الجمهورية العربية السورية
هيئة الطاقة الذرية
دمشق- ص . ب 6091

تقرير عن تجربة دراسة علمية مخبرية
قسم الكيمياء

تطوير التحليل بالتفلور بالأشعة السينية التقليدية (XRF) و المحمول (PXRF) باستعمال طريقة الحساسية العنصرية

الدكتور علي خضر

هـ ط ذ س – ك/ ت د ع 1167

نيسان 2017

الجمهورية العربية السورية
هيئـة الطاقـة الذريـة
قسم الكيمياء

تطوير التحليل بالتفلور بالأشعة السينية التقليدية (XRF) و المحمول (PXRF) باستعمال طريقة الحساسية العنصرية

الدكتور علي خضر

ه ط ذ س- ك/ ت د ع 1167 **نيسان 2017**

حقوق النشر:
يسمح بالنسخ والنقل عن هذه المادة العلمية للاستخدام الشخصي بشرط الإشارة إلى المرجع، أما النسخ والنقل لأهداف تجارية فغير مسموح بهما إلا بموافقة خطية مسبقة من إدارة الهيئة.

المساعدون في العمل:

ساعدت السيدة نجلا معروف عضو الهيئة الفنية في قسم الكيمياء في تحضير العينات و القياس بواسطة جهاز التفلور بالأشعة السينية المحمول و الحصول على نتائج القياس.

كما أسهم السيد بشار عباس عضو الهيئة المخبرية في تجميع الأطياف بواسطة جهاز التفلور بالأشعة السينية المحمول.

المحتويـــات	الصفحـة
1. مقدمة	3
1. الجزء التجريبي	6
1.2. الأجهزة	6
2.2. تحضير العينات	6
3.2. قياس العينات	7
3. النتائج و المناقشة	7
4. الخاتمة	12
5. المراجع	13

تطوير التحليل بالتفلور بالأشعة السينية التقليدية (XRF) و المحمول (PXRF) باستعمال طريقة الحساسية العنصرية

د. علي خضر
قسم الكيمياء، هيئة الطاقة الذرية، ص.ب. 6091، دمشق، سورية

ملخص

يعتبر **AXIL-QXAS** من البرامج المهمة في تعيين العناصر كيفياً و كمياً باستعمال تقنية التفلور بالأشعة السينية **XRF**. درست للمرة الأولى إمكانية استعمال شدة **Ar** في تحديد ثخانة العينات المحضرة للتحليل بالبرنامج السابق. أظهرت النتائج التحليلية أفضلية طريقة ارتباط شدة **Ar** بالمقارنة مع طريقة امتصاص الأشعة السينية أو طريقة تعيين نسبة شدة كومبتون إلى رايلي. و هكذا كان حدود تركيز العناصر المعدنية (Fe, Cu, Zn): 9.38-17.14 mg/g للحصول على عينات ثخينة، بينما كان هذا المجال: 80-140 mg/g و بكثافة سطحية تزيد عن 160 mg/cm^2 لطريقة امتصاص الأشعة السينية.

الكلمات المفتاحية: التفلور بالأشعة السينية، برنامج التحليل **AXIL-QXAS**، شدة الأرغون، الامتصاصية، ثخانة العينة.

Improvement of XRF and PXRF analysis using elemental sensitivity method

Dr. Ali Khuder

Department of Chemistry, Atomic Energy of Syria, P.O. Box 6091, Damascus, Syria

Abstract:

AXIL-QXAS has been considered as an important program in qualitative and quantitative determination of elements by XRF. It is first where the possible use of Ar intensity in thickness determination of samples was studied for the analysis by the previous program. The analystical results showed the preferability of Ar-correlation method in comparison with X-ray absorption or determination of Compton to Rayleigh ratio methods. However, the range of metals (Fe, Cu, Zn) concentrations to atchieve thick samples was 9.38-17.14 mg/g, while this range was 80-140 mg/g and a surface density more than 160 mg/cm^2 for the X-ray absorption method.

