنشّط فقط - بوساطة بارا مولبيدات الأمونيوم .
- b- العنصر الحساس المكون من Bi₂O₃70% -B₂O₃30%، المنشّط بوساطة بارا مولبيدات الأمونيوم + موليبيو حمض الفوسفور .
- c- العنصر الحساس المكون من Bi₂O₃70% -B₂O₃30% ، المنشّط بوساطة بارا مولبيدات الأمونيوم .



الشكل (6) : المنحنيات القياسية لتغير الناقلية الكهربائية للعناصر الحساسة ذات التركيب المتماثل بتغير C_{H_2S} في الوسط المحيط

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- 1 - تعد الطريقة المتبعة من أجل تصنيع عناصر حساسة لغاز كبريت الهيدروجين على أساس المزيج الأوكسيدي المتزجج $3\% MoO_3$ -- $27\% B_2O_3$ - $70\% Bi_2O_3$ ، الذي يخضع جزء من سطحه لعملية الترسيب في حمض الفوسفور التي ينتج عنها تشكل طبقة متجانسة من فوسفات البزموت ، والتي يتم تنشيطها عن طريق رشها بمحلول مشبع من بارا مولبيدات الأمونيوم ، ومحلول مشبع من مولبيدو حمض الفوسفور، طريقة متطورة للقيام بتحديد محتوى H_2S بصورة انتقائية، وبالنسبة التي تقل عن نسبته الطبيعية في الهواء الجوي.
- 2 - بينت الدراسة الإحصائية الموافقة لشروط العمل في مخبر واحد أن نتائج تحديد محتوى غاز كبريت الهيدروجين في البيئة المحيطة ، بواسطة العنصر الحساس الذي تم تصنيعه من المزيج الأوكسيدي $70\% Bi_2O_3$ ، $3\% MoO_3$ - $27\% B_2O_3$ ذات دقة عالية $0.4mg/m^3$ بالنسبة لعنصر حساس واحد، ودقة مقبولة بالنسبة لثلاثة عناصر $2 mg/m^3$.

3 - عدم القدرة على تفعيل طبقة فوسفات البزموت المترسبة على سطح العينة الزجاجية عند رشها - فقط - بمحلول بارا مولبيدات الأمونيوم المشبع ، والتالي عدم التمكن من تصنيع عنصر حساس لغاز كبريت الهيدروجين الموجود في الهواء الجوي .

التوصيات:

- 1 - العمل على دراسة تأثير بخار الماء الموجود في الهواء الجوي على حساسية العنصر الحساس المكون من المزيج الأكسيدي المقترح بالنسبة لغاز كبريت الهيدروجين.
- 2 - العمل على تحديد النسبة الملائمة من أكسيد الموليبيدينوم داخل المزيج الأكسيدي المكون للعنصر الحساس لغاز كبريت الهيدروجين .
- 3 - تحديد الكمية المناسبة من محلول بارا مولبيدات الأمونيوم ومحلول مولبيدو حمض الفوسفور التي ترش بها الطبقة الفعالة من العنصر الحساس.

المراجع:

- 1- معروف ، م. انحلال تيتانات دسبوزيوم في مصهورة أكاسيد البزموت ، والبور . مجلة جامعة تشرين ، مجلد 25 ، عدد 14 ، 2003 ، 53 - 62 .
- 2 - معروف، م . خضر،ع. دراسة إمكانية تحضير عينات زجاجية تحوي على مركبات ذات اتحادات عنصرية ثابتة للتحليل بواسطة XRF ،مجلة جامعة تشرين، مجلد 19، عدد 6، 1997، 95-102 .
- 3 - معروف، م. تحديد بعض العناصر المعدنية (Ti , Fe , K , Ca) باستخدام أطياف الفلورة الرونتجينية، مجلة جامعة تشرين ،مجلد 26 ، عدد 3 ، 2004 ، 81 - 89 .
- 4 - khudr, A. Marouf , M. *Determination of Uranium in phosphate Rocks by Fusion Glass Method for X - Ray Fluorescence* ,Abhath-Yarmouk Basic Sciences and Engineering, vol. 15, No. 2 , 2006, 250- 255.
- 5- газовых. Мослов, Л. П. Цыганков, В. Н., Сафонов, В. В. и др. *Материалы для сенсоров на основе гетерополисоединений фосфора*, Изв. ВУЗов материалы электрон. -No2-51 Техн-2004.
- 6- Маслов, Л. П. Буслаева Т. М. Кобелева, С. П. *Поверхностные и объемные реакции твердого диметилглюксиматаникеля с электронноактивными газами*, Журн. общей химии. Т. 75, No12, 2005, 196.
- 7 - Мохаммад, Х. Д. КуТвицкий, В. А. Гольдштах, М. А. и др. *Использование гетерогенных структур на основе оксидных соединений висмута в качестве химических сенсоров*, Ж. Микросистемная техника, No12, 2001, 6-9
- 8 - Лебедев, А. А. *Люминесценция боратно- висмутатных стекол содержащих оксиды редкоземельных элементов и ее использование в целях анализа*: Автореф. дис. н. соиск. уч. ст. канд. хим. наук: 02.00.02/Александр Александрович, Л. МИТХТим. М. В. Ломоносова. М., 1999, 24.
- 9- Карачевцев Ф. Н. Кутвицкий, В. А. Сорокина, О. В. *Кинетические закономерности взаимодействия висмутатно- боратных стекол с ортофосфорной кислотой*, Вестник МИТХТ, Т. 3, 2008, 70-73.
- 10- ГОСТ ИСО 9000-2001 , *Основные положения и словарь*, М.: Издательство стандартов, 2001.

