

دراسة تأثير بعض الركائز في إشارة الامتصاص الذري لعنصر الرصاص

الدكتور عصام محمد*

الدكتور محمد الشحنة**

نور الدين يوسف***

تاريخ الإيداع 16 / 5 / 2007. قُبل للنشر في 11/7/2007

□ الملخص □

تضمنت هذه الدراسة تأثير بعض الأوساط (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , NaCl , NaF) في إشارة الامتصاص الذري لعنصر الرصاص (تأثير هذه الأوساط في المنحنيات الحرارية للرصاص، ودراسة تأثير سلسلة من التراكيز لهذه الأوساط في إشارة الامتصاص الذري).

استخدمنا الأنبوب المطلي والأنبوب ذا الصفيحة مع مصحح الديتريوم، كما استخدمنا كلا الأنبوبين مع مصحح الـ SR عند دراسة تأثير وسطي NaCl , NaF في إشارة الامتصاص الذري لنزر عنصر الرصاص. تبين وجود تأثير واضح للركازة على سرعة تطاير وتذير عنصر الرصاص، كما لحظ ارتباط إشارة الامتصاصية اللانوعية بنوع الركازة المرافقة، وأظهر الأنبوب ذو الصفيحة قدرة على فصل قمم الامتصاصية النوعية عن قمم الامتصاصية اللانوعية مما يعكس قدرته الجيدة على تخفيض إشارة الامتصاصية اللانوعية، وعلى التخلص من تداخلات الركازة، والضجيج.

لم يقدم مصحح الـ SR أية فائدة إضافية عن مصحح الديتريوم، كما أن حساسية التحليل باستخدام مصحح الـ SR أقل (حوالي 50%) من حساسية التحليل باستخدام مصحح الديتريوم.

كلمات مفتاحية: مطيافية الامتصاص الذري-أنبوب غرافيت مطلي-أنبوب غرافيت ذو صفيحة-مصحح الديتريوم- مصحح العكس الذاتي.

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

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

*** طالب دكتوراه - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

A Study the Effect of Some Matrixes on the Atomic Absorption Signal of Lead Element

Dr. Issam Mohamad *

Dr. Mohammad Al Shahneh **

Nour Al deen Youssef ***

(Received 16 / 5 / 2007. Accepted 11/7/2007)

□ ABSTRACT □

This study included the effect of some matrixes (HNO₃, HCl, H₂SO₄, NaCl, NaF) on the atomic absorption signal of lead element by studying the effect of these matrixes on the thermal programs of lead. It also studied the effect of series concentrations of these matrixes on the atomic absorption signal, using both coated tube and platform tube with deuterium corrector, in addition to self-reversal corrector for NaCl and NaF only.

There are clear effects according to the used matrix on the evaporation and atomization rate of lead, and a correlation between nonspecific absorption signal and the kind of matrix. The platform tube shows an ability to separate between the peaks of specific absorption and nonspecific absorption for both NaCl and NaF, which reflect its ability to reduce the nonspecific absorption signal, in addition to matrixes interferences and the noise.

The SR corrector has no further use than the deuterium corrector. In addition, the analytical sensitivity of SR corrector is lower (about 50%) than the analytical sensitivity of deuterium corrector.

Key Words: Atomic absorption spectrometry, Coated graphite tube, Platform graphite tube Deuterium corrector, Self- Reversal Corrector.

*Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

** Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

*** Ph.D. Student, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

عرفت ظاهرة الامتصاص الذري منذ فترة زمنية طويلة، عندما لاحظ كل من Wollaston (1802) و Fraunhofer (1815) الخطوط العاتمة في طيف الإشعاع الشمسي [1,2]، وكان Alan Walsh (1955) أول من شرح إمكانية استخدام مطيافية الامتصاص الذري وسيلة في التحليل الكمي [1]. تطورت فيما بعد مطيافية الامتصاص الذري كتقانة تحليلية فظهرت تقانة اللهب (Flame-AAS) بأشكالها المختلفة (أستلين-هواء، أستلين-نتروز، أستلين-أكسجين) وتقانة توليد الهيدرات (Hydride Generation-AAS) وتقانة التذرية الكهرحرارية (Electro thermal Atomization-AAS) بنماذجها المتعددة [3]، وقد استخدمت الأفران المنتجة المولدة للبخار الذري بشكل رئيس في أجهزة مطيافية الامتصاص الذري لأول مرة عام 1961 من قبل العالم L'vov الذي طور هذه الطريقة فيما بعد مصمماً عام 1970 أول فرن يسخن كهربائياً ضمن جو من الغاز الخامل، واقترح العالم L'vov نفسه في عام 1978 استخدام صفائح غرافيتية ضمن أنبوب الغرافيت (Stabilized Temperature Platform Furnace) [4,5]. وحديثاً تم ربطها بتقانات أخرى مثل استخدام الليزر ومطيافية الكتلة [6,7,8]، وترافق ذلك مع تطور طرائق تحضير العينات (تهضيم، استخلاص) [9,10,11].

تتميز تقانة التذرية الكهرحرارية بحساسية تحليل مرتفعة لأكثر من 60 عنصراً ضمن مجال يتراوح من ng إلى pg [3,12]، إضافة إلى كونها تقانة بسيطة نسبياً [5,13]. تعود الحساسية العالية لهذه التقانة إلى عملية تدرير كامل العينة المحقونة من جهة، ولزمن بقاء الذرات الحرة الطويل نسبياً ضمن خلية التحليل (أنبوب الغرافيت) من جهة أخرى [14]، وقد أدى ذلك إلى نشوء تداخلات تمثلت في: تداخلات طيفية، تداخلات الركازة، وتداخلات الذاكرة (Memory) [13,15]، يتم التغلب على هذه التداخلات باستخدام مصححات أرضية الإشارة (Background Correctors)، والصفائح الغرافيتية (STPF)، وخلايا التعديل (Matrix Modification). وتجدر الإشارة إلى أن طرائق التصحيح الشائعة الاستخدام في أجهزة مطيافية الامتصاص الذري هي مصحح الديتريوم (Deuterium Background Corrector)، ومصحح زيمن (Zeeman Background Corrector)، ومصحح العكس الذاتي (Self-Reversal Background Corrector).

تقسم العناصر حسب سرعة تطايرها إلى ثلاثة أقسام رئيسية: سهلة، ومتوسطة، و صعبة التطاير، وتتميز العناصر السهلة التطاير، التي ينتمي إليها عنصر الرصاص موضوع الدراسة، بانخفاض درجة حرارة ترميدها غير الكافية لتحطيم كامل الركازة المحيطة بالعنصر المدروس، مما يساهم في حدوث التداخلات أثناء التحليل، إلى جانب ذلك تتعلق درجة حرارة الترميد المستخدمة بنوع الركازة الموجودة إلى جوار العنصر المدروس ضمن العينة [14]. تم إجراء هذا البحث في مخابر قسم مراقبة نوعية المياه - مديرية الموارد المائية باللاذقية، ومخابر كلية العلوم - جامعة تشرين، خلال الفترة الواقعة ما بين 1/1/2006 و 1/1/2007.

أهمية البحث وأهدافه:

- معرفة مدى تأثير بعض الأوساط (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , NaCl , NaF) في المنحنيات الحرارية لعنصر الرصاص من جهة، وفي إشارة الامتصاص الذري لهذا العنصر من جهة ثانية.
- إجراء مقارنة بين التحليل باستخدام أنبوب الغرافيت المطلي (Coated-GF) وأنبوب الغرافيت ذي الصفيحة (PFT-GF).