Keywords: XRF, AXIL-QXAS program, Ar intensity, Absorption, sample thickness

1. مقدمة

تستعمل تقنية XRF للتحليل الكيفي و الكمي للعناصر الكيميائية في العينات المختلفة بالمادة الحاملـة، مـثلاً: عينات التربة [1]، النباتات [2]، العينات الطبية [3]، الخلائط المعدنية [4]، العينات الكيميائية [5]، إلخ. و تتبع طرق مختلفة للتحليل الكمي و إيجاد تراكيز العناصر في هذه الأنواع من العينات. يمكن الاعتماد على الطـرق البسـيطة بالربط بين شدة الأشعة السينية و تركيز العناصر باعتماد منحنيات المعـايرة (calibration curves) [6]، و في هذه الحالة تكون العلاقة خطية في مجال محدد و يمكن اعتبار معامل الامتصاص الكتلي مهملاً. أما عندما يكون مجال التركيز واسع نسبياً فتبتعد علاقة الارتباط بين الشدة و التركيز عن الحالة الخطية و يدخل في حساب التركيز معامل الامتصاص الكتلي [7]. نضطر في الحالة الأخيرة إلى حساب معامل الامتصاص الكتلي و إجراء التصحيح المناسـب للربط بين الشدة و التركيز. غالباً ما تكون العلاقة غير الخطية عبارة عن كثير حدود يحتاج إلى حلول غير بسـيطة. توفّر مؤخراً عدد من البرامج التحليلية، التي وضعت حلولاً جيدة لحساب المعاملات الأساسية بهدف الـربط بـين الشدة و التركيز، مما مكّن من تحويل الشدة المقيسة لأي عنصر إلى كمّ أو تركيز بوحدات مناسبة (µg/g، أو نسـبة مئوية %) و ذلك بحسب كمية العنصر في العينة. اعتمدت البرامج التحليلية الموضوعة حتى الآن على عـدد مـن الطرق التحليلية، و من أهمها: طريقة المعاملات الأساسية (fundamental parameter method=FPM)، و الحساسية العنصرية (elemental sensitivity=ES) [9, 8]. نأخذ في الطريقة الأولى (FPM) بعـين الاعتبـار معامل الامتصاص الكتلي و هندسة الجهاز و عدد من المعاملات الأخرى، المرتبطة بزاوية ورود و انعكاس الأشعة و فعالية إثارة الأشعة، إلخ. تتميز هذه الطريقة بكونها لا معيارية (standardless method)، و قد تحتاج إلى عـدد محدود من العينات المعيارية بغض النظر عن المادة الحاملة (matrix). إلا أنَ طريقة FPM قد تعاني من عدم المقدرة على التعرف على كافة المعاملات الأساسية التي تدخل في معادلة كثير الحدود، مما يقلل من دقتها و الوقوع في عدد من الأخطاء التحليلية. تعتبر الطريقة الثانية ES من الطرق المهمة في التحليل بالـ XRF، و تعتمد حلولها أيضـاً على معادلة كثير حدود تربط بين الشدة و التركيز، و تأخذ أيضاً بعين الاعتبار تصحيح معامل امتصاص الكتلـة و تحتاج في استعمال هذه الطريقة إلى تعيين المادة الحاملة (matrix) للعينة المحللة [9].

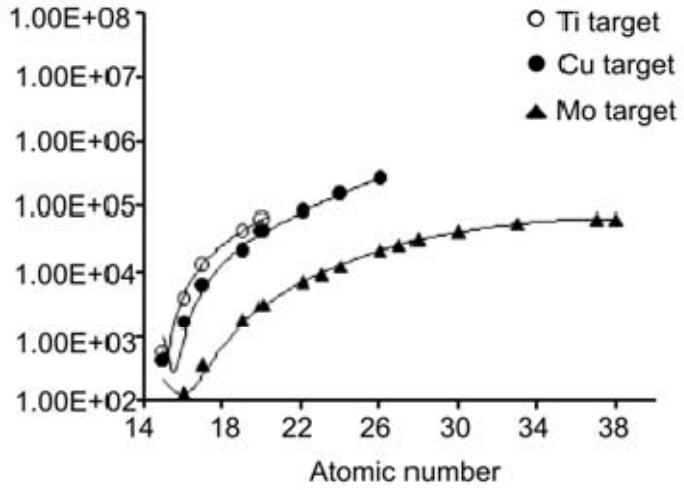
سنركز في هذا العمل على إيجاد طريقة مناسبة للتوصيف الفيزيائي للعينات المحللـة باسـتعمال طريقـة ES، المعتمدة أساساً على برنامج AXIL-QXAS المطور بالوكالة الدولية للطاقة الذرية [9] للتحليل الكيفي و الكمي للعينة. يعبر نظام XRF باستعمال عناصر حرة أو مركبـات باتحـادات عنصـرية ثابتـة (stoichiometric compounds) بشكل رقائق معدنية أو مسحوق صلب. تستعمل أطياف هذه العناصر و المركبـات في تعـيين حساسية العناصر، و تحسب الحساسية عادة من العلاقة التالية [3]:

$$S = Ip \cdot f / t \cdot I \cdot C$$

حيث S الحساسية؛ Ip مساحة الذروة الصافية للخط المميز للعنصر المقيس؛ f معامل تصحيح الامتصاصية؛ t زمن تجميع العينة أو ما يسمى الزمن الحي (live time)؛ I تيار الأنبوبة؛ C تركيز العنصر المنتج للخط المميز في العينة المعيارية.

تبنى عادة منحنيات المعايرة الممثلة للعلاقة بين الحساسيات المعينة و العدد الذري للعناصر. يستعمل في بعض أجهزة XRF أكثر من هدف ثانوي (secondary target)، فمثلاً، يستعمل هدف ثانوي من التيتانيوم لإثارة العناصر الخفيفة كالفسفور و الكبريت و الكلور و البوتاسيوم و الكالسيوم. و يستعمل هدف ثانوي من النحاس لإثارة العناصر المتوسطة بالعدد الذري، كالتيتانيوم و الكروم و المنغنيز و الحديد. بينما، يستعمل هدف ثانوي من الموليبدينيوم لإثارة العناصر الثقيلة نسبياً، مثلاً: النيكل و النحاس و الزنك و الرصاص و الزرنيخ و البروم و الروبيديوم و السترانسيوم و الإيتربوم و الزركونيوم.

ترسم منحنيات المعايرة بحسب الهدف الثانوي المستعمل و نحصل بالنتيجة على منحنيات حساسية عنصرية متميزة بحسب مجال كفاءة الإثارة للهدف الثانوي المستعمل (الشكل 1).



