مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (26) العدد (3)2004
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Science Series Vol (26) No (3) 2004

تحديد بعض العناصر المعدنية (Fe, Ti, Ca, K) في التربة الزراعية باستخدام أطياف الفلورة الرونتجنيّة X - ray fluorescent

الدكتور محمد معروف *

(قبل للنشر في 2004/5/20)

□ الملخّص □

تمّ في هذا البحث تحديد بعض العناصر المعدنية الموجودة في التربة الزراعية، بطريقه الصهر (Fusion Method) المعتمدة على المزيج الصهور (Flux) تترا وميتا بورات الصوديوم كمادتين أساسيتين للحصول على عيّنات زجاجية متجانسة. استخدمت أطياف الفلورة لرونتجن (XRF) لتحليل كلّ من Ca، K، Fe وTi عند الخط $K_{\alpha 1}$. لم يتجاوز الانحراف المعياري النسبي المرتكب في تحديد (Fe) المقدار 0.3 % والمقدار 0.6 % من أجل (Ti)، ولم يزيد عن 1 % بالنسبة لكلّ من الكالسيوم والبوتاسيوم. كان حدّ الكشف عن الحديد 7.8×10^{-2} % وعن التيتانيوم 4.4×10^{-3} %، وبلغ القيمة 0.001 % من أجل الكالسيوم، والمقدار 2.8×10^{-3} % من أجل البوتاسيوم.

* أستاذ مساعد في قسم الكيمياء – كليّه العلوم – جامعه تشرين – اللاذقية – سوريا.

مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (26) العدد (3)2004
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Science Series Vol (26) No (3) 2004

Determination of Some Trace Mineral Elements (Fe, Ti, Ca, K) in Agricultural Soil Using X - Ray Fluorescent Spectra

Dr. Mohammad Maarouf *

(Accepted 20/5/2004)

□ ABSTRACT □

We have determined in this research the concentration of some trace mineral elements that are present in agricultural soil, by fusion method dependent on flux mixture ($LiBO_2$ - $Li_2B_4O_7$) as two basic materials for obtaining homogenous glass samples.(XRF) spectra have been used to analyse Fe, Ti, Ca, K, at the spectrum line $K_{\alpha 1}$.The relative standard deviation committed in determining (Fe) did not exceed the amount of 0.3%, and the amount o.6% for (Ti),and it did not go beyond the value 1 % in relation to both of calcium and potassium. The detection limit of (Fe) was 7.8×10^{-2} % and of titanium 4.4×10^{-3} % and it reached the value 0.001 % for calcium and the amount 2.8×10^{-3}% for potassium.

*Associated Prof. Department Of Chemistry - Faculty Of Science- Tishreen University – Lattakia- Syria.

مقدّمة:

لقد أصبح من المعروف تماما مدى أهمية تحديد تراكيز العناصر الكيميائية في العينات الطبيعية (الجيولوجية، الترابية، البيئية، الغذائية..) والصنعيّه (التعدينيّة، الكيميائية....) ، وذلك بعد القفزة النوعيّة التي طرأت على مسار الأبحاث العلميّة الدقيقة، وبعد التطور الكبير الذي خصّ صناعة الأجهزة اللازمة لإجراء التحاليل المطلوبة، حيث أنّ الجزء الأساسي من التحليل الدقيق، يتعلّق بطريقة التحضير التي تضمن درجة عالية من التجانس، ومن ثم اختيار الاسلوب الناجع لعملية التحليل. وتُعد العيّنات المحضّرة بطريقة الصّهر، عيّنات متجانسة التركيب، ينعدم فيها تأثير الكثافة وتأثير الحجوم المختلفة للحبيبات [1]. ويتم باستخدام هذه الطريقة التقليل من مفعول القالب (Matrix Effect) وجعله أقلّ ما يمكن.

يوجد العديد من المزائج التي استخدمت كقوالب، لتحليل بعض الأكاسيد المصنّعة والمعقّدة التركيب، مثل اللاّنغاسيت، الذي استخدم لصهره، المزيج الأكسيدي Bi_2O_3-B_2O_3 عند درجة حرارة أقلّ من 1273K، محقّقا درجة عالية من التجانس [2]. كما استخدم المزيج المؤلّف من $Li_2B_4O_7$ –$LiBO_2$ لتحليل العناصر الموجودة على هيئة كبريتيدات في عيّنات من النباتات الطبيعية ذات التحليل المعقد [3].