- إجراء مقارنة ما بين مصحح الديتريوم (Deuterium Corrector) ومصحح العكس الذاتي (Self-Reversal Corrector) SR.

طريقة البحث ومواده:

- أ. جهاز امتصاص ذري SHIMADZU موديل AA-6800 مزود بالملحقات التالية:
 - تقانة التذرية الكهرحرارية نموذج GFA-EX7، مع مبرد لحلقات التبريد نموذج EYELA CA-1111.
 - مصححين لأرضية الإشارة مصحح الديتريوم ومصحح العكس الذاتي SR، وحاقن آلي نموذج ASC-6100 ومصابيح التجويف المهبطي (Hallow Cathode Lamp) نموذج (SR (Self-Reversal)، و أنابيب غرافيت مطلية وأنابيب غرافيت مزودة بصفائح، أما طول الموجة المستخدم فهو 283.3nm وبعرض شق 1.0nm.
- ب. تتمتع جميع المحاليل الكيميائية المستخدمة بدرجة تحليلية عالية النقاوة.

النتائج والمناقشة:

1. دراسة تأثير حمض الازوت في إشارة الامتصاص الذري لعنصر الرصاص:

تتضمن هذه الدراسة تأثير المنحنى الحراري (درجاتي حرارة الترميد والتذير) في نوع الركازة (Matrix) المحيطة بعنصر الرصاص، إضافة إلى تأثير التراكيز المختلفة لهذه الأوساط في إشارة الامتصاص الذري لعنصر الرصاص ضمن شروط مختلفة. مثل استخدام أنبوب غرافيت من النوع المطلي، وأنبوب الغرافيت ذي الصفيحة، واستخدام مصحح الديتريوم، ومصحح العكس الذاتي.

1.1. دراسة المنحنى الحراري في وسط من حمض الآزوت (0.1M):

درست تغيرات الامتصاصية النوعية واللانوعية لـ 10 ppb Pb، في وسط من 0.1M HNO₃، وذلك بتثبيت درجة حرارة التذير عند 1800°C وتغيير درجة حرارة الترميد ابتداءً من 250°C إلى 1050°C عند استخدام أنبوب الغرافيت من النوع المطلي، وتثبيت درجة حرارة التذير عند 1900°C وتغيير درجة حرارة الترميد بدءاً من 600°C وحتى 1150°C عند استخدام أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة، وفق البرنامج الحراري المبين بالجدول (1).

(الجدول 1): البرنامج الحراري المستخدم عند دراسة درجتى حرارة الترميد والتذير لـ 10ppb Pb في وسط

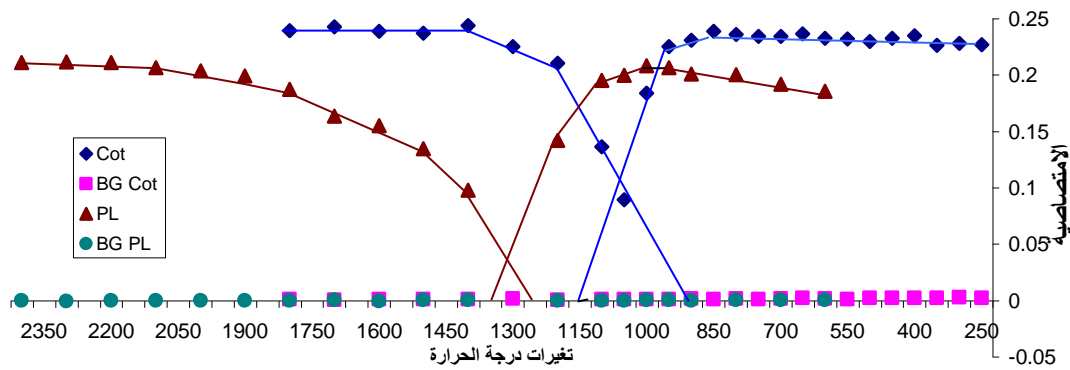
من 0.1M HNO₃ باستخدام الأنبوب المطلي و الأنبوب ذي الصفيحة.

Flow Rate (l/min)	Heat Mode	Time(sec)		Temp(C°)	
		PFT	Coated	PFT	Coated
0.10	RAMP	20	20	120	120
0.10	RAMP	15	10	-	-
0.00	SET	5	5	-	-
0.00	SET	3	3	1900	1800
1.00	SET	2	2	2600	2400

بيّنت النتائج المترتبة على استخدام الأنبوب المطلي ظهور ثباتية مقبولة في الامتصاصية النوعية حتى 900°C، وامتصاصية لا نوعية (BG) شبه معدومة، وتبين عند استخدام أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة امتداد الثباتية

حتى 1100°C أي بزيادة قدرها 150°C . وبالمقارنة ما بين المخططين البيانيين للامتصاصية بدلالة درجة الحرارة، نلاحظ الانحدار الشديد في الامتصاصية في حالة أنبوب الغرافيت المطلي، بينما يكون الانحدار أقل حدة في حالة أنبوب غرافيت ذي صفيحة، ويعود السبب في ذلك إلى التسخين السريع و المفاجيء للعينة في الحالة الأولى، حيث تكون العينة على تماس مباشر مع جدار الأنبوب، مما يؤدي إلى فقد سريع للعنصر. أما في حالة أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة فإن التسخين يكون بطيئاً لكون العينة تحقن على الصفيحة الباردة التي تسخن من قبل الإشعاعات الواردة إليها من جدار الأنبوب، ومن ثم تصبح الخسارة في العنصر المدروس أقل حدة.

درست تغيرات درجة حرارة طور التذير باستخدام أنبوب الغرافيت المطلي وذلك بتثبيت درجة حرارة الترميد على 750°C ، فتبين ظهور ثباتية مقبولة في قيمة الامتصاصية النوعية بدءاً من 1400°C ، وانعدام شبه تام للامتصاصية اللانوعية. في حين جرى تثبيت درجة حرارة الترميد على 950°C عند دراسة تغيرات درجة حرارة التذير باستخدام أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة، وتميزت إشارة الامتصاصية النوعية بالثبات بدءاً من 2200°C فما فوق، إلى جانب امتصاصية لا نوعية شبه معدومة، كما لاحظ أيضاً الفرق في شدة الانحدار ما بين المخططين. (الشكل 2):



الشكل 1: الدراسة الحرارية لعنصر الرصاص بتركيز 10 ppb في وسط من 0.1M HNO_3 باستخدام مصحح الديتريوم
◆ أنبوب مطلي، ▲ أنبوب ذو صفيحة.

abs-Cot (الامتصاصية النوعية باستخدام أنبوب مطلي)، BG-Cot (الامتصاصية اللانوعية باستخدام أنبوب مطلي)
abs-PFT (الامتصاصية النوعية باستخدام أنبوب ذي صفيحة)، BG-PFT (الامتصاصية اللانوعية باستخدام أنبوب ذي صفيحة)

2.1. دراسة تأثير تراكيز حمض الازوت على تحديد عنصر الرصاص بتركيز 10 ppb:

عمدنا من أجل دراسة تأثير تركيز حمض الازوت في إشارة الامتصاص الذري لعنصر الرصاص بتركيز 10 ppb إلى تحضير سلسلة من التراكيز: 0.025, 0.05, 0.10, 0.25, 0.50, 1.0, 1.5, 2.0M. درست المنحنيات الحرارية لعنصر الرصاص، وتم بناءً على ذلك اعتماد البرنامج الحراري المبين بالجدول (2) لتحديد عنصر الرصاص في تراكيز مختلفة من حمض الازوت باستخدام الأنبوب المطلي والأنبوب ذي الصفيحة.