الشكل 1. منحنيات الحساسية المعيارية الناتجة من استعمال أهداف ثانوية مختلفة.

تعين كتلة العينة المحللة للتحليل بالطريقة ES، و تعطى هذه المعلومة للبرنامج التحليلي AXIL-QXAS. عموماً، تعتبر العينة رقيقة فيما إذا كانت التداخلات بين العناصر و معاملات الامتصاصية مهملة. بينما تعتبر العينة بثخانة لانهائية فيما إذا كانت معامل توهين الأشعة السينية (X-ray attenuation coefficient)، و الذي يمثل نسبة شدة الأشعة السينية الممتصة من قبل عينة (sample) ما إلى شدة الأشعة السينية الكلية التي تصل هدف (target) من دون عينة، أكثر من 99 % من شدة الأشعة الأساسية المثيرة لخط الطيف المميز و الموجود في الهدف. بينما، تعتبر العينة بثخانة متوسطة إذا كان توهين الأشعة من قبل العينة المحللة واقعاً بين الحدين السابقين [3].

إنّ طبيعة المادة الحاملة و تركيز العناصر و كثافة العينة أو بشكل آخر ثخانة العينة من العوامل المهمة التي تؤثر تأثيراً مهماً على شدة خطوط الطيف المميزة و بالتالي على صحة التراكيز المعينة. و في حال كانت العينة بثخانة ما بين الرقيقة إلى المتوسطة، فإنّ جزءاً من الأشعة الساقطة سيخترق العينة. في هذه الحالة يمكن تأيين العناصر الموجودة في الهواء (حالة نظام XRF لا يحوي حجرة تفريغ)، و من هذه العناصر الأرغون (Ar)، الذي يظهر بطاقة الخط المميز 2.957 KeV. و بالتالي، تزداد أو تنقص شدة Ar بحسب جزء الأشعة الذي يعبر العينة، و بشكل آخر فإنّ شدة الإشعاع ترتبط ارتباطاً معنوياً بثخانة العينة. نتيجة لما سبق فإن جزء الأشعة المؤينة للأرغون في الهواء و الناتجة من عبور عينة ما سيتناقص تدريجياً إلى حين الوصول إلى عينة بثخانة لانهائية، عندها لن تظهر ذروة للأرغون بالطاقة 2.957 KeV. مازال الربط بين شدة Ar و ثخانة العينة غير متطرق له في الأدبيات و لا بد من إجراء الدراسات المستفيضة للبحث في إمكانية الاستفادة من الحالة الأخيرة (وجود الذروة المميزة للأرغون) في طيف العينة المحللة للاستدلال عن ثخانة العينة و تقييسها تجريبياً.

يهدف تعيين دقيق للعناصر المحللة في عينات مجهولة بمواد حاملة مختلفة باستعمال طريقة الحساسية العنصرية، لا بد من إعطاء تركيب مناسب للعناصر غير المرئية (dark matrix). تقع عادة العناصر غير المرئية بطاقات أقل من طاقة بلورة الكاشف، و بالتالي فإنّ أي عنصر بالعدد الذري أقل من 14 (السيليكون) يصلح أنْ يكون عنصراً من العناصر غير المرئية للكاشف من النوع Si(Li) أو من النوع SDD. تعتبر هذه المعلومة مهمة بهدف حساب معاملات الامتصاصية.

لا يعتبر شرطاً قطعياً اختيار عنصر المادة الحاملة غير المرئية بعدد ذري أقل من طاقة السيليكون في الحالتين السابقتين، بل ممكن اختيار عناصر أخرى افتراضية تلبي الحاجة إلى معايرة النظام، و بالتالي الأساس في الحل هو تعيين العدد الذري الوسطي الذي يعكس طبيعة المعايرة و نوع المادة الحاملة. و هكذا، فإنّ اختيار المادة الحاملة غير المرئية في العينات البيولوجية، مثلاً: عينات الدم، يتبع أولاً الهدف الثانوي المستعمل. تشير الدراسات [3] أن المادة الحاملة غير المرئية في حال استعمال هدف ثانوي من التيتانيوم أو النحاس يتوافق مع تركيب مكون من الأوكسجين مع بقاء تركيز الكربون متمماً بالفرق (متمم إلى مئة). بينما، في حال استعمال هدف ثانوي من الموليبدينيوم، فإنّ المادة الحاملة غير المرئية يمكن أنْ تتألف من السيليكون و الأكسجين، و يبقى تركيز الهيدروجين متمماً إلى مئة. من المهم أنْ نوضح أنّ اختيار العنصر المتمم يجب أن يكون مناسباً لتمثيل المادة الحاملة، و يتحدد ذلك تجريباً من تحليل عينات معيارية مناسبة للمعايرة. و هكذا، فإنّ التوافق مع تركيز العناصر في العينة المعيارية المختارة كعينة الدم، يمكن أن يتم من خلال تغيير مستمر لتركيز الأكسجين و بقاء تركيز الهيدرجين كمتمم إلى مئة إلى حين الوصول إلى أقل فرق بين القيمة الحاصلة و القيمة المعيارية.