تعاني طريقة الصهر من بعض المشاكل، غير المتعلّقة بها، والتي يمكن أن تحلّ بالإعتماد على القيام بإجراء ما مناسب. فعلى سبيل المثال، نلجأ لحل مشكلة فقد الوزن، الناتج عن عمليّة الحرق، إمّا بإجراء تصحيح رياضي [4]، أو بإضافة SiO_2 لتعويض الكميّة الضائعة [5]، بالرغم من أنّ هذا الإجراء لا يؤدّي دائما إلى نتيجة مجدية، ومفيدة. لكن يمكن الإستغناء عن هذين الإجرائين عن طريق إخضاع العيّنة الكربوناتيّة لعمليّة تحميص أوليّة (Calcning) وأن تضاف العينة إلى المزيج الصهور بنسبة 1:10 (Sample-Flux)، محقّقين بذلك الدقةّ الكبيرة في تحديد العناصر الأساسيّة [6]. ولم تعجز هذه الطريقة عن تحقيق إمكانيّة جيّدة في تحليل بعض المواد ذات التركيب العنصري المحدّد والمعلوم(مركبات نقية) (Stoichiometric Compounds)، وهي مركبات لمعقّدات متعدّدة غير متجانسة HetropolyCompounds (HPC_s)، باستخدام أكسيد البور كمادّة مشكّلة للمادة الزجاجيّة، وأكسيد الرصاص (PbO) كعنصر ثقيل، يسمح بتحضير العيّنات عند درجات حرارة منخفضة نسبيّا [7].

لم تقتصر العمليّة في الدراسات ذات الأهداف التحليليّة البحتة على استخدام المزيج الصهور، وإنما شملت نوعا من الدراسة الحركيّة والفيزيائيّة لعمليّة انحلال بعض الجمل الكيميائيّة المعقّدة ،مثل تيتانات ديسبروزيوم، في المزيج الأكسيدي Bi_2O_3 ـ B_2O_3 ، ومن ثمّ الوصول إلى شروط تحليل مثاليّة، للعديد من العناصر الانتقالية والثقيلة، مثل [Ti, Dy]، [8].

توسّع استخدام طريقة الصهر ليشمل الدراسات الخاصّة بالتلوّث الناتج عن المخلّفات الصناعيّة والترب الزراعيّة، وتلوّث المياه الناتج عن الصرف الصحّي، وغيره من المصادر الأخرى [9]. لذلك قمنا، بمحاولة تحديد محتوى بعض العناصر المعدنيّة الموجودة في التربة الزراعيّة، بالاعتماد على تحضير عيّنات قياسيّة زجاجيّة المظهر، من خلال إضافة التربة المراد تحليلها إلى المزيج الصهور، المكوّن من تترا وميتا بورات الصوديوم، وباستخدام تقانة أطياف الفلورة لأشعّة – X (XRF).

المواد والأجهزة اللاّزمة:

1- تترا بورات الليثيوم $Li_2B_4O_7$ عالية النقاوة، وميتا بورات الليثيوم $LiBO_2$ عالية النقاوة.
2- أكسيد الرصاص PbO النقي، وأكسيد السيليسيوم SiO_2 النقي.
3- مرمّدة كهربائيّة، بوتقات من البورسلان .
4- جهاز فلورة أشعة رونتجن من النوع VRA-30.
5- عيّنات قياسيّة لتربة زراعيّة.

تحضير العيّنات الزجاجيّة:

يؤخذ (3.6 g) من المزيج الصهور المكوّن من ميتا بورات الليثيوم وتترا بورات الليثيوم بنسبة 1: 2 على التوالي، ويضاف إليه أكسيد السيليسيوم وأكسيد الرصاص وكمية محددة من التربة الزراعية، بحيث يصبح الوزن الإجمالي للعيّنة (5g). يوضع المزيج في بوتقة من البورسلان، ويدخل إلى مرمّدة كهربائيّة، درجة حرارتها 1173 K، لمدّة (20) دقيقة. تنقل البوتقة، التي تحتوي على المزيج المصهور، بوساطة ملقط معدني طويل، ثمّ تسكب محتوياتها بصورة فجائيّة داخل بوتقة أخرى من النيكل، ذات قعر مسطّح، وتحت درجة حرارة الغرفة، كي تتحوّل بسرعة إلى مادّة شفّافة، زجاجيّة المظهر. حضّرت بهذه الطريقة سلسلة من العيّنات الزجاجيّة التي يتغيّر فيها وزن عينة التربة الزراعية من ((% 10 - 0 من وزن المزيج.