(الجدول 2): البرنامج الحراري المستخدم عند دراسة تأثير تراكيز HNO_3 على تحديد 10ppb Pb

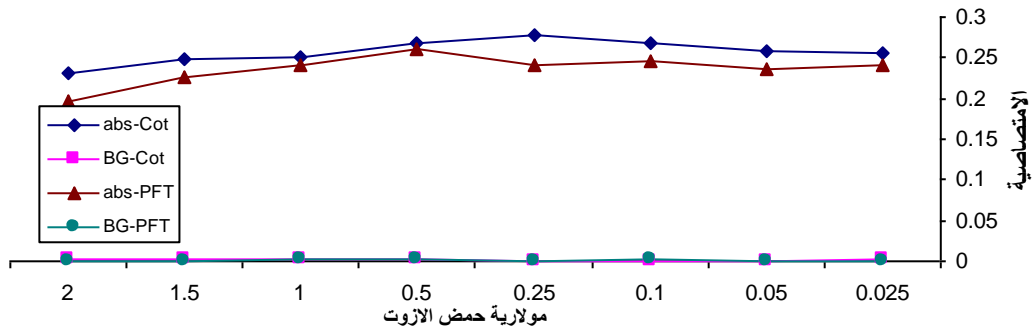
باستخدام الأنبوب المطلي والأنبوب ذي الصفيحة.

Flow Rate (l/min)	Heat Mode	Time(sec)		Temp($^{\circ}\text{C}$)	
		PFT	Coated	PFT	Coated

0.10	RAMP	20	20	120	120
0.10	RAMP	15	10	1000	750
0.00	SET	5	5	1000	750
0.00	SET	3	3	2150	1700
1.00	SET	2	2	2600	2400

تبين الدراسة أنه عند استخدام الأنبوب المطلي، تأخذ الامتصاصية النوعية قيمةً متقاربة فيما بينها حتى التركيز 0.5M، وسجلت أعلى قيمة لها عند 0.25M، لتبدأ بعدها بالانخفاض حتى التركيز 2M، بينما انعدمت قيمة الامتصاصية اللانوعية عند كافة التراكيز.

تم الحصول على نتيجة مشابهة عند استخدام أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة، فقد امتد التقارب ما بين قيم الامتصاصية النوعية حتى التركيز 1M من حمض الازوت، وسجلت أعلى قيمة لها عند التركيز 0.5M، لتبدأ بعدها بالانخفاض حتى التركيز 2M، مع انعدام قيم الامتصاصية اللانوعية. (الشكل 2).



الشكل 2: تأثير تركيز حمض الازوت في إشارة الامتصاص الذري لعنصر الرصاص باستخدام مصحح الديتريوم
◆ أنبوب مطلي، ▲ أنبوب ذو صفيحة.

2. دراسة تأثير حمض كلور الماء في إشارة الامتصاص الذري لعنصر الرصاص:

1.2. دراسة المنحنيات الحرارية في وسط من حمض كلور الماء (0.1M):

درست المنحنيات الحرارية لعنصر الرصاص بتركيز 10 ppb في وسط من حمض كلور الماء 0.1M، بتثبيت درجة حرارة التذير عند 1700°C وتغيير درجة حرارة الترميد من 400°C إلى 1050°C عند استخدام أنبوب غرافيت من النوع المطلي، وتثبيت درجة حرارة التذير عند 2000°C وتغيير درجة حرارة الترميد من 600°C وحتى 1150°C عند استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة، وفق البرنامج الحراري المبين بالجدول (3).

(الجدول 3): البرنامج الحراري المستخدم عند دراسة درجتي حرارة الترميد والتذير لـ 10ppb Pb في

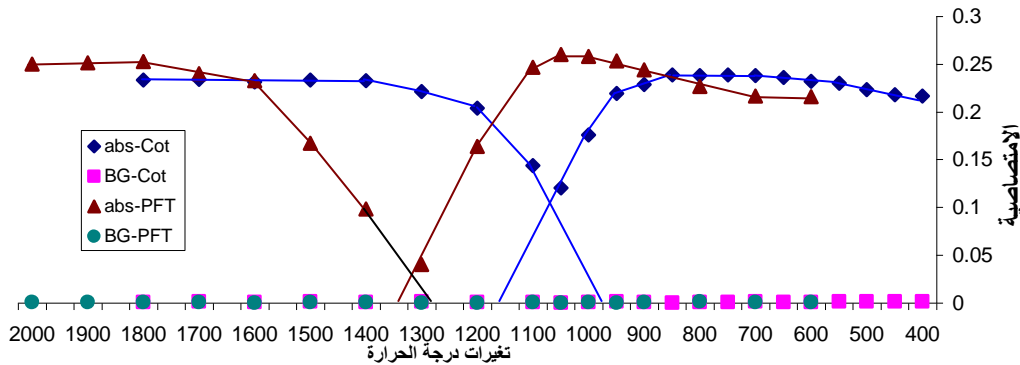
وسط من 0.1M HCl باستخدام الأنبوب المطلي و الأنبوب ذي الصفيحة.

Flow Rate (l/min)	Heat Mode	Time(sec)		Temp(C°)	
		PFT	Coated	PFT	Coated
0.10	RAMP	20	20	120	120
0.10	RAMP	15	10	-	-
0.00	SET	5	5	-	-
0.00	SET	3	3	1900	1700
1.00	SET	2	2	2600	2400

لحظ وجود ثباتية نسبية في قيمة الامتصاصية النوعية حتى درجة حرارة الترميد 850°C في حالة أنبوب الغرافيت المطلي، في حين بلغت أعلى درجة حرارة ترميد باستخدام أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة 1100°C، مما يدل

على قدرة أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة على إجراء فصل مسبق لشوارد الكلوريد عن نزر العنصر المدروس، وطردها من غرفة الامتصاص دون حدوث فقد في نزر هذا العنصر، وهي حالة صعبة التحقيق ضمن أنبوب الغرافيت المطلي، الذي يجري تسخينه بسرعة مما يؤدي إلى حدوث تطاير مبكر للكلوريد قبل إجراء الفصل اللازم له عن نزر العنصر المدروس، ثم فقدان بعضاً من نزر هذا العنصر مع الكلوريد المتطاير، وتجدر الإشارة إلى أن الفرق ما بين درجة حرارة الترميد المثالية في حالة الأنبوب المطلي ومثلتها في حالة استخدام أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة هي بحدود 250°C.

تمت دراسة درجة حرارة التذيرر بتثبيت درجة حرارة الترميد عند 750°C في حالة الأنبوب المطلي فلاحظ ثباتية الامتصاصية النوعية ابتداءً من 1400°C وانعدام الامتصاصية اللانوعية، أما في حالة أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة فقد لاحظ عند دراسة درجة حرارة التذيرر بتثبيت درجة حرارة الترميد عند 950°C ظهور ثباتية نسبية في إشارة الامتصاصية النوعية ابتداءً من 1800°C مع انعدام إشارة الامتصاصية اللانوعية. (الشكل 3):



الشكل 3: الدراسة الحرارية لعنصر الرصاص بتركيز 10ppb في وسط من 0.1M HCl باستخدام مصحح الديتريوم
◆ أنبوب مطلي، ▲ أنبوب ذو صفيحة.