أشارت الدراسات المنشورة عالمياً إلى إمكانية استعمال طرق مختلفة بهدف التحليل الكمي للعناصر في العينات المختلفة المادة الحاملة. تتميز طريقة الحساسية العنصرية بالدقة ، بالمقارنة مع الطرق الأخرى المتوفرة. و بهدف الوصول إلى نتائج تحليلية دقيقة لا بد من تقييم متميز للمادة الحاملة بالإضافة إلى تعيين ثخانة العينة.

سنركز في هذا العمل على طريقة جديدة في تعيين بعض المعاملات الأساسية في التحليل باستعمال طريقة الحساسية العنصرية، و منها تعيين ثخانة العينات بالاعتماد على ما يسمى الشاهد الداخلي، و استعمال طريقة توهين الأشعة بالارتباط مع ثخانة العينات و طريقة تعيين نسبة كومبتون إلى رايلي للمقارنة مع الطريقة المقترحة (تعيين شدة Ar بدلالة ثخانة العينة).

2. الجزء التجريبي

1.2. الأجهزة

استعمل المطياف X-MET 5100 المحمول من شركة أكسفورد. يضم هذا المطياف كاشفاً مبتكراً من السليكون المنزاح SDD بجهد 45 KeV يطبق على أنبوبة الأشعة السينية من الـ Rh، و تتميز هذه التقنية بسرعة مسح طيف العينة. يعتبر المطياف X-MET 5100 محللاً محمولاً متكاملاً بحاسوب مدمج PDA (مساعد رقمي شخصي). يمكن اختيار الأنظمة التحليلية باستعمال برنامج التحليل X-MET و مشاهدة الأطياف لعدد من العناصر و حفظ المعطيات. يحتوي الحاسوب PDA برمجيات لمعالجة الطيف و التحليل الكمي لعدد من العناصر في التربة باستعمال طريقة FP-FPXRF. فضلاً عن ذلك، يحتوي المطياف X-MET 5100 مقدرة عالية لنقل الأطياف المطلوبة إلى حاسب محمول للمعالجة اللاحقة ببرنامج مناسب، مثلاً: AXIL (Analysis of X-ray spectra by Iterative Least-square fitting) (تحليل أطياف الأشعة السينية بتلبيق مكررات أصغر المربعات) [10].

2.2. تحضير العينات

حضرت أربع مجموعات من العينات و ضغطت جميع العينات المحضرة بضغط ثابت 15 Ton و نصف قطر 2 cm و كانت هذه المجموعات:

المجموعة الأولى- حضرت في المجموعة الأولى سلسلتان من العينات كما يلي:

1. احتوت السلسلة الأولى خمس عينات بتراكيز مختلفة من الحديد في المجال: 0.08-42.01 %. استعمل في تحضير العينات أكسيد الحديد (Fe_2O_3) و مدد بالسليلوز للحصول على التراكيز المطلوبة.
2. احتوت السلسلة الثانية خمس عينات بتركيز ثابت من الحديد: 42.01 %، بينما تغيرت الكثافة السطحية بتغيير وزن العينات المأخوذ، و بالتالي حضرت عينات تحوي الحديد بكثافة سطحية في المجال: 0.032-0.955 g/cm^2 استعمل في هذا الإجراء أكسيد الحديد (Fe_2O_3) و مدد بالسليلوز للحصول على الكثافة السطحية المطلوبة.

المجموعة الثانية- حضرت في المجموعة الثانية سلسلتان من العينات كما يلي:

1. احتوت السلسلة الأولى خمس عينات بتراكيز مختلفة من النحاس في المجال: 0.09-48.01 %. استعمل في تحضير العينات أكسيد النحاس (CuO) و مدد بالسليلوز للحصول على التراكيز المطلوبة.
2. احتوت السلسلة الثانية خمس عينات بتركيز ثابت من النحاس: 48.01 %، بينما تغيرت الكثافة السطحية للعينات نتيجة لتغير وزن العينات المأخوذ، و بالتالي حضرت عينات تحوي النحاس بكثافة سطحية في المجال: 0.032-0.955 g/cm^2. استعمل في هذا الإجراء أكسيد النحاس (CuO) و مدد بالسليلوز للحصول على الكثافة السطحية المطلوبة.

المجموعة الثالثة- حضرت في المجموعة الثالثة سلسلتان من العينات كما يلي:
1. احتوت السلسلة الأولى خمس عينات بتراكيز مختلفة من الزنك في المجال: 0.09-48.54 %. استعمل لهذا الإجراء أكسيد الزنك (ZnO) و مدد بالسليلوز للحصول على التراكيز المطلوبة.
2. احتوت السلسلة الثانية خمس عينات بتركيز ثابت من الزنك: 48.54 %، بينما تغيرت الكثافة السطحية للعينات نتيجة لتغير وزن العينات المأخوذ، و بالتالي حضرت عينات تحوي الزنك بكثافة سطحية في المجال: 0.032-0.955 g/cm^2. استعمل في هذا الإجراء أكسيد الزنك (ZnO) و مدد بالسليلوز للحصول على الكثافة السطحية المطلوبة.