النتائج والمناقشة:

تمّ التحليل النوعي للعينة المدروسة، بعد الحصول على العيّنات الزجاجيّة، باستخدام جهاز من النوع ((VRA-30 بوضع البلّورة المحللة من النوع KAP للكشف عن الكالسيوم والبوتاسيوم، في عيّنة التربة الزراعيّة المضافة إلى المزيج الصهور $LiBO_2$-$Li_2B_4O_7$، عند الخط الطيفي $K_{\alpha 1}$ الشكل (2)، والبلورة المحللة-LiF) 200) للكشف عن كلّ من الحديد والنحاس والتيتانيوم ثمّ الكروم، عند الخط الطيفي $K_{\alpha 1}$ و $K_{\beta 1}$ الشكل (1).

يبيّن طيف الامتصاص هذا وضوح القمّة الامتصاصية الموافقة للخط الطيفي $K_{\alpha 1}$ بالنسبة لجميع العناصر. لذلك تمّ الاعتماد على الشدّة الإشعاعيّة الموافقة للخط الطيفي $K_{\alpha 1}$ في التحديد الكمّي لمحتوى العنصر داخل العيّنة الطبيعيّة. كما تبيّن من خلال دراسة طيف الامتصاص بأ نّ قمّة امتصاص الكروم لا تتناسب مع محتوى هذا العنصر في العيّنة وأن هذهّ الزيادة الطارئة على شدّة امتصاص الكروم، ناتجة عن وجود هذا العنصر في نفس معدن الجهاز، وهي ثابتة في جميع مراحل القياس.

كما أظهرت دراسة طيف الامتصاص، الناتج عن استخدام البلورة المحللة من النوع KAP وجود البوتاسيوم والكالسيوم في العيّنة، وعدم الكشف عنهما عند استخدام بلورة LiF-200. لذلك قمنا بأخذ جميع القياسات الموافقة للبلّورة KAP (فتالات البوتاسيوم الحامضيّة) بعد القيام بمسح زاوي (θ) يقع ضمن المجال الذي أعطى شدّات امتصاص واضحة، والواقع ما بين (8-20) درجة.

أمّا التحليل الكمّي، فقد أجري بالاعتماد على طريقة المعيار الداخلي، الأكثر دقّة في الحصول على المنحنيات العياريّة. استخدم الخط الطيفي $K_{\beta 1}$ للكروم معيارا داخليّا لتحديد محتوى كل من Ca ,K, Fe ,Ti الشكل (1).

يبيّن الشكل (3) العلاقة الخطيّة الممتازة مابين I_{el} / I_{Cr} والنسبة المئوية الوزنية للعنصر C %، من خلال قيم معاملات الارتباط [10] الخاصّة بالعناصر Ca, K, Ti، وهي علاقة جيدة بالنسبة للحديد.حيث يمكن إسناد ذلك إلى خطأ عرضي وقع خلال القيام بتحضير العيّنة الزجاجيّة. وبيّنت الدراسة الإحصائيّة لنتائج تحليل العناصر المذكورة أعلاه، في العيّنة الطبيعيّة، أنّ الانحراف المعياري النسبي لجميع العناصر المدروسة لم يتجاوز المقدار 0.01 الجدول (1).

أظهرت نتائج هذه الدراسة اقتراب قيم حدود الكشف من القيمة الدنيا لمحتوى العنصر في سلسلة العيّنات الزجاجيّة المحضّرة من إضافة العيّنة المدروسة إلى المزيج الصهور، وهي أعلى في حالة الحديد بصورة تتوافق مع انخفاض قيمة معامل الارتباط. حيث يظهر الشكل (2) قمة امتصاص المنغنيز للخط الطيفي $K_{\alpha 1}$ عند استخدام البلورة KAP مما أدى إلى تغطية

الجدول (1): نتائج التحليل الكمّي لبعض العناصر الموجودة في العيّنة المدروسة.