2.2. دراسة تأثير تراكيز حمض كلور الماء على تحديد عنصر الرصاص بتركيز 10 ppb:

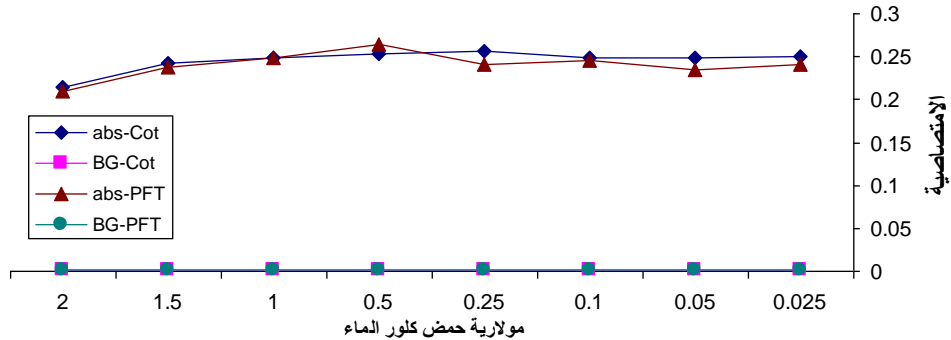
حضرت سلسلة من التراكيز لحمض كلور الماء 0.025, 0.05, 0.10, 0.25, 0.50, 1.0, 1.5, 2.0M، بقصد دراسة تأثير هذه السلسلة في إشارة الامتصاص الذي لعنصر الرصاص بتركيز 10ppb. تمت دراسة المنحنيات الحرارية لعنصر الرصاص، ومن أجل تحديده في تراكيز متعددة من حمض كلور الماء باستخدام الأنبوب المطلي والأنبوب ذي الصفيحة تم اعتماد البرنامج الحراري المبين بالجدول (4).

(الجدول 4): البرنامج الحراري المستخدم عند دراسة تأثير تراكيز HCl على تحديد 10ppb Pb باستخدام الأنبوب المطلي والأنبوب ذي الصفيحة.

Flow Rate (l/min)	Heat Mode	Time(sec)		Temp(C°)	
		PFT	Coated	PFT	Coated
0.10	RAMP	20	20	120	120
0.10	RAMP	15	10	1000	750
0.00	SET	5	5	1000	750
0.00	SET	3	3	1900	1700
1.00	SET	2	2	2600	2400

تأخذ الامتصاصية النوعية باستخدام الأنبوب المطلي قيمةً متقاربة فيما بينها حتى التركيز 1.0M، ثم تنخفض حتى التركيز 2M، في حين انعدمت قيم الامتصاصية اللانوعية عند كافة التراكيز.

تم الحصول على نتيجة مشابهة عند استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة، حيث تأخذ الامتصاصية النوعية قيمةً متقاربة فيما بينها حتى التركيز 1.0M ثم تنخفض حتى التركيز 2M، وسجلت أعلى قيمة لها عند التركيز 0.5M، في حين انعدمت قيم الامتصاصية اللانوعية عند كافة التراكيز. (الشكل 4):



الشكل 4: تأثير تركيز حمض كلور الماء في إشارة الامتصاص الذري لعنصر الرصاص باستخدام مصحح الديتريوم أنبوب مطلي، ▲ أنبوب ذو صفيحة.

3. دراسة تأثير حمض الكبريت في إشارة الامتصاص الذري لعنصر الرصاص:

1.3. دراسة المنحنيات الحرارية في وسط من حمض الكبريت (0.1M):

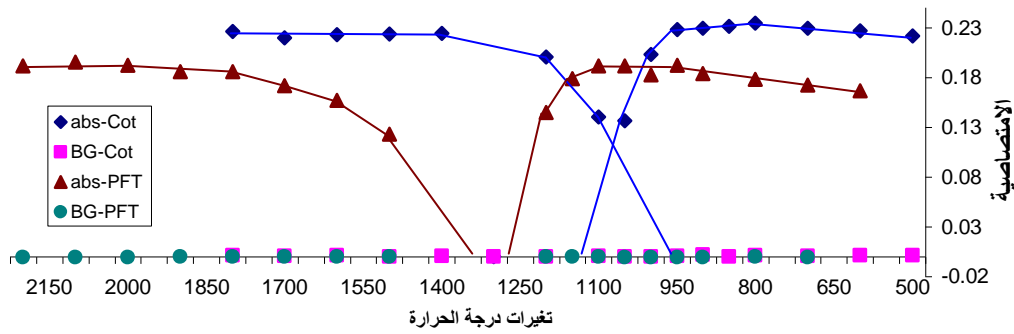
درست المنحنيات الحرارية لعنصر الرصاص بتركيز 10 ppb في وسط من حمض الكبريت 0.1M، وذلك بتثبيت درجة حرارة التذير عند 1700°C وتغيير درجة حرارة الترميد من 500°C وحتى 1100°C عند استخدام الأنبوب المطلي وتثبيت درجة حرارة التذير عند 2000°C وتغيير درجة حرارة الترميد من 600°C وحتى 1150°C عند استخدام أنبوب ذي صفيحة، وفق البرنامج الحراري المبين بالجدول (5).

(الجدول 5): البرنامج الحراري المستخدم عند دراسة درجتي حرارة الترميد والتذير لـ 10ppb Pb في

وسط من 0.1M H₂SO₄ باستخدام الأنبوب المطلي والأنبوب ذي صفيحة.

Flow Rate (l/min)	Heat Mode	Time(sec)		Temp(C°)	
		PFT	Coated	PFT	Coated
0.10	RAMP	20	20	120	120
0.10	RAMP	15	10	-	-
0.00	SET	5	5	-	-
0.00	SET	3	3	2000	1700
1.00	SET	2	2	2600	2400

لحظ وجود ثباتية في قيمة الامتصاصية النوعية حتى 950°C وقيم الامتصاصية اللانوعية شبه معدومة في حالة الأنبوب المطلي، أما في حالة أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة فقد استقرت إشارة الامتصاصية النوعية بشكل تقريبي حتى 1150°C أي بفارق 200°C ما بين الحالتين، بينما كانت الامتصاصية اللانوعية شبه معدومة. تبين عند دراسة درجة حرارة التذير بثبات درجة حرارة الترميد عند 850°C باستخدام الأنبوب المطلي أن الامتصاصية النوعية تبدأ بالثبات من 1400°C والامتصاصية اللانوعية معدومة، وثبتت درجة حرارة الترميد عند 1000°C باستخدام الأنبوب ذي الصفيحة فتبين أن الامتصاصية النوعية تبدأ بالثبات من 2000°C والامتصاصية اللانوعية معدومة. (الشكل 5):



الشكل 5: الدراسة الحرارية لعنصر الرصاص بتركيز 10ppb في وسط من $0.1M H_2SO_4$ باستخدام مصحح الديتريوم أنبوب مطلي، ▲ أنبوب ذو صفيحة. ◆

