

Investigation of contaminations resulted by tungsten carbide pulverizer and their spectra interference in XRF analysis method

S.H. Mojtahedzadeh¹, A.H. Kohsary¹, K. Komuro²

1-Mining Engineering Department, Faculty of Engineering, Yazd University, Yazd, Iran.

2-Geoscience Institute, Tsukuba University, Japan.

Email: shmojtahed@yahoo.com

(Received: 27/6/2005, received in revised form: 12 /2/2006)

Abstract: One of the main sources of error in sample preparation is contamination resulted by laboratory equipments. Among these equipments, pulverizers and mills have a major impact. In this research, several samples of rock and ore with different abrasive property were pulverized by a tungsten carbide ring mill and analyzed by XRF method. It has shown that some samples were highly contaminated by tungsten and cobalt. The rate of contamination can be directly related to sample abrasiveness and time of pulverizing. Many interference of X-ray fluorescence spectra of tungsten and cobalt with some other elements were also found. In order to get a precise results, it is necessary to reduce or eliminate the interference of these elements by appropriate methods.

Keywords: *Sample preparation, Contamination, Tungsten carbide ring mill, Abrasiveness, XRF, Spectra interference.*



بررسی اثر آلودگی ناشی از دستگاه پودر کننده کربور تنگستن و تداخل های طیفی آن در روش تجزیه‌ای XRF

سید حسین مجتهد زاده^۱ - امیرحسین کوهساری^۱ - کزبی کمورو^۲

۱- دانشگاه یزد، مجتمع فنی مهندسی، دانشکده مهندسی معدن

۲- ژاپن - دانشگاه تسوکوبا - انستیتوی تحقیقاتی علوم زمین

پست الکترونیکی: Shmojtahed@yahoo.com

(دریافت مقاله ۱۳۸۴/۴/۶، دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۴/۱۱/۲۳)

چکیده: یکی از منابع مهم خطا ضمن آماده‌سازی نمونه‌های معدنی و زمین‌شناسی برای تجزیه شیمیایی، آلودگی به عناصر مختلف ناشی از دستگاه‌های آماده‌سازی است. در این میان آسیابها و دستگاه‌های پودر کننده، نقش مهمی در این آلودگی دارند. در این کار پژوهشی نمونه‌های مختلف سنگ و کانه با درجه ساینده‌ی متفاوت با یک آسیاب رینگری کربور تنگستن پودر شده و با دستگاه XRF مورد تجزیه قرار گرفتند. معلوم شد که این نمونه‌ها به مقدار قابل توجهی به وسیله دو عنصر Co و W آلوده شده‌اند که این آلودگی با درجه سختی نمونه و نیز زمان حضور آنها در آسیاب رابطه مستقیم دارد. همچنین مشخص شد که حضور دو عنصر Co و W در نمونه در مواردی باعث ایجاد تداخل‌های طیفی گسترده‌ای در روش تجزیه XRF شد، به طوریکه تجزیه بعضی عناصر دیگر را نیز با مشکل مواجه می‌کنند و باید با روش‌های مناسبی در جهت حذف یا کاهش اثر این تداخل‌ها کوشش کرد.

واژه‌های کلیدی: آماده‌سازی نمونه، آلودگی، آسیاب رینگری کربور تنگستن، درجه ساینده، XRF، تداخل طیفی.

مقدمه

یکی از مراحل مهم در یک تجزیه شیمیایی، آماده‌سازی نمونه‌هاست. معمولاً بسیاری از نمونه‌های برداشت شده برای تجزیه شیمیایی و مطالعات مختلف زمین‌شناسی و معدنی، نمونه‌های سنگی، کانه، رسوب رودخانه‌ای و خاک است [۱]. در کاربرد اغلب روشهای تجزیه کلاسیک یا دستگاهی معمولاً کمتر از یک گرم و به ندرت تا ۱۰ گرم نمونه نیاز است. همچنین لازم است که نمونه‌های مورد نظر تا ابعاد کمتر از ۱۰۰مش و یا حتی ۲۰۰ مش پودر شوند [۲]. برای رسیدن به وزن و ابعاد مورد نظر معمولاً باید مراحل مختلفی صورت گیرد [۱]. درباره این مراحل و ملاحظات مربوطه به آنها در منابع مختلف بحث شده است [مثلاً منابع ۱، ۲، ۳ و ۴]. باید سعی شود که حتی المقدور نمونه نهایی برای تجزیه معرف نمونه اولیه باشد [۲].