العنصر	النسبة المئوية الكتلوية	RSD	حد الكشف%
Ca	$0.25\times10^{-3} - 0.70$	0.01	0.001
K	0.006-0.05	0.01	0.003
Fe	0.03-0.10	0.003	0.080
Ti	0.02-0.17	0.006	0.004

جزئية لقمة امتصاص عنصر الحديد عند الخط الطيفي $K_{\alpha 1}$. أمّا من أجل الحصول على أفضل خط مستقيم، الذي يمثّل التابع $I_{el} / I_{Cr} = f(C)$، حيث C– النسبة المئوية للعنصر في المزيج الصهور و I_{el} / I_{Cr} – نسبة شدة العنصر المدروس على شدة الكروم، فقد اتبعت طريقة أصغر المربعات. وتمّ تحويل المعادلات الخطيّة المعروضة على الشكل (3) لتأخذ الشكل $C = f(I_{el} / I_{Cr})$ الذي يسهّل عمليّة حساب محتوى العنصر في العيّنة الجدول (2).

الجدول (2): معاملات الارتباط الخطية للعناصر Ca ,K, Fe, Ti في العيّنات الطبيعيّة للتربة الزراعيّة المحددة بطريقة المعيار الداخلي.

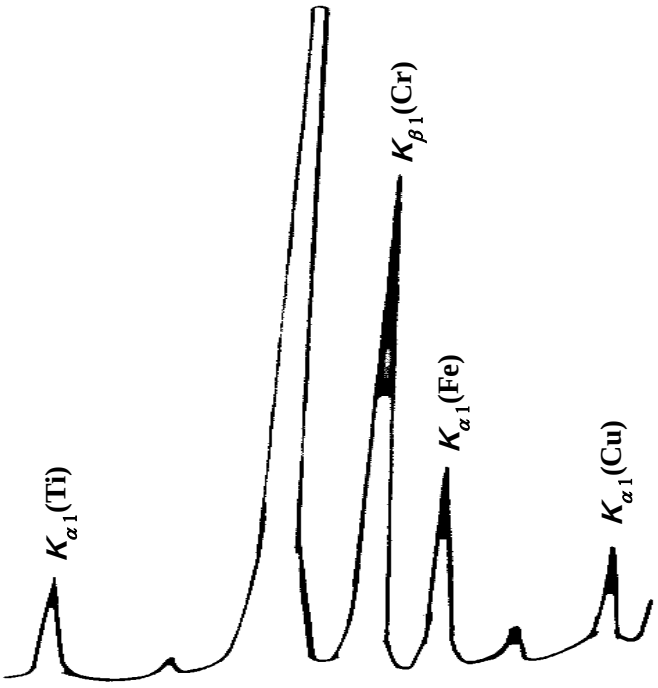
العنصر	$C=mI_{el}/I_{Cr}+b$	R^2
Ca	$C=1.895I_{Ca}/I_{Cr}+0.015$	0.989
K	$C=0.232I_{K}/I_{Cr}+0.0009$	0.997
Fe	$C=0.273I_{Fe}/I_{Cr}+0.004$	0.947
Ti	$C=0.718I_{Ti}/I_{Cr}+0.0001$	0.999

دراسة تجانس العيّنات الزجاجيّة :

تمّت دراسة تجانس العيّنات الزجاجيّة بالاعتماد على الدراسة الإحصائيّة لنتائج قياس الشدة الإشعاعيّة الناتجة عن فلورة عنصر الرصاص، المضاف إلى المزيج الصهور، بكميّة ثابتة إلى جميع العيّنات. وتبيّن من خلال المقارنة بين قيمتي معامل كوهرين [10] النظريّة والتجريبية، الجدول (3)، أنّ القيمّة التجريبية هي أصغر من القيمة الجدوليّة. يدل ذلك على تحقيق العيّنات الزجاجيّة المشار إليها لشرط التجانس الذي يعتبر شرطا أساسياً في عملية التحليل الكمي بطريقة مطيافية الفلورة الرونتجنية (XRF).