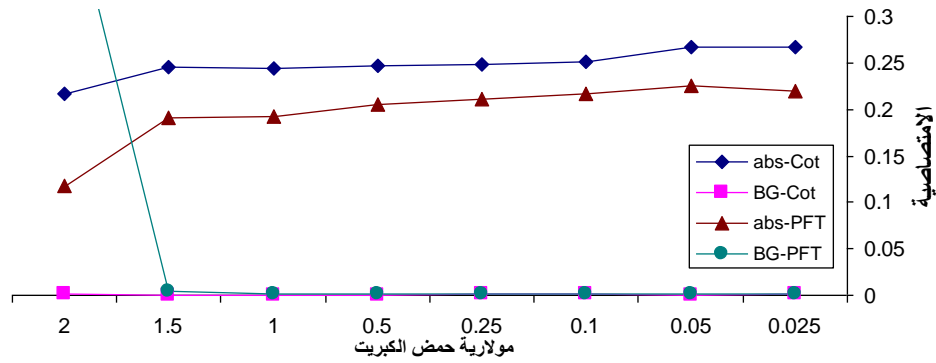
2.3. دراسة تأثير تراكيز حمض الكبريت على تحديد عنصر الرصاص بتركيز 10 ppb:

تم تحضير سلسلة من التراكيز المتعددة لحمض الكبريت 0.025, 0.05, 0.10, 0.25, 0.50, 1.0, 1.5, 2.0M بقصد دراسة تأثير هذه السلسلة على امتصاصية عنصر الرصاص 10ppb. تم بناءً على الدراسة السابقة التي أجريت على المنحنيات الحرارية لعنصر الرصاص في وسط من حمض الكبريت 0.1M، ومن أجل تحديد نزر هذا العنصر في تراكيز متعددة من حمض الكبريت، باستخدام الأنبوب المطلي والأنبوب ذي الصفيحة، اعتماد البرنامج الحراري المبين بالجدول (6).

(الجدول 6): البرنامج الحراري المستخدم عند دراسة تأثير تراكيز H_2SO_4 على تحديد 10ppb Pb باستخدام الأنبوب المطلي والأنبوب ذي الصفيحة.

Flow Rate (l/min)	Heat Mode	Time(sec)		Temp(C°)	
		PFT	Coated	PFT	Coated
0.10	RAMP	20	20	120	120
0.10	RAMP	15	10	1000	850
0.00	SET	5	5	1000	850
0.00	SET	3	3	2150	1700
1.00	SET	2	2	2600	2400

يبدو أن سلوك الرصاص في حمض الكبريت مختلف قليلاً عن سلوكه في حمض الازوت وحمض كلور الماء، حيث لحظ عند استخدام أنبوب الغرافيت المطلي أن قيمة الامتصاصية النوعية تكون أفضل ما يكون في التراكيز المنخفضة من حمض الكبريت (0.025, 0.05M) ثم تنخفض وتأخذ قيمةً متقاربة حتى التركيز 1.5M، لتعود وتنخفض بشدة عند 2M. كما تبدو الامتصاصية اللا نوعية شبه معدومة على طول مجال التراكيز المدروسة. تم الحصول على نتيجة قريبة عند استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة، حيث سجلت الامتصاصية النوعية أعلى قيمة لها عند التراكيز المنخفضة (0.025, 0.05M)، لتأخذ بعد ذلك بالانخفاض مع ازدياد تركيز الحمض حتى 1.5M، ثم تنخفض بشدة عند التركيز 2M. وتبدو قيم الامتصاصية اللا نوعية شبه معدومة حتى التركيز 1.5M لتأخذ قيمة كبيرة جداً عند التركيز 2M. (الشكل 6):



الشكل 6: تأثير تركيز حمض الكبريت على إشارة الامتصاص الذري لعنصر الرصاص باستخدام مصحح الديتريوم
 ◆ أنبوب مطلي، ▲ أنبوب ذو صفيحة.

4. دراسة تأثير ملح كلوريد الصوديوم في إشارة الامتصاص الذري لعنصر الرصاص:

1.4. دراسة المنحنيات الحرارية في وسط من 0.05M NaCl:

درست المنحنيات الحرارية لعنصر الرصاص بتركيز 10ppb ضمن وسط من 0.05M NaCl باستخدام الأنابيب المطلي وأنبوب الغرافيت ذي الصفيحة مع مصحح الديتريوم.

تم تثبيت درجة حرارة التذير عند 1700°C وتغيير درجة حرارة الترميد من 300°C وحتى 900°C وذلك عند استخدام أنبوب غرافيت من النوع المطلي وتثبيت درجة حرارة التذير عند 1900°C وتغيير درجة حرارة الترميد من 300°C وحتى 1000°C عند استخدام الأنابيب ذي الصفيحة وفق البرنامج الحراري المبين بالجدول (7).

(الجدول 7): البرنامج الحراري المستخدم عند دراسة درجتي حرارة الترميد والتذير لـ 10ppb Pb في

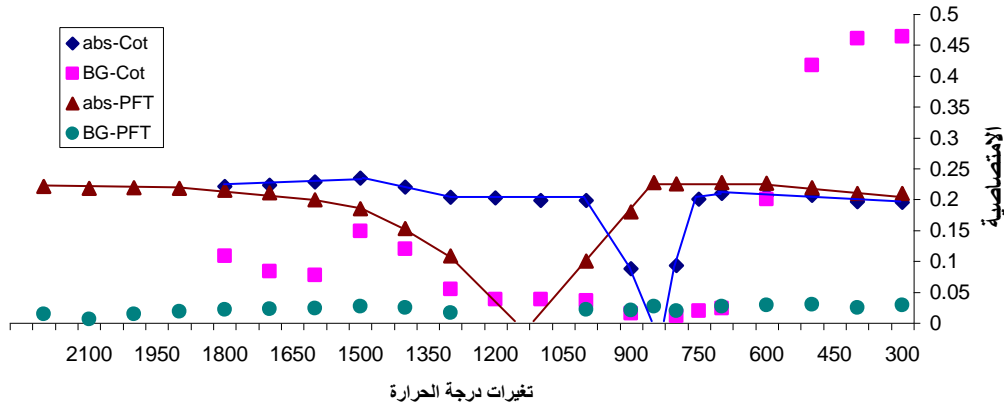
وسط من 0.05M NaCl باستخدام الأنابيب المطلي والأنبوب ذي الصفيحة.

Flow Rate (l/min)	Heat Mode	Time(sec)		Temp(C°)	
		PFT	Coated	PFT	Coated
0.10	RAMP	20	20	120	120
0.10	RAMP	15	10	-	-
0.00	SET	5	5	-	-
0.00	SET	3	3	1900	1700
1.00	SET	2	2	2600	2400

تبين عند استخدام أنبوب الغرافيت المطلي حدوث ثباتية في قيم الامتصاصية النوعية حتى 750°C، في حين سجلت الامتصاصية اللانوعية قيماً مرتفعة في درجات حرارة الترميد المنخفضة (300-500°C)، وذلك بسبب تراكب قمتي الامتصاصية النوعية و اللانوعية. وتم عند دراسة درجة حرارة التذير المثالية تثبيت درجة حرارة الترميد على 650°C وتغيير درجة حرارة التذير ضمن المجال 900 - 1800°C، فتبين أن الامتصاصية النوعية تأخذ قيماً متقاربة ضمن المجال 1000 - 1300°C لترتفع بعد ذلك حتى 1500°C وتأخذ بعدها بالثبات، ويلحظ الوضع نفسه تقريباً بالنسبة للامتصاصية اللانوعية حيث تأخذ قيماً متقاربة ثم تبدأ بالارتفاع وفق المجالات المطابقة لحالات الامتصاصية النوعية، لتعود إلى الانخفاض بحددة عند 1600°C.