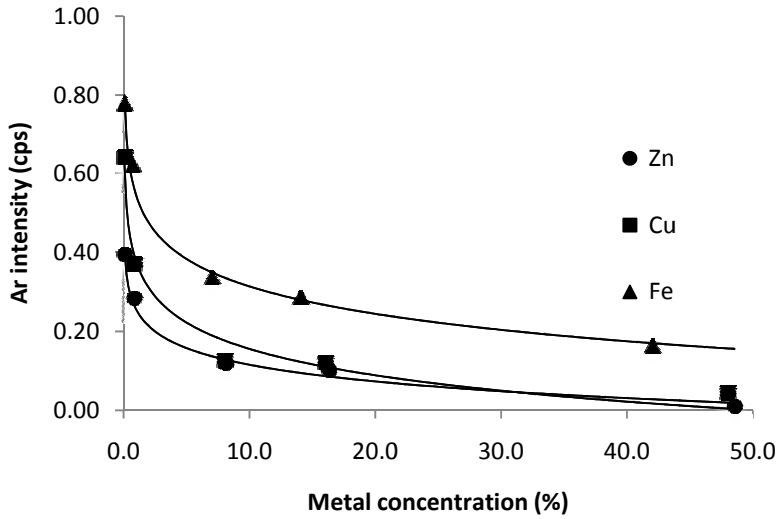
المجموعة الرابعة- حضرت في المجموعة الرابعة سلسلة واحدة من العينات كما يلي:
احتوت هذه السلسلة خمس عينات تحوي مزيجاً من العناصر التالية:Fe-Cu-Zn بتركيز ثابت من الحديد: 14 % و النحاس: 16.0 % و الزنك: 16.1 %، بينما تغيرت الكثافة السطحية للعينات نتيجة لتغير وزن العينات المأخوذ، و بالتالي حضرت عينات تحوي العناصر السابقة بكثافات سطحية في المجال: 0.032-0.955 g/cm^2 لكل منها. استعمل في هذا الإجراء أكاسيد العناصر المبينة سابقاً و مددت كل عينة بالسليلوز للحصول على الكثافة السطحية المطلوبة.

3.2. قياس العينات

قيست العينات المحضرة في المجموعات السابقة بتقنية التفلور بالأشعة السينية المحمول (PXRF) بالشروط التالية: زمن التجميع $1x10^3$ s، جهد مطبق على أنبوبة الأشعة 45 KV، و تيار 0.04 µA. عينت شدة Ar الصافية في طيف كل عينة و ذلك بعد حذف قيمة البلانك (سيللوز نقي). تشير النتائج إلى الانخفاض المعنوي لشدة Ar مع زيادة تركيز المعدن المشكل للمادة الحاملة. و يمكن تفسير ذلك بسبب انخفاض

اختراق الأشعة السينية مع ازدياد تركيز المادة الحاملة (matrix) بالعناصر المعدنية. و تظهر النتـائج أنّ انخفـاض شدة Ar يرتبط بنوع المعدن الذي يدخل في تركيب المادة الحاملة. حسبت القيمة الحرجة لانخفاض شدة Ar مـن معادلة المنحنيات في الشكل 2. ارتبط انخفاض شدة Ar بحسب العدد الذري للعنصر (الجدول 1) و كان بحسـب الترتيب التالي: Fe>Cu>Zn.

تبين نتائج الجدول 1 أنّ الارتباط بين شدة Ar و تركيز المعدن يخضع لعلاقة لوغاريتمية بمعاملات تراجـع R^2 أفضل من 0.97 للمعادن المدروسة (Fe, Cu, Zn). و أن التركيز الحرج، الذي من أجله تقاس الحـدود الـدنيا لشدة Ar ، كما يلي: Fe (17.14 mg/g)، Cu (14.26 mg/g) و Zn (9.38 mg/g). تؤكد هذه النتائج أنه مهما زاد تركيز العناصر المعدنية في المادة الحاملة فإنه يبقى أثر للـ Ar المقيس، و يمكن أن يحصل نتيجـة وجـود الهواء في حجرة العينة. تطبق في الأجهزة الحديثة نظم التخلية لخفض الضجيج الكهربائي و التفاعل بين الأشـعة و ذرات العناصر في الهواء.

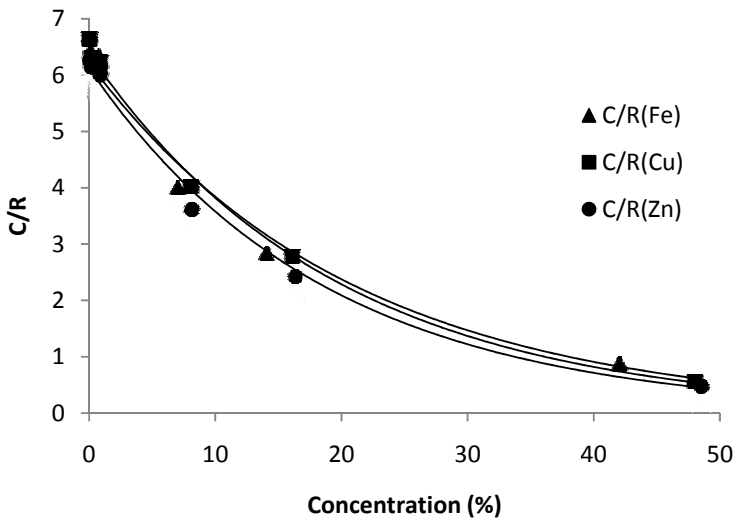


الشكل 2. ارتباط شدة الأرغون بتغير تركيز المادة الحاملة

الجدول 1. معاملات الارتباط بين شدة Ar و تركيز المعدن في المادة الحاملة

العنصر	معادلة الارتباط	التركيـز الحـرج (mg/g)	شـدة Ar الحرجـة (cps)	معامل التراجع (R^2)
Fe	$I_{Ar}=-0.10\ln(C_{Fe})+0.545$	17.14	0.374	0.990
Cu	$I_{Ar}=-0.09\ln(C_{Cu})+0.378$	14.26	0.250	0.975
Zn	$I_{Ar}=-0.06\ln(C_{Zn})+0.256$	9.38	0.200	0.992