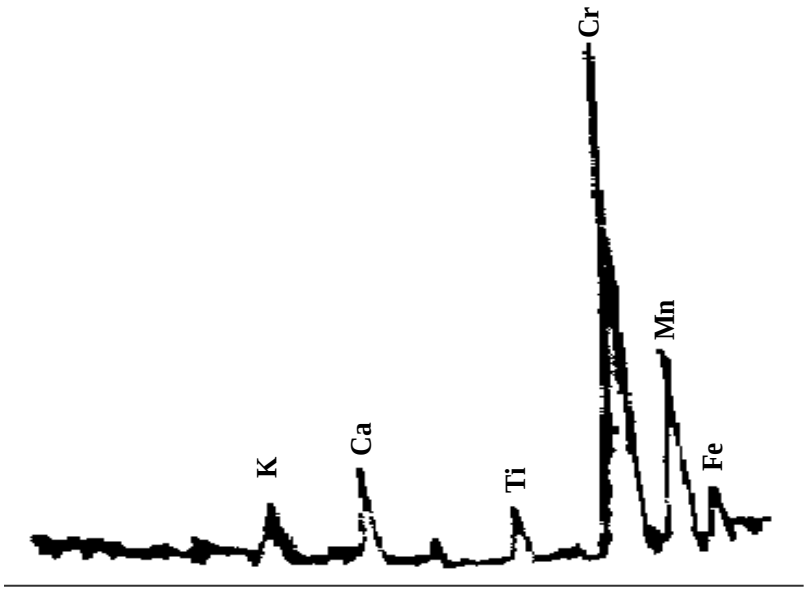
الجدول :(3) قيم معاملات كوهرين النظرية والتجريبية،
من أجل p = 0.95 و n =5

I_{PB} / NO	$I_3.10^{-2}$	$I_2.10^{-2}$	$I_1 .10^{-2}$
1	2.60	2.52	2.63
2	2.62	2.56	2.52
3	2.59	2.55	2.56
4	2.57	2.51	2.57
5	2.58	2.49	2.62
Si^2	0.0003	0.0008	0.0020
$G_{exp.}$	0.34		
$G_{tap.}$	0.54		