تبين عند دراسة تغيرات درجة حرارة الترميد باستخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة عند درجة حرارة تذير 1900°C، أن الامتصاصية النوعية تأخذ قيماً متقاربة حتى الدرجة 850°C، ثم تبدأ بالانخفاض بعد هذه الدرجة نتيجة

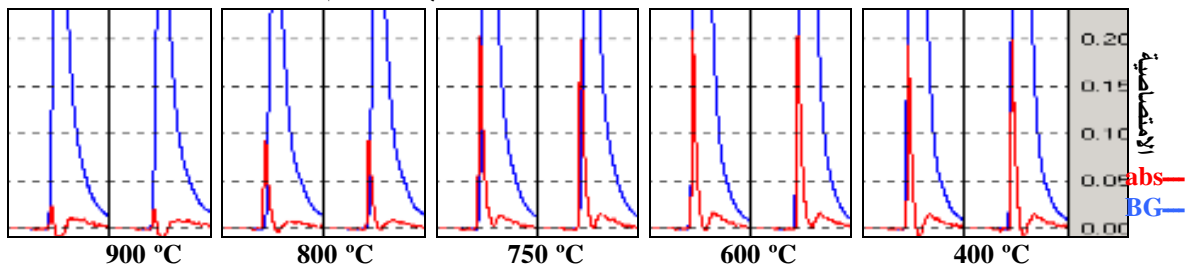
تطايير عنصر الرصاص في مرحلة الترميد، ولحظ أن قيم الامتصاصية اللانوعية تبدو متدنية على طول المجال الحراري المدروس. وعند تثبيت درجة حرارة الترميد عند 750°C وتغيير درجة حرارة التذير ضمن المجال $1300 - 2200^{\circ}\text{C}$ لحظ ازدياد قيم الامتصاصية النوعية مع ارتفاع درجة الحرارة حتى 1700°C لتأخذ بعد ذلك قيماً متقاربة، أما الامتصاصية اللانوعية فتأخذ قيماً صغيرة بالمقارنة مع حالة الأنبوب المطلي ولحظ انخفاضها مع ارتفاع درجة الحرارة حتى 2100°C وتعود إلى الارتفاع عند 2200°C . (الشكل 7).



الشكل 7: الدراسة الحرارية لعنصر الرصاص بتركيز 10ppb في وسط من 0.05M NaCl باستخدام مصحح الديتريوم أنبوب مطلي، ▲ أنبوب ذو صفيحة.

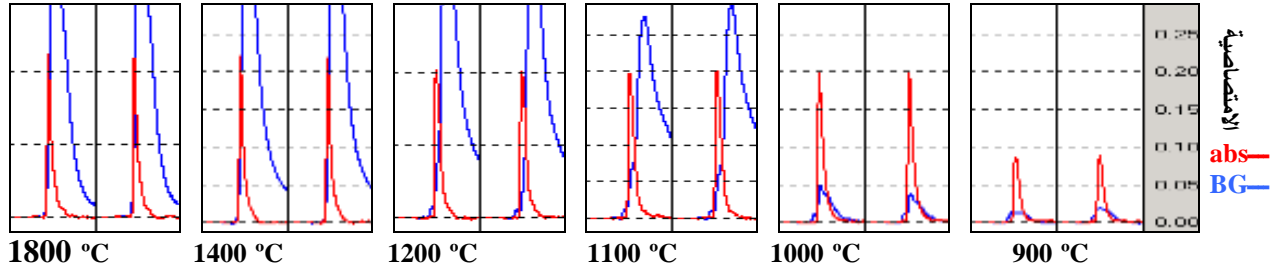
1.1.4. الفصل بين القمم على طول المجال الحراري المدروس عند استخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم:

تظهر بالشكل (8) قمة الامتصاصية النوعية قبل قمة الامتصاصية اللانوعية مع وجود تداخل مابين القمتين عند درجات حرارة الترميد المنخفضة، وهذا ما يفسر وجود قيم كبيرة للامتصاصية اللانوعية حتى درجة حرارة الترميد 600°C في الشكل (7). وتمتد ثباتية الامتصاصية النوعية حتى درجة حرارة الترميد 750°C ، في حين يبدو التشويش الحاصل بعد قمة الامتصاصية النوعية واضحاً على طول المجال الحراري المستخدم.



الشكل 8: قمم الامتصاص النوعي عند تغيير درجة حرارة الترميد مع ثبات درجة حرارة التذير عند 1700°C

يبين الشكل (9) أن قمة الامتصاصية النوعية مكتملة تقريباً عند درجة حرارة التذير 1000°C بينما قمة الامتصاصية اللانوعية مازالت في بداية ظهورها، ثم تأخذ قمم الامتصاصية اللانوعية بالازدياد مع رفع درجة حرارة التذير في حين تسجل قمم الامتصاصية النوعية قيماً متقاربة، نستنتج من ذلك أن الركازة المتبقية من مرحلة الترميد ذات ثباتية حرارية أعلى من عنصر الرصاص، كما يظهر التداخل الجزئي ما بين قمتي الامتصاصية النوعية واللانوعية عند كل درجات حرارة التذير المستخدمة.



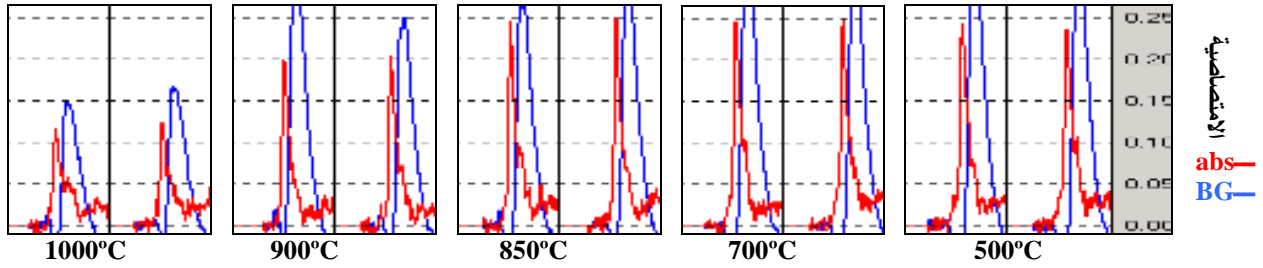
الشكل 9: قمم الامتصاص النوعي عند تغيير درجة حرارة التذير مع ثبات درجة حرارة الترميد على 650°C

2.1.4. الفصل بين القمم على طول المجال الحراري المدروس عند استخدام أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة ومصحح الديتريوم:

يظهر الشكل (10) وجود فصل واضح بين قمتي الامتصاصية النوعية واللانوعية على طول المجال الحراري

المستخدم، وهذا ما يجعل قيمة الامتصاصية اللانوعية منخفضة، كما يلاحظ انخفاض في قمم الامتصاصية النوعية

بعد درجة حرارة الترميد 850°C نتيجة التطاير المبكر لعنصر الرصاص في مرحلة الترميد.