درس تغير نسبة شدة كومبتون إلى رايلي (C/R) باختلاف تركيز العناصر في المادة الحاملة (matrix). فيست شدة كومبتون و شدة رايلي و حسبت نسبة كومبتون إلى رايلي في العينات المحضرة بدلالة تغير تركيز العناصر المعدنية. يبين الشكل 3 نتائج تغير نسبة شدة كومبتون إلى رايلي (C/R) باختلاف تركيز العناصر في المادة الحاملة (matrix). تشير النسبة C/R>1 إلى كون المادة الحاملة خفيفة، بينما في حال C/R<1 فيشير ذلك إلى كون المادة الحاملة ثقيلة.



الشكل 3. تغير نسبة شدة كومبتون إلى رايلي (C/R) باختلاف تركيز العناصر في المادة الحاملة (matrix)

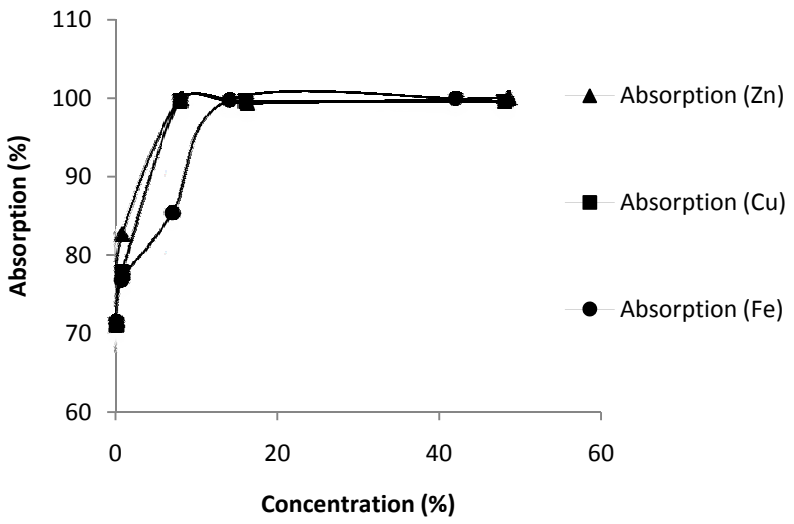
درست امتصاصية الأشعة السينية الناتجة عن اختراقها العينات المحضرة بدلالة تغير تركيز العناصر المعدنية المشكلة للمادة الحاملة (الشكل 4). طُبق لحساب الامتصاصية الإجراء التالي: 1- وضع خلف كل عينة رفاقة من الموليبدنيوم النقي مع تجميع طيف العينة و الرفاقة معاً .2 - جمع طيف رفاقة الموليبدينيوم منفردة. 3- فيست شدة الموليبدينيوم بالشروط السابقة. 4- حسبت امتصاصية الأشعة النسبية النسبية من العلاقة:

$$Absorption\ (\%) = (1 - I_{fs}/I_f) x100$$

حيث:

I_{fs} شدة الموليبدينيوم الحاصلة بعد اختراق الأشعة السينية العينة و رفاقة الموليبدينيوم.

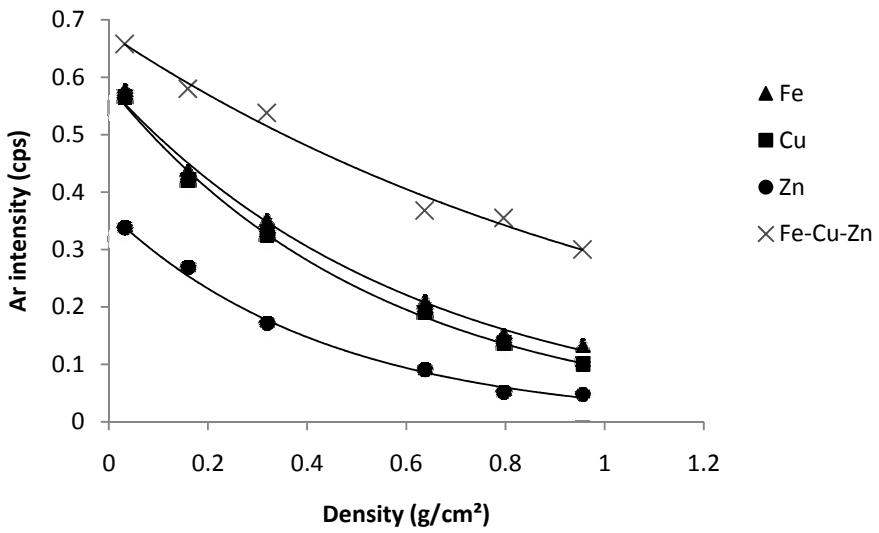
I_f شدة الموليبدينيوم الحاصلة نتيجة اختراق رفاقة الموليبدينيوم منفردةً.