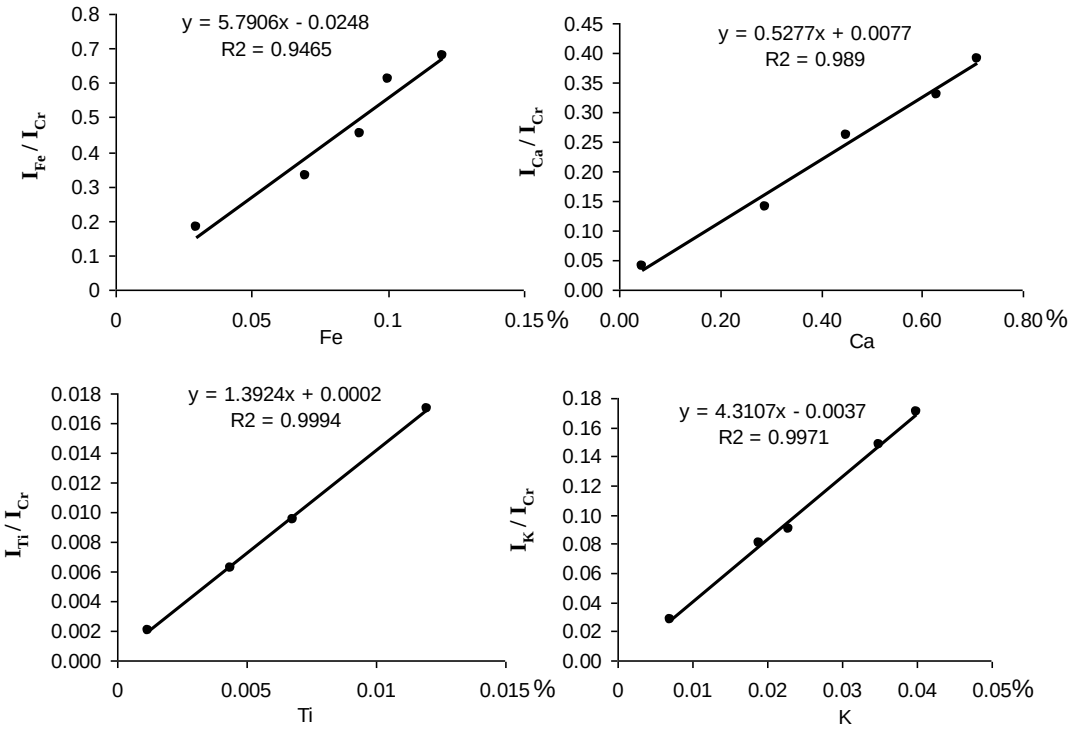


الشكل (1): طيف الفلورة الرونتجنيّة الناتج عن عيّنة التربة الزراعيّة، الزجاجيّة، باستخدام البلورة المحلّلة LiF- 200، ضمن المجال الزاوي (15 – 88) درجة.

ملاحظة: تعبر القمة الكبيرة عن قمة الامتصاص الموافقة لعنصر الكروم الناتجة عن الخط الطيفي $K_{\alpha 1}$(Cr)



الشكل (2): طيف الفلورة الرونتجنية الناتج عن عيّنة التربة الزراعيّة الزجاجيّة باستخدام البلورة المحللة KAP ضمن المجال الزاوي (8 – 20) درجة.



الشكل (3): النتائج البيانية الخاصة لتحديد كل من Fe, Ca, Ti, K بطريقة المعيار الداخلي التي تم الحصول عليها عند انحلال عينة التربة في المزيج المشكل للزجاج.

الخلاصة:

بينت النتائج التجريبية للبحث ما يلي:

1. سهولة تحليل عينات التربة الزراعية عند استخدام المزيج الصهور(تترا وميتا بورات الصوديوم) الذي يستطيع تفكيك الأكاسيد المعقدة المشكلة للتربة الزراعية عند درجات حرارة منخفضة نسبيا وخلال زمن لا يتجاوز 15 دقيقة من أجل أعلى كمية مضافة من التربة المدروسة إلى المزيج المذكور.
2. نتيجة الحصول على عينات زجاجية من المزيج تترا وميتا بورات الصوديوم ذات درجة تجانس عالية أدت إلى نتائج تحليل جيدة ولم يتجاوز الانحراف المعياري النسبي لتحليل العناصر المدروسة عن المقدار 1%.
3. لم تؤد إضافة عنصر الرصاص الثقيل إلى المزيج الصهور إلى إعاقة تحليل العناصر الموجودة في العينات المدروسة، لذلك استخدم هذا العنصر كمعيار داخلي لتحديد تراكيز هذه العناصر.
4. تعتبر البلورة المحللة من النوع KAP الأفضل في الكشف عن العناصر الموجودة في عينة التربة، وخاصة الخفيفة نسبياً.

المراجـــع:

.....

[1] Н·Ф·Лосев,А·Н· Смагунва, основы, рентгеноспектрального флурецентного анализа,Москва,Химия,1982,С.77·

[2] M.Marouf ,dis.M.,S.161,1990.

[3] K.Norrish, G.M.Thompson,XRF Analysis of sulphides by fusion methods ,X-ray spectrometry,vol.19 ,p.67-71,1990.

[4] E.V. Denenk, J.Jonssen,W.K.Dejongh,X-ray spectrum,vol.5, 1976,p.68,

[5] P.K. Harvey, D.M. Taylor, etal. X. ray spectro. Vol.2,p.33,1958.

[6] J.F.Inggart, F.E.Lichto, J.S.Wahlgberg ,U.S.Geol. Surv. Prof. Pap.No.1200,pp.683-687,(1971)

[7] معروف م.، ع. خضر، دراسة إمكانيّة تحضير عيّنات زجاجيّة من النوع Pb / Bi -X-W-O للتحليل بواسطة XRF، مجلّة جامعة تشرين) قبلت للنشر – 1996).

[8] معروف م.، انحلال تيتانات اليسبروزيوم في مصهورة أكاسيد البزموت والبور، مجلّة جامعة تشرين (قبلت للنشر – 2003).

[9] В·П·Васильев, Аналитическая Химия (2), М·Высша Школа, 1989, с 370.

[10] الخيمي أ.، كلاوي ح.، وآخرون، كتاب الكيمياء التحليلية المترجم عن الأنكليزية، 1996، المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر، دمشق، الكتاب الأول ، ص.47.