الشكل 10: قمم الامتصاص النوعي عند تغيير درجة حرارة الترميد مع ثبات درجة حرارة التذير عند 1900°C

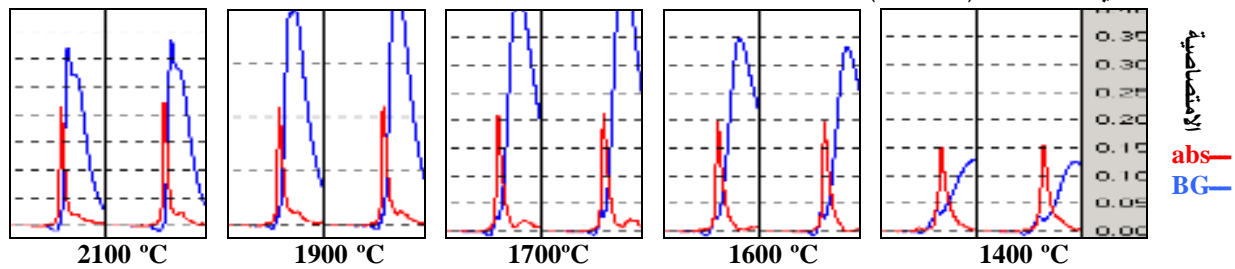
تأخذ قيم قمم الامتصاصية النوعية بالازدياد مع ارتفاع درجة حرارة التذير حتى درجة الحرارة 1700°C لتأخذ

بعد ذلك قيمةً متقاربة، وتزداد قيم قمم الامتصاصية اللانوعية مع ارتفاع درجة حرارة التذير حتى 1800°C لتعود

وتنخفض من جديد حتى 2100°C، كما يلاحظ ظهور قمة تشويش في قلب قمة الامتصاصية اللانوعية عند درجة

حرارة التذير 1700°C وما بعد. ويلحظ بشكل عام الفصل الجيد بين قمتي الامتصاصية النوعية واللانوعية على طول

المجال الحراري المدروس. (الشكل 11):



الشكل 11: قمم الامتصاص النوعي عند تغيير درجة حرارة التذير مع ثبات درجة حرارة الترميد عند 750°C

2.4. دراسة تأثير سلسلة من تراكيز NaCl على تحديد عنصر الرصاص بتركيز 10 ppb:

تمت دراسة تأثير تراكيز متعددة من ملح كلوريد الصوديوم في إشارة الامتصاص الذري لنزير عنصر

الرصاص، وجرى لهذه الغاية تحضير سلسلة محاليل تحتوي على عنصر الرصاص بتركيز 10ppb وعلى ملح كلوريد

الصوديوم بتراكيز متعددة 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2M. حمضت المحاليل بحمض الازوت 1%

بصورة مشابهة للحالة التي تحمض بها العينات المحللة بفرن الغرافيت، ثم استكملت الدراسة باستخدام الأنبوب المطلي مع مصححي الديتريوم و الـ SR، وباستخدام أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة مع مصححي الديتريوم والـ SR.

1.2.4. استخدام أنبوب الغرافيت المطلي ومصححي الديتريوم والـ SR:

يبدأ تطاير عنصر الرصاص في محلول ملح كلوريد الصوديوم 0.05M بعد درجة حرارة الترميد 750°C (الشكل 7)، في حين يبدأ بالتطاير في وسط من حمض الازوت 0.1M بعد درجة حرارة الترميد 900°C (الشكل 1)، وفي وسط من حمض كلور الماء 0.1M بعد درجة حرارة الترميد 850°C (الشكل 3)، وفي وسط من حمض الكبريت 0.1M بعد درجة حرارة الترميد 950°C (الشكل 5).

تبين مما تقدم أن تطاير الرصاص ضمن وسط من ملح كلوريد الصوديوم، أكبر من تطايره ضمن وسط من حمض كلور الماء.

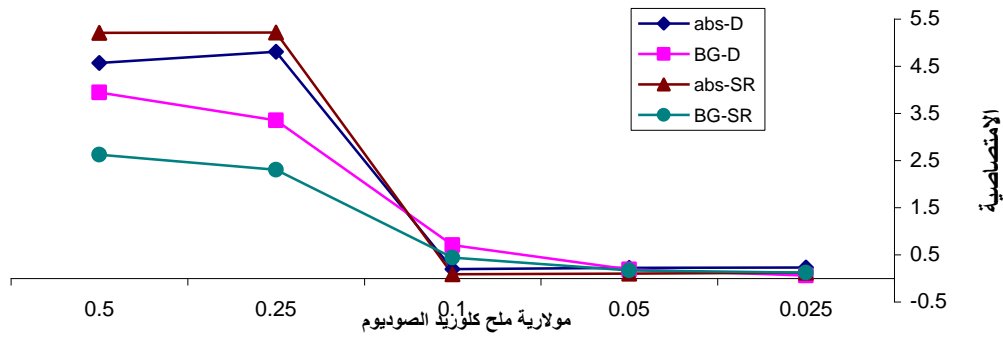
تم وفقاً للمنحنيات الحرارية المدروسة لعنصر الرصاص في وسط من NaCl دراسة تأثير ملح كلوريد الصوديوم في إشارة الامتصاص الذري لهذا العنصر باستخدام الأنبوب المطلي، وفق البرنامج الحراري المبين بالجدول (8).

(الجدول 8): البرنامج الحراري المستخدم عند دراسة تأثير تراكيز NaCl على تحديد 10ppb Pb باستخدام الأنبوب المطلي.

Flow Rate (l/min)	Heat Mode	Time(sec)	Temp
0.10	RAMP	20	120
0.10	RAMP	10	650
0.00	SET	5	650
0.00	SET	3	1700
1.00	SET	2	2400

تبين عند استخدام الأنبوب المطلي ومصححي الديتريوم أن الامتصاصية النوعية مقبولة حتى التركيز 0.1M من NaCl، في حين ترتفع قيم الامتصاصية اللا نوعية مع زيادة تركيز ملح كلوريد الصوديوم، وتأخذ قيم الامتصاصية النوعية واللا نوعية قيماً مرتفعة كثيراً بعد التركيز 0.1M من NaCl، مما يفسر عدم قدرة مصححي الديتريوم على إجراء التصحيح بسبب التطاير الكثيف لدقائق ملح كلوريد الصوديوم في مرحلة التذير، ومن ثم عجزه عن طرح الامتصاصية اللانوعية من الامتصاصية الكلية بنجاح.

يلحظ من الشكل (12) أن مصححي الـ SR لم يقدم أية فائدة تذكر، بل على العكس من ذلك انخفضت الحساسية حوالي 50% عنها في حالة استخدام مصححي الديتريوم، كما لم تتغير فعالية التصحيح باستخدام مصححي الـ SR عما هي عليه عند استخدام مصححي الديتريوم، وفي كلتا الحالتين بدا التصحيح فعالاً حتى التركيز 0.1M NaCl.