الشكل 4. تغير امتصاصية الأشعة السينية باختلاف تركيز العناصر في المادة الحاملة (matrix)

يظهر الشكل 4 ازدياد نسبة امتصاص الأشعة السينية مع ازدياد تركيز العناصر المعدنية في العينات المصنعة. و تصل نسبة امتصاص الأشعة إلى أكثر من 99% مقابل 140 mg/g بالنسبة لمادة حاملة من الحديد، بينما تصل نسبة الامتصاص إلى أكثر من 99% مقابل 80 مغ/غرام لمادة حاملة من النحاس أو الزنك. تصل الامتصاصية إلى حدودها العليا مقابل القيم السابقة و تستقل بعدها الامتصاصية عن زيادة التركيز في العينة. تؤكد النتيجة الأخيرة على الحصول على عينات ثخينة لمواد حاملة من الحديد و النحاس و الزنك بالتراكيز الحرجة السابقة.

درست العلاقة بين شدة Ar و الكثافة السطحية للمادة الحاملة (الشكل 5). بينت النتائج أنّ شدة Ar المقيسة تنخفض بازدياد الكثافة السطحية للعينة و يرتبط هذا الانخفاض بالعدد الذري للمادة الحاملة. حسبت شدة Ar مقابل كثافة سطحية 1 g/cm^2 مع تغيير المادة الحاملة (الجدول 2). أكدت النتائج الحصول على شدة Ar بحدود دنيا (0.038 cps) مقابل الكثافة السطحية السابقة لمادة حاملة من الزنك، بينما بقيت شدة Ar مرتفعة نسبياً في مادة حاملة تحوي على مزيج من العاصر المعدنية: Fe-Cu-Zn، و يمكن أن يعود السبب إلى انخفاض نسبي في العدد الذري الوسطي لهذا المزيج و إلى وجود مسامات سمحت إلى Ar بالنفوذ من خلالها و الاصطدام بالأشعة السينية، مما يؤكد على ضرورة تحضير مواد حاملة متجانسة بتركيب كيميائي ثابت و بعدد ذري وسطي مرتفع نسبياً و بأبعاد حبيبية صغيرة جداً لا تسمح لذرات Ar بالنفوذ منها.

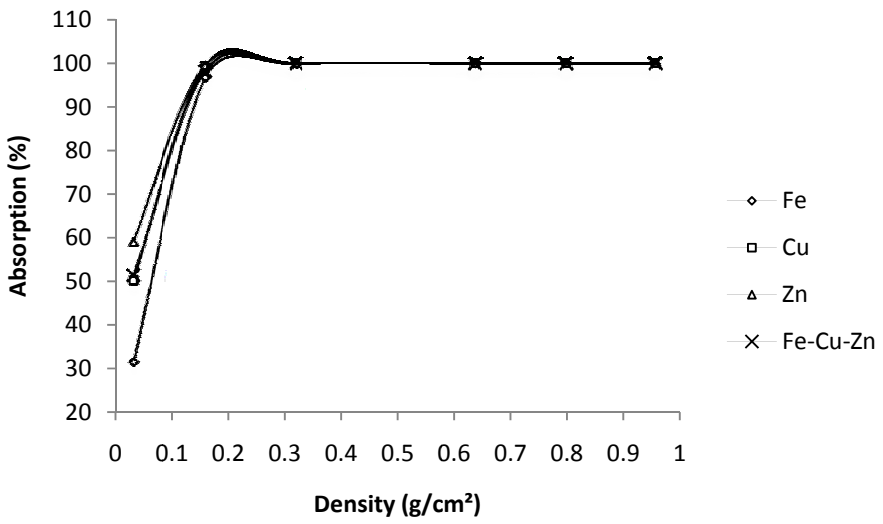


الشكل 5. تغير شدة الأرغون باختلاف الكثافة السطحية للمادة الحاملة (matrix)

الجدول 2. معادلات الارتباط بين شدة Ar و كثافة المادة الحاملة

المادة الحاملة	الكثافة السطحية (g/cm²)	شدة Ar (cps)	معادلة الارتباط	معامل التراجع (R^2)
Fe-Cu-Zn	**1**	0.289	$I_{Fe-Cu-Zn}=0.675e^{-0.85Fe-Cu-Zn}$	**0.984**
Fe	**1**	0.117	$I_{Fe} = 0.583e^{-1.61Fe}$	**0.993**
Cu	**1**	0.095	$I_{Cu} = 0.584e^{-1.82Cu}$	**0.998**
Zn	**1**	0.038	$I_{Zn} = 0.364e^{-2.26Zn}$	**0.986**

درس تغير امتصاصية الأشعة السينية نتيجة تغير الكثافة السطحية للمادة الحاملة (matrix) و رسمت العلاقة بين امتصاصية الأشعة السينية النسبية و كثافة العناصر المعدنية في العينات المدروسة (الشكل 6). أشارت النتائج إلى ازدياد امتصاصية الأشعة السينية مع ازدياد الكثافة السطحية للمواد الحاملة (Fe, Cu, Zn, Fe-Cu-Zn) و الحصول على امتصاصية تزيد عن 99% مقابل 159 g/cm^2 لكل من المواد الحاملة Fe و Cu و Zn و مزيجها.