یکی از مهمترین نکاتی که باید ضمن آماده‌سازی مورد توجه قرار گیرد، مسئله آلودگی نمونه‌هاست که در صورت سهل انگاری ممکن است باعث ایجاد خطای فاحش در نتیجه تجزیه شود. آلودگی‌ها به طور کلی به دو دسته بزرگ تقسیم می‌شوند [۱]، که عبارتند از آلودگی بین دو نمونه همبر در مراحل مختلف آماده‌سازی و نیز آلودگی بین نمونه و دستگاه‌ها و وسایل به کار رفته ضمن آماده‌سازی. آلودگی نوع اول با روشهای مختلف قابل پیشگیری یا کاهش است [۱]. آلودگی نوع دوم یعنی آلودگی بین دستگاه‌های آماده‌سازی و نمونه ظاهراً اجتناب ناپذیر است و تنها راه کاهش یا حذف آنها بکار بردن دستگاه و وسیله مناسب است. در جدول ۱ گزیده‌ای از مهمترین انواع معمولی آلودگی به عناصر مختلف بین دستگاه‌ها و وسایل آماده سازی و نمونه‌ها ذکر شده است.

پودر کردن نمونه‌ها نسبت به بقیه مراحل آماده‌سازی بیشتر باعث ایجاد آلودگی اجتناب ناپذیر می‌شود و باید مورد توجه خاص قرار گیرد. انواع وسایل پودر کننده آزمایشگاهی به وسیله شرکت‌های مختلف ساخته شده‌اند که بسته به هدف تجزیه می‌توان وسیله مناسب را انتخاب کرد [۱]. بخش ساینده پودر کننده‌ها که بیشتر از انواع فولاد، سرامیک، کربورتنگستن و آگات طبیعی ساخته شده‌اند [۱، ۵، ۶ و ۷]. چون زمان حضور نمونه در این دستگاه‌ها برای پودر شدن طولانی است (حدود ۲ تا بیش از ۶۰ دقیقه)، این مرحله از مراحل مهم ورود مواد و عناصر آلوده کننده به نمونه است که لازم است برای کاهش آنها توجه بیشتری شود. پودر کننده‌های ساخته شده از آلیاژهای فلزات اغلب دارای پتانسیل آلودگی قابل توجه فلزات سنگین‌اند و فقط نوع آگات (و برخی از سرامیکها) تقریباً فاقد آلودگی عناصر فلزی است. از لحاظ ساختاری ساینده‌های مختلفی برای پودر کردن ساخته شده‌اند که نوع گلوله‌ای، هاونی و نیز رینگی برای مواد معدنی بیشتر از همه بیشتر به کار برده نمی‌شوند. بخش خرد

کننده آسیابهای رینگی اغلب از جنس آلیاژهای مختلف (مثلا کربور تنگستن یا انواع فولاد) بوده و اگر چه نوع سرامیکی و نیز آگات طبیعی آن نیز ساخته شده است [۱، ۵، ۶ و ۷] ولی به علت شکننده بودن کاربرد آنها بسیار محدودند و کاربران علاقه چندانی به استفاده از آن را ندارند [۳]. در مقابل نوع گلوله‌ای و دسته هاوونی را می‌توان از جنس‌های مختلف ساخت که به خاطر کاهش آلودگی معمولاً نوع آگات یا سرامیکی آن برای خردایش مرسوم تر است. در صورتیکه لازم است نمونه بسیار بزرگی آماده‌سازی شود، کاربرد آسیابهای رینگی خودکار (یا حتی نوع معمولی آن) ترجیح داده می‌شود، زیرا در مقایسه با مدل‌های گلوله‌ای یا دسته هاوونی آگات، سرعتی بیش از ۱۰ برابر دارد و کار با آن خسته کننده نخواهد بود، ولی احتمال آلودگی به عناصر مختلف بسیار زیاد است. در مقابل در صورت استفاده از آسیابهای گلوله‌ای یا هاوونی آگات، سرعت آماده‌سازی بسیار کمتر ولی احتمال آلودگی به عناصر مختلف بسیار کم است.

واضح است که نتیجه تجزیه کلیه عناصری که به هر جهت ضمن آسیاب کردن وارد نمونه می‌شوند، به هیچ وجه قابل قبول نیست و معمولاً مردود شناخته می‌شوند. مسئله مهم‌تر این است که ورود عناصر آلاینده به نمونه می‌تواند در بعضی روشهای آنالیز باعث ایجاد تداخل‌های طیفی یا زمینه‌ای شود، به طوریکه نتیجه آنالیز عناصر دیگر را نیز تحت تاثیر قرار داده و حتی غیر قابل قبول نماید و این موضوعی است که کمتر مورد توجه قرار گرفته است. برای جلوگیری از چنین خطایی لازم است با توجه به طبیعت روش تجزیه‌ای، انواع تداخل‌ها و مزاحمت‌های ایجاد شده به وسیله عناصر آلاینده شناخته، و در صورت امکان اثر آنها حذف شود و یا به حد قابل قبولی کاهش داده شود تا نتیجه تجزیه عناصر دیگر نیز قابل قبول باشد. این کار پژوهشی با هدف شناخت عناصر غیر قابل قبول (که ناشی از آرایش حاصل از آماده سازی با آسیاب رینگی کربور تنگستن است) و نیز تداخل‌های طیفی آنها با عناصر دیگر و حذف یا کاهش آنها و طرح یک برنامه مناسب XRF برای تجزیه صورت گرفت.

جدول ۱ آلودگی‌های احتمالی نمونه‌ها ناشی از دستگاه‌ها و وسایل مختلف ضمن آماده‌سازی نمونه‌ها [۱، ۳، ۵، ۶ و ۷].

آلودگی‌های احتمالی	جنس بخش خرد کننده، ساینده یا درگیر بانه نمونه
Fe, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, V, Zn, Ti, C	انواع فولاد (مانند فولاد کرم دار، فولاد زنگ نزن و...)
Al, C, S, Cu, Si, Na, K, Fe, Ga, Li, Ti, B, Ba, Co, Mn, Mg, Y, N, Zn, Zr	انواع سرامیک
W, Co, (C, Ti, Ni, Ta)	کربور تنگستن
عموماً SiO_2	آگات (بیش از ۹۹٫۹٪ SiO_2)
Zn	ابزارهای گالوانیزه
Mo, Se	روغن‌های روان‌ساز

روش کار

در این بررسی برای پودر کردن نمونه‌ها از آسیاب رینگی تمام خودکار مدل HSM-SF-36 ساخت شرکت هرزگوگ استفاده شد. از طرف دیگر برای مقایسه، آسیاب گلوله‌ای آزمایشگاهی مدل pulverisette5 ساخت شرکت فریچ نیز مورد استفاده قرار گرفت. جنس رینگها و نیز محفظه خردایش (کاسه) آسیاب رینگی ذکر شده، از کربور تنگستن بوده و جنس گلوله‌ها و کاسه آسیاب گلوله‌ای نامبرده از آگات طبیعی بوده است. ترکیب بخش‌های ساینده آسیابهای یاد شده در جدول ۲ آمده است. برای بررسی اثر نمونه‌های با سختی‌های متفاوت و مقایسه آنها، از دو نمونه، یکی سنگ دولومیت و دیگری نمونه ماسه سیلیسی طبیعی استفاده شد. نمونه ماسه سیلیسی و دولومیت پس از پودر شدن با هر دو دستگاه پودر کننده، با یک دستگاه XRF مدل Rigaku-3270 مورد آزمایش کیفی قرار گرفت و عناصر تشکیل دهنده آنها بررسی شدند. برای اینکه اثر زمان حضور نمونه‌ها در آسیاب رینگی روی مواد با سختی کم و زیاد (یعنی دولومیت و ماسه سیلیسی) نیز سنجیده شود، در مرحله‌ای دیگر نیز برای همان دو نوع سنگ نامبرده زمان پودر کردن آسیاب رینگی افزایش داده شد و نمونه‌های پودر شده دوباره با XRF مورد تجزیه کیفی قرار گرفت. در نهایت پس از بررسی‌های انجام شده روی نمونه‌های یاد شده و برای بررسی اثر آسیاب رینگی روی تعداد زیادی نمونه و بررسی آماری اثر آنها، تعداد ۲۲ نمونه از کانه سرب و روی اکسیده با گانگ اکسیدهای مختلف آهن و نیز تعداد ۲۰ نمونه کانه سرب و روی سولفور با گانگ عمدتاً کربناته و باریتی به وسیله آسیاب رینگی پودر شدند و مورد تجزیه کمی قرار گرفته و برنامه طرح شده XRF روی آنها آزمایش شد، تا اثر پودر کردن با آسیاب رینگی کربور تنگستن روی کانه‌ها و سنگهای با ساینده‌های مختلف مورد بررسی قرار گیرد. در جدول ۳ نیز کلیه نمونه‌های مورد بررسی همراه با نوع وسیله پودر کننده و زمان حضور در دستگاه آورده شده‌اند.

جدول ۲ ترکیب قسمت‌های ساینده آسیابهای به کار رفته در [۵ و ۶].

نوع آسیا	جنس بخش ساینده دستگاه	ترکیب	پتانسیل آلودگی
گلوله‌ای	آگات طبیعی	SiO ₂ (۹۹/۹%)	Si
رینگی	کربور تنگستن	WC (۹۴%) Co (۶%)	W, Co, (C)

جدول ۳ نوع آسیاب و زمان آسیاب کردن نمونه‌های به کار رفته در این کار پژوهشی.

نمونه	تعداد نمونه‌ها	نوع آسیا	زمان توقف در آسیا
دولومیت	۱	گلوله‌ای آگات	۲۰ دقیقه
دولومیت	۱	رینگی کربور تنگستن	۹۰ ثانیه
دولومیت	۱	رینگی کربور تنگستن	۱۲۰ ثانیه
ماسه سیلیسی	۱	گلوله‌ای آگات	۳۰ دقیقه
ماسه سیلیسی	۱	رینگی کربور تنگستن	۶۰ ثانیه
ماسه سیلیسی	۱	رینگی کربور تنگستن	۹۰ ثانیه
کانه اکسیده سرب و روی	۲۲	رینگی کربور تنگستن	۹۰ ثانیه
کانه سولفور سرب و روی	۲۰	رینگی کربور تنگستن	۹۰ ثانیه

بحث و بررسی

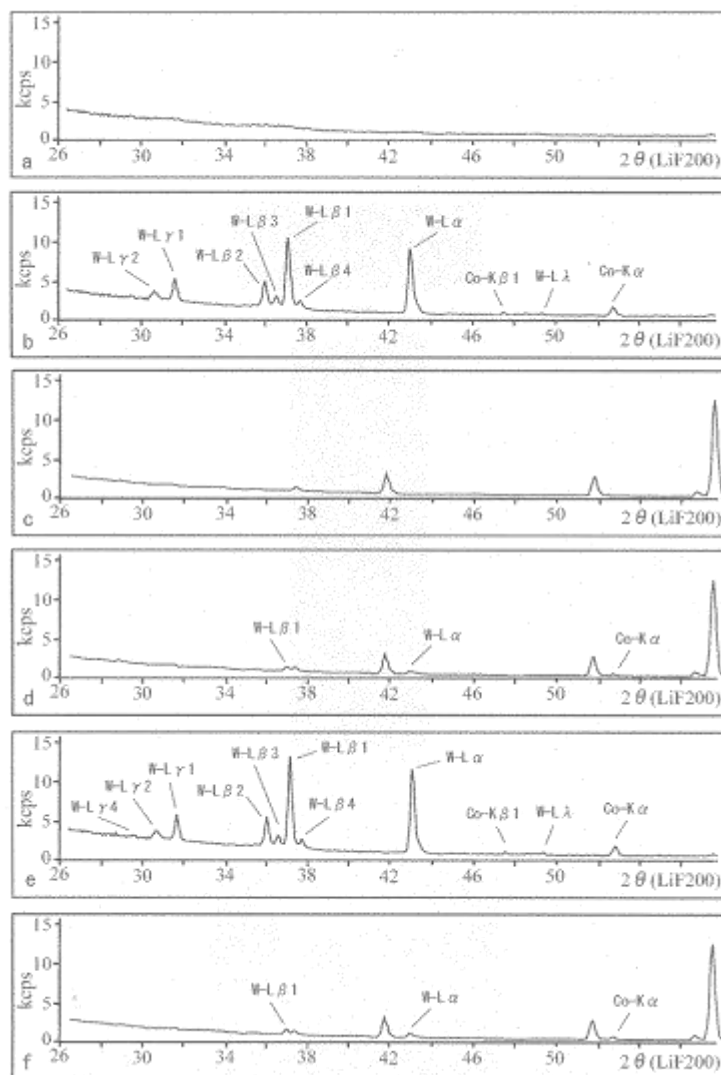
بررسی آلودگی به عناصر مختلف به وسیله آسیابها

با توجه به ترکیب بخش‌های ساینده آسیابی رینگی (کربورتنگستن) و نیز گلوله‌ای (آگات طبیعی)، انتظار می‌رفت که مقداری از این مواد ضمن عمل سایش و پودر کردن وارد نمونه شوند. برای بررسی این موضوع نمونه‌های پودر شده با آسیابهای یاد شده با دستگاه XRF مورد تجزیه کیفی قرار گرفتند. در حالی که نمونه‌های خرد شده با آسیاب آگات هیچ گونه اثر آلودگی به فلزات (در حد قابل تشخیص دستگاه XRF) را نشان نمی‌دهد، نمونه‌های پودر شده با آسیاب رینگی کربورتنگستن آلودگی به عناصر W و Co را نشان داد که اثر این آلودگی در نمونه‌های ماسه سیلیسی بسیار بیشتر بوده است (شکل‌های ۱-a تا ۱-d). با توجه به این شکلها می‌توان دریافت که هر چه مواد ساینده و کانیهای سخت موجود در نمونه بیشتر باشد اثر آلودگی شدیدتر است. با توجه به اینکه نمونه‌های خرد شده با آسیاب رینگی کربورتنگستن می‌توانند به شدت به عناصر W و Co آلوده شوند می‌توان نتیجه گرفت که نتیجه تجزیه این نمونه‌ها در مورد عناصر W و Co قابل اعتماد نبود و عملاً ممکن است فقط ناشی از آلودگی باشد و در صورتی که در یک طرح پژوهشی یا اجرایی (مثلاً پی جوئیهای ژئوشیمیایی کانسارها) تجزیه دو عنصر W و Co مورد نظر باشد، پودر کردن با آسیاب کربورتنگستن به هیچ وجه مناسب نخواهد بود و باید از آسیابهای جایگزین دیگر، مثل گلوله‌ای یا دسته هاونی با بخش ساینده از نوع آگات استفاده کرد.

اثر زمان حضور نمونه‌ها در آسیاب

برای بررسی اثر زمان حضور نمونه‌های دولومیت و ماسه سیلیس در آسیاب رینگی کربورتنگستن، دو مرحله پودر کردن دیگر با زمان‌های بیشتر نیز صورت گرفت (جدول ۳) و سپس دوباره با دستگاه XRF مورد تجزیه کیفی قرار گرفت که بخشی از منحنی‌های مربوطه در شکل‌های ۱-e و ۱-f دیده می‌شود. برای مقایسه اثر زمان حضور در نمونه‌های مختلف از شدیدترین قله عناصر W و Co استفاده شد که به ترتیب عبارتند از $K\alpha$ و $L\alpha$. با اندازه‌گیری شدت نسبی قله‌ها (نسبت به زمینه) و مقایسه آنها با منحنی درجه بندی تهیه شده برای تجزیه کمی عناصر W و Co (با شرایط کاری دستگاه و نیز استانداردها، مشابه با نمونه‌های دولومیت و ماسه سیلیسی) مقدار تقریبی عناصر W و Co در نمونه‌های مربوطه مشخص شد که نتیجه در جدول ۴ ارائه شد و در شکل ۲ نیز نشان داده شده است. چنانکه ملاحظه می‌شود زمان حضور نمونه در آسیاب (زمان خردایش) در میزان آلودگی تأثیر مستقیم داشته و هر چه این زمان بیشتر باشد میزان آلودگی نیز بیشتر می‌شود. همچنین شدت آلودگی در طول زمان تابع مستقیم سختی نمونه بوده و به همین دلیل شیب تغییرات مقدار عنصر بر حسب زمان در نمونه ماسه سیلیسی بیشتر از دولومیت است. می‌توان چنین نتیجه گرفت که در صورت اجبار به استفاده از آسیاب کربورتنگستن برای هر مجموعه نمونه باید زمان خردایش بهینه تا رسیدن

به ابعاد مورد نظر را تعیین کرد و برای کاهش میزان آلودگی، زمان حضور از زمان مناسب تعیین شده حتی الامکان بیشتر نشود.

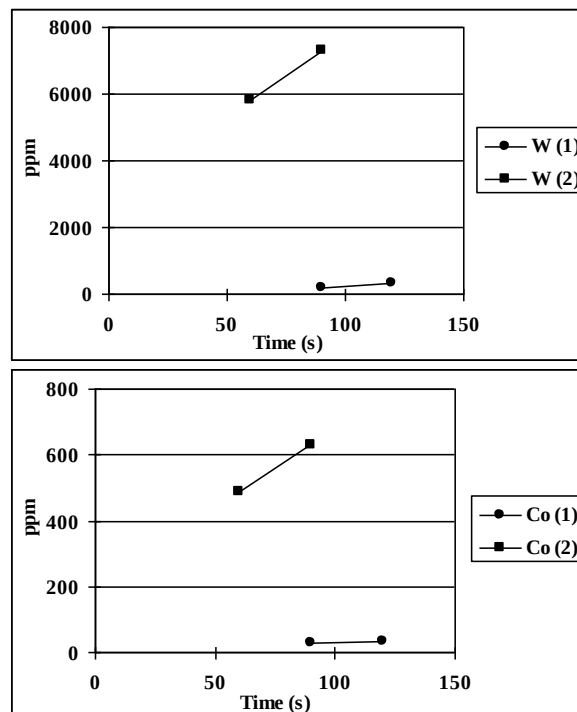


شکل ۱. بخشی از نمودار کیفی XRF دولومیت و ماسه سیلیسی که با آسیاب آگات و کربور تنگستن در زمانهای مختلف پودر شده است.

(a) ماسه سیلیسی - آسیاب آگات، زمان آسیاب کردن: ۳۰ دقیقه. (b) ماسه سیلیسی - آسیاب کربور تنگستن، زمان آسیاب کردن: ۶۰ ثانیه. (c) دولومیت - آسیاب آگات، زمان آسیاب کردن: ۲۰ دقیقه. (d) دولومیت - آسیاب کربور تنگستن، زمان آسیاب کردن: ۹۰ ثانیه. (e) ماسه سیلیسی - آسیاب کربور تنگستن، زمان آسیاب کردن: ۹۰ ثانیه. (f) دولومیت - آسیاب کربور تنگستن، زمان آسیاب کردن: ۱۲۰ ثانیه.

جدول ۴. مقدار تقریبی عناصر W و Co در نمونه‌های با زمان خردایش متفاوت.

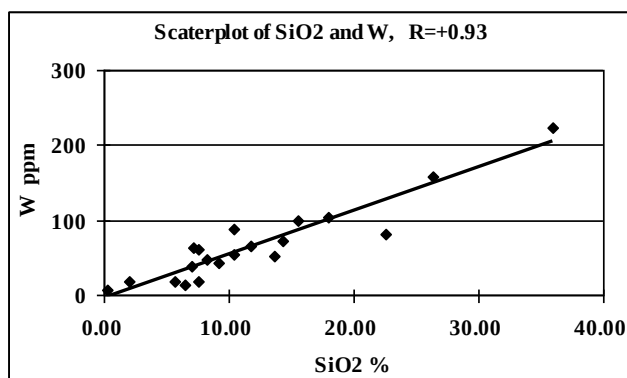
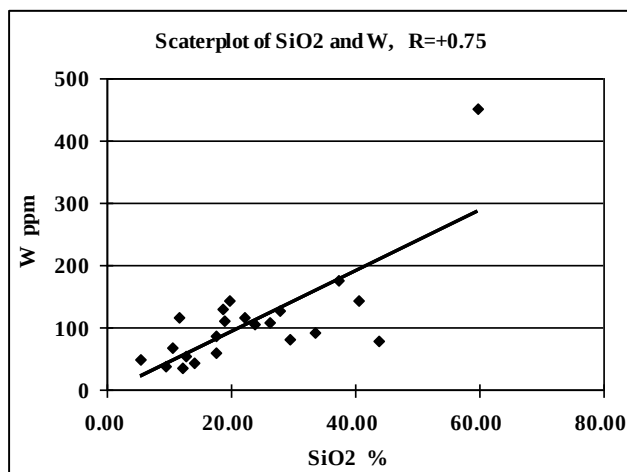
عنصر	دولومیت		ماسه سیلیس	
	زمان خردایش ۹۰ ثانیه	زمان خردایش ۱۲۰ ثانیه	زمان خردایش ۶۰ ثانیه	زمان خردایش ۹۰ ثانیه
W (ppm)	۱۹۹	۳۰۳	۵۸۳۰	۷۲۸۰
Co (ppm)	۱۳۰	۳۵	۴۸۷	۶۳۰



شکل ۲. تغییرات مقدار W و Co ناشی از آسیاب کربور تنگستن نسبت به زمان خردایش در دو نمونه دولومیت ((Co(1), W(1)) و ماسه سیلیسی ((Co(2), W(2)).

بررسی اثر آلودگی ناشی از آسیاب کربور تنگستن برای نمونه‌های با سختی‌های متفاوت برای بررسی دقیق تر اثر آسیاب رینگی کربور تنگستن روی سنگها و مواد معدنی با درجه سختی و ساینده‌گی مختلف، دو گروه نمونه معدنی، یکی کانه سرب و روی سولفور با گانگ کربناته و دیگری کانه سرب و روی اکسیده با گانگ اکسید آهن انتخاب و با آسیاب رینگی پودر شدند (جدول ۳). مطالعه با استفاده از XRD و مقاطع نازک و نیز تجزیه شیمیایی نشان می‌دهد که سیلیس در نمونه‌های بالا بیشتر به صورت کوارتز و سیلیس آزاد بوده و سیلیکات‌های دیگر مانند کانیهای رسی در آنها کم است. همچنین مقدار سیلیس آنها بسیار متغیرند (بین ۱ تا ۶۰٪) و برای این بررسی می‌توانند بسیار مناسب باشند. کانیهای دیگر موجود در نمونه دارای سختی بالا نبود و قدرت ساینده‌گی و سختی نمونه‌ها بیشتر در اثر وجود کوارتز است. این نمونه‌ها پس از پودر شدن با آسیاب رینگی کربور تنگستن و آماده سازی‌های لازم با

XRF، با برنامه تنظیمی نهایی، مورد تجزیه قرار گرفت. در شکل ۳ نمودار پراکندگی عنصر W نسبت به SiO_2 نشان داده شده است. چنانکه ملاحظه می شود این نمودارها نشان دهنده همبستگی مثبت برابر ۰/۷۵ و ۰/۹۳ به ترتیب در کانه سرب و روی اکسید و سولفور بین W و SiO_2 است که بسیار معنی دار است و می توان نتیجه گرفت که هرچه قدرت سایندگی و سختی نمونه بیشتر باشد مقدار W (و نیز Co) بیشتری از آسیاب کربورتنگستن وارد نمونه می شود و آلودگی آن بیشتر است، به طوریکه مثلاً نمونه با بیش از ۹۹٪ سیلیس در زمان خردایش ۹۰ ثانیه با آسیاب رینگی کربورتنگستن عملاً حاوی بیش از ۷۰۰۰ ppm تنگستن و ۶۰۰ ppm کبالت است که ناشی از آلودگی بوده و بسیار قابل توجه است.



شکل ۳ نمودار تغییرات عنصر W نسبت به SiO_2 در نمونه های کانه اکسید (a) و سولفور (b) سرب و روی.

اثر تداخلهای طیفی دو عنصر W و Co با عناصر دیگر

در مراجع مختلف [از جمله ۳] عناصر قابل اندازه‌گیری به روش XRF به همراه طیف پرتو X انتخابی برای اندازه‌گیری کمی و نیز بلور مناسب برای اندازه‌گیری با یک برنامه عادی و بدون حضور عناصر مزاحم ذکر شده است (جدول ۵).

برای بررسی اثر تداخلهای طیفی ناشی از عناصر W و Co در روش XRF می‌توان به شکل‌های ۱ و ۳ مراجعه کرد. چنانکه این شکلها نشان می‌دهند، عنصر W به علت داشتن عدد اتمی بالا وقتی به اندازه قابل توجه (مثلاً بیش از ۱۰۰۰ ppm) وارد نمونه شود و با پرتو X تحریک شود، پرتوهای X ثانویه (ناشی از فلئورسانی) با طول موجهای متفاوت از خود تابش می‌کند که بسیاری از آنها دارای قله قابل توجهی بوده و قابل ثبت هستند. پرتوهای X ناشی از فلئورسانی W و Co در جدول ۶ خلاصه شده‌اند.

برای بررسی احتمال تداخل پرتوهای X اصلی انتخاب شده برای آنالیز کمی عناصر مختلف با پرتوهای X ناشی از عناصر Co و W، می‌توان از جدول داده‌های فلئورسانی پرتو X عناصر مختلف و یا نرم افزارهای همراه دستگاه XRF استفاده کرد. در این کار از داده‌های ارائه شده در نرم افزار مطالعه کمی و کیفی XRF شرکت ریگاکو استفاده شد. بر اساس مقایسه و بررسی‌های انجام شده، عناصر با احتمال تداخل با دو عنصر W و Co در جدول ۷ ارائه شده است. برای آنالیز عناصر مذکور در جدول ۷ (دسته ۱) در صورت وجود Wی فراوان قله‌های ذکر شده قابل استفاده نبود و باید از قله‌های دیگر آن عناصر استفاده کرد.

از طرفی برای اندازه‌گیری و مقایسه قله‌های عناصر مجهول با استانداردها، معمولاً شدت مطلق قله‌ها در نظر نیست بلکه به خاطر داشتن زمینه‌های متفاوت معمولاً شدت نسبی آنها (یعنی شدت مطلق منهای زمینه) برای مقایسه انتخاب می‌شوند. انتخاب محل زمینه در مورد هر عنصر نیز بسیار مهم است و با توجه به عناصر موجود در یک نمونه نباید احتمال برهم نهش با قله عناصر دیگر را داشته باشد. با توجه به مطالب یاد شده، قله‌های عناصر انتخابی برای تجزیه با XRF مربوط به عناصر دسته دوم ارائه شده در جدول ۷ به قله‌های دو عنصر Co و W نزدیک بوده است و در صورت مسامحه و یا بی‌اطلاعی ممکن است محل زمینه آنها با قله‌های W و Co یکی انتخاب شود که با این کار نتیجه تجزیه چنین عنصری کاملاً اشتباه بوده و معمولاً بسیار کمتر از مقدار واقعی اندازه‌گیری می‌شود.

نتیجه آنکه در صورت وجود تداخل با عناصر دیگر قله‌های پیشنهادی اولیه (جدول ۵) در یک برنامه عادی (مثلاً K_{α}) مناسب نبوده و معمولاً قله‌های ضعیف‌تر (مثلاً K_{β}) استفاده می‌شود. محل قله یا زمینه جایگزین انتخابی در برنامه غیر عادی نیز ممکن است در صورت وجود W و Co با قله‌های آنها تداخل کند. دسته سوم یاد شده در جدول ۷، اینگونه عناصر را معرفی می‌کند.

جدول ۵ شرایط بهینه برای تجزیه کمی عناصر به وسیله XRF در یک برنامه عادی و بلور مورد استفاده [۵].

کریستال LiF200 (یا LiF220)	بلور Ge	بلور PE	بلور TIAP	پرتو X انتخابی
K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb	P, S, Cl	Al, Si	F, Na, Mg	K α
As		Br, Rb, Sr, Y		K β
Sn, Sb, I, Cs, Ba, La, Ge, Pr, Nd, Sm, Gd, Yb, Ta, W, Bi, Th, U	Zr, Mo, Cd			L α
Ce, Pr, Nd, Sm, Gd				L β
	Pb, Bi, Th, U			M α
U				M β

جدول ۶ پرتوهای X ثبت شده مربوط به W و Co ناشی از ۹۰ ثانیه آسیاب کردن ماسه سیلیسی به وسیله آسیاب کربور تنگستن.

عنصر	نوع پرتو X	زاویه ۲θ برای بلور LiF200	شدت نسبی KCPS
W	L β_1	۳۷٫۱۳	۱۰٫۸۹۱
	L α	۴۳٫۰۲	۱۰٫۱۲۳
	L β_2	۳۶٫۰۲	۳٫۹۹۸
	L γ_1	۳۱٫۶۷	۳٫۴۷۹
	L β_3	۳۶٫۵۵	۱٫۶۷۶
	L β_4	۳۷٫۷۱	۱٫۳۴۵
	L γ_2	۳۰٫۶۲	۰٫۹۷۲
	L γ_4	۲۹٫۵۸	۰٫۳۲۱
	L λ	۴۹٫۲۹	۰٫۲۴۸
Co	K α	۵۲٫۷۸	۱٫۴۱۹
	K β_1	۴۷٫۵۰	۰٫۳۰۹

جدول ۷ قله‌های پرتوهای تداخل کننده با قله‌های عناصر W و Co.

شماره دسته عناصر (a)	تداخل با قله های عنصر W	تداخل با قله های عنصر Co
دسته اول	As-K α , Se-K α , Ge-K α	-
دسته دوم	Pb-L β , Br-K α Bi-L α , Tl-L α , Ga-K α Zn-K α , Ta-L α , Cu-K α Ni-K α , Yb-L α	Ni-K α , Yb-L α
دسته سوم	Se-K β , Tl-L β , Ge-K β Ga-K β , Zn-K β , Ta-L β Cu-K β , Yb-L β , Ni-L β	Fe-K β

(a) دسته اول: روی برهم نهش قله‌های عناصر با W و Co در یک برنامه عادی (بدون احتمال تداخل با عناصر دیگر). دسته دوم: احتمال روی برهم نهش زمینه انتخابی عناصر با قله‌های عناصر W و Co در یک برنامه عادی. دسته سوم: احتمال روی برهم نهش قله‌های عناصر و نیز زمینه‌های انتخابی عناصر با دو عنصر W و Co در یک برنامه غیر عادی (با احتمال تداخل با عناصر دیگر).

جمع‌بندی

مشکل آلودگی در آماده‌سازی نمونه‌های زمین‌شناسی و معدنی بسیار مهم است و باید سعی شود که با شناخت خاستگاه آنها از راه‌های مناسب حذفشان کرده و یا به حداقل رساند.

- در مورد پودر کردن نمونه با آسیاب کربورتنگستن حداقل دو فلز سنگین W و Co وارد نمونه می‌شود که نتیجه آنالیز آنها برای نمونه مجهول غیر قابل قبول بوده و عملاً ممکن است فقط ناشی از آلودگی باشد.

- در صورت پودر کردن نمونه با آسیاب کربورتنگستن و ورود مقدار قابل توجه عنصر W به نمونه و تجزیه با XRF احتمال برهم نهش قله عناصر As، Se، و Ge در یک برنامه عادی با

قله‌های عنصر W وجود دارد که باید محل قلّه عناصر یاد شده تعویض شود. همچنین برای انتخاب محل زمینه برای بسیاری از عناصر از جمله Pb, Bi, Tl, Ga, Zn, Cu, و Ni نیز باید محتاطانه عمل کرد.

- از آنجا که ورود عناصر آلاینده از دستگاه پودر کننده به نمونه، تابع مستقیم زمان حضور نمونه در دستگاه است، باید سعی شود با یافتن زمان بهینه برای خردایش و رسیدن به ابعاد مناسب پودر از ماندن بیشتر نمونه در دستگاه جلوگیری کرد.

- به طور کلی در مورد پودر کردن نمونه‌ها با انواع دستگاه‌های پودر کننده و آسیابهای آزمایشگاهی با جنس‌های مختلف باید عناصر آلاینده شناسایی شود و اثر تداخل طیفی با توجه به دستگاه و روش تجزیه (مثلا XRF یا ICP) نیز مورد بررسی قرار گرفته و در صورت امکان اثر آنها حذف شده یا تقلیل داده شود. بی‌توجهی به این امر ممکن است نه تنها موجب نتیجه اشتباه از عناصر آلاینده باشد، بلکه نتیجه تجزیه عناصر دیگر با احتمال تداخل طیفی را نیز تحت تاثیر قرار دهد.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله از مسئولین محترم آزمایشگاه تهیه مواد انستیتوی تحقیقاتی علوم زمین دانشگاه تسوکوبای ژاپن و از آقای دکتر ت. هتا از مرکز بین‌المللی مطالعات علوم کشاورزی ژاپن - شعبه تسوکوبا به خاطر در اختیار قرار دادن دستگاه‌های XRF و XRD نیز تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- [1] Riddle R., "Analysis of geological material", Marcel Dekker Inc., (1993) 463p.
- [2] Van Loon J. C., Barefoot R. R., "Analytical methods for geochemical exploration", Academic Press, Inc., (1986) 344p.
- [3] Bennett H., Oliver G. J., "XRF analysis of ceramics", minerals and allied materials, John Wiley and Sons (1992) 298p.
- [4] Fletcher W. K., "Analytical methods in geochemical prospecting", in: G. J. S. Govett (Ed.), Handbook of geochemical exploration, vol. 1, Elsevier (1981) 255p.
- [5] Fritsch GmbH technical catalogs, "Manufacturer company of laboratory instruments", Germany.
- [6] Herzog Maschinenfabrik GmbH technical catalogs, "Manufacturer company of laboratory instruments", Germany.
- [7] Retsch GmbH technical catalogs, "Manufacturer company of laboratory instruments" Germany.