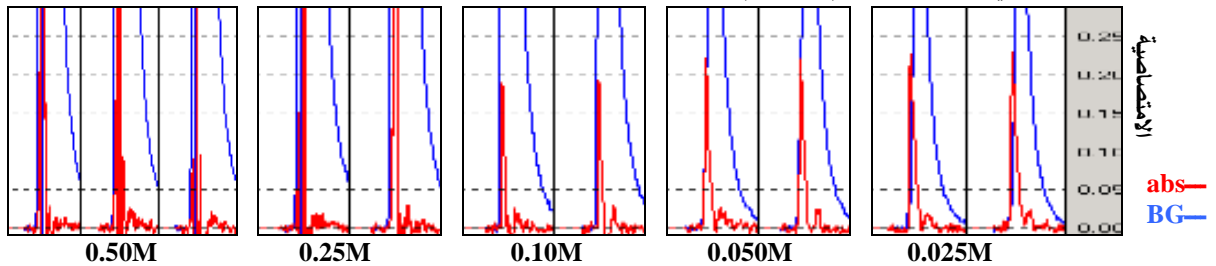
الشكل 12: تأثير تركيز ملح كلوريد الصوديوم في إشارة الامتصاص الذري لعنصر الرصاص باستخدام أنبوب مطلي

◆ مصحح الديتريوم، ▲ مصحح الـ SR

abs-D (الامتصاصية النوعية باستخدام مصحح الديتريوم) BG-D (الامتصاصية اللانوعية باستخدام مصحح الديتريوم)

abs-SR (الامتصاصية النوعية باستخدام مصحح الـ SR) BG-SR (الامتصاصية اللانوعية باستخدام مصحح الـ SR)

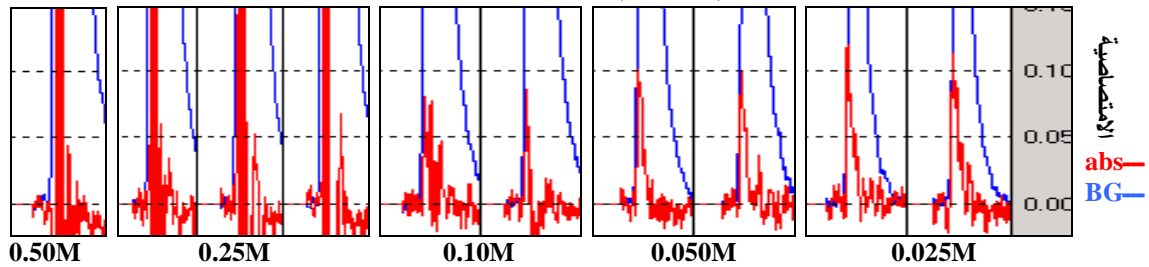
يبدو عند استخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم أن قيم الامتصاصية النوعية تتعلق بتركيز ملح كلوريد الصوديوم، حيث يلحظ انخفاض قيمة الامتصاصية النوعية مع ازدياد تركيز الملح ضمن المجال 0.025-0.1M، حيث بلغت 0.229abs عند التركيز 0.025M، و 0.192abs عند التركيز 0.1M. يشير ذلك إلى ازدياد التطاير المبكر لعنصر الرصاص مع ارتفاع تركيز ملح كلوريد الصوديوم. كما يبدو أن التراكب بين قمتي الامتصاصية النوعية واللا نوعية يزداد مع ازدياد تركيز هذا الملح، وكذلك زيادة عرض قمة الامتصاصية اللانوعية، إضافة إلى التشويش الظاهر بعد قمة الامتصاصية النوعية والناجم عن ازدياد تطاير NaCl في مرحلة التنزير. (الشكل 13):



الشكل 13: قيم الامتصاصية النوعية عند تحديد الرصاص في وسط من ملح كلوريد الصوديوم بتركيز 0.025-0.5M و 1% HNO₃ باستخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم

بواسطة الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم

يلحظ عند استخدام أنبوب مطلي ومصحح الـ SR انخفاض قيمة الامتصاصية النوعية مع ازدياد تركيز ملح كلوريد الصوديوم ضمن المجال 0.025-0.1M (كما هو الحال عند استخدام أنبوب الغرافيت المطلي ومصحح الديتريوم)، كما يظهر تشويش شديد بعد قمة الامتصاصية النوعية. (الشكل 14):



الشكل 14: قيم الامتصاصية النوعية عند تحديد الرصاص في وسط من ملح كلوريد الصوديوم بتركيز 0.025-0.5M و 1% HNO₃ باستخدام أنبوب مطلي ومصحح الـ SR

و 1% HNO₃ باستخدام أنبوب مطلي ومصحح الـ SR

2.2.4. استخدام أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة ومصححي الديتريوم وال SR:

يبدأ تطاير عنصر الرصاص في محلول ملح كلوريد الصوديوم 0.05M بعد درجة حرارة الترميد 850°C (الشكل 7)، وبعد 1100°C في محلولي حمض الازوت وحمض كلور الماء 0.1M (الشكلين 1 و 3 على الترتيب)، كما يبدأ بالتطاير بعد درجة حرارة الترميد 1150°C في حالة حمض الكبريت 0.1M (الشكل 5). يتبين لنا مما تقدم أن عنصر الرصاص أكثر قابلية للتطاير في محلول NaCl 0.05M عنه في محلول 0.1M من حمض الازوت أو حمض كلور الماء أو حمض الكبريت.

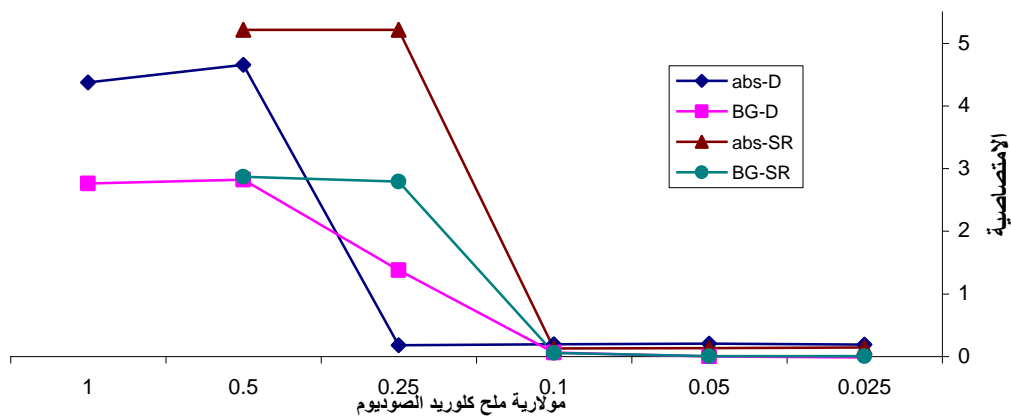
تم وفقاً للمنحنيات الحرارية المدروسة لعنصر الرصاص في وسط من NaCl دراسة تأثير تراكيز ملح كلوريد الصوديوم في إشارة الامتصاص الذري لهذا العنصر باستخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة، وفق البرنامج الحراري المبين بالجدول (9).

(الجدول 9): البرنامج الحراري المستخدم عند دراسة تأثير تراكيز NaCl على تحديد 10ppb Pb باستخدام أنبوب ذو صفيحة.

Flow Rate (l/min)	Heat Mode	Time(sec)	Temp
0.10	RAMP	20	120
0.10	RAMP	15	750
0.00	SET	5	750
0.00	SET	3	1900
1.00	SET	2	2600

بينت الدراسة أن استخدام أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة ومصحح الديتريوم ساهم في جعل الامتصاصية النوعية لعنصر الرصاص مقبولة حتى التركيز 0.25M من NaCl. حيث تمكن مصحح الديتريوم من طرح إشارة الامتصاصية اللانوعية من إشارة الامتصاصية الكلية، ليصبح بعدها عاجزاً عن إجراء التصحيح (التصحيح فعال حتى التركيز 0.1M فقط في حالة الأنبوب المطلي)، كما تأخذ إشارة الامتصاصية اللانوعية قيمةً