الشكل 6. تغير الامتصاصية باختلاف الكثافة السطحية للمادة الحاملة (matrix)

4. الخاتمة

عينت في **هذه الدراسة عدد من المعاملات الضرورية لتنفيذ البرنامج التحليلي الكمي AXIL-QXAS. و هكذا فقد استفدنا من علاقة الترابط العكسية** بين **نسبة شدة كومبتون** إلى **رايلي (C/R) و تركيز العناصر** في **المادة الحاملة للتعبير عن طبيعة العينة إنْ كانت خفيفة أو ثقيلة، مما يتيح التعرف السريع** في تعيين **العناصر غير المرئية (dark matrix).**

اعتبر Ar عنصراً فقاءاً للدلالة على ثخانة العينة، و هكذا فقد استطعنا الوصول إلى **حدود حرجة** لخفض **شدة Ar المقاسة** في **العينات بمواد حاملة بعناصر معدنية ثقيلة: Fe و Cu و Zn و كانت أخفض شدة Ar حرجة 0.200 cps مقابل تركيز حرج 9.38 mg/g من Zn مع ملاحظة ازدياد شدة Ar الحرجة بانخفاض العدد الذري للمادة الحاملة.**

حدد نوع العينة أيضاً، إنْ كانت ثخينة أو غير **ذلك، بطريقة الامتصاصية، و هكذا فقد حضرت عينات ثخينة بامتصاصية تزيد عن 99% للأشعة السينية المخترقة لعينات بتركيز مادة حاملة يقع** في **المجال: 80-140 mg/g و** بحسب **العنصر** المعدني **الداخل** في **تركيب العينة. أكدت نتائج الامتصاصية أيضاً على ضرورة** تحضير **مواد حاملة متجانسة بتركيب كيميائي ثابت و بعدد ذري وسطي مرتفع نسبياً و بأبعاد حبيبية صغيرة جداً لا تسمح لذرات Ar بالنفوذ منها. أكدت النتائج أيضاً على ضرورة** تحضير **عينات ثخينة بكثافة مطلوبة حرجة بهدف امتصاص الأشعة بنسبة لا تقل عن 99%، و تعتبر عموماً الكثافة السطحية 160 mg/cm^2 من المادة الحاملة للعناصر المعدنية: Fe و Cu و Zn كافية لتحضير عينات ثخينة.**

5. المراجع العلمية

1. M. Gatari, J. Boman, D. Maina, Trace element categorization of pollution sources in the equator town of Nanyuki, Kenya, *X-ray spectrom.*, 2005, **34**: 118-123.

2. K. H. Angeyo, J. P. Patel, J. M. Mangala, D. G. S. Narayana, Radioisotope photon-excited energy dispersive x-ray fluorescence technique for the analysis of organic matrices, *X-ray spectrom.,* 1998, **27**: 205-213.

3. A. Khuder, M. A. Bakir, A. Solaiman, H. Issa, Kh. Habil, A. Mohammad, Major, minor, and trace elements in whole blood of patients with different leukemia patterns, *Nukleonika*, 2012, **57**(3): 389−399.

4. S.M. Jung, Quantitative Analysis of FeMo Alloys by X-Ray Fluorescence Spectrometry, *American J. Anal. Chem.*, 2014, **5**: 766-774.

5. B. Kot, R. Baranowski, A. Rybak, Analysis of Mine Waters Using X-ray Fluorescence Spectrometry, *Polish J. Environ. Studies*, 2000, **9**(5): 429-431.

6. D. J. DiScenza , A. R. Keimowitz, N. Fitzgerald, Calibration and Evaluation of an X-Ray Fluorescence Method for the Determination of Lead and Arsenic in Soils, *J. Environ. Anal. Chem.*, 2014, **1**(1): 1-3.

7. P. K. Hervey, B. P. Aktin, The estimation of mass absorption coefficients by Compton scattering: extensions to the use of RhKa Compton radiation and intensity ratios, *American Mineralogist*, 67:534-537, 1982.

8. A. Hans, V. Sprang, Fundamental Parameter Methods In XRF Spectroscopy, JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2000, Advances in X-ray Analysis, **42**, p. 10.

9. IAEA, Quantitative X Ray Analysis System User's Manual and Guide to X Ray Fluorescence Technique, version 3.6, XRF Group IAEA Laboratories Seibersdorf A-2444 Seibersdorf, Austria, 2006/2007.

10. IAEA, Quantification X-ray Analysis System-QXAS; Doc. Version 2.0; IAEA:Vienna, Austria, **2005**.

كلمة شكر

يشكر المؤلف الأستاذ الدكتور ابراهيم عثمان المدير العام لهيئة الطاقة الذرية لاهتمامه و الدكتور زكي العجي رئيس قسم الكيمياء لنصائحه القيمة و مناقشته.

Acknowledgments. The author thanks Prof. I. Othman, Director General of AECS for his encouragements and keen interest in this work. Thanks are also due to the head of the Chemistry Department Dr. Z. Ajji for his advices and discussion.

SYRIAN ARAB REPUBLIC
ATOMIC ENERGY COMMISSION (AECS)
DAMASCUS, P.O.BOX 6091

Report on Scientific laboratory Study
Department of Chemistry

Improvement of XRF and PXRF analysis using elemental sensitivity method

Dr. A. Khuder

AECS – C\ RSS 1167

April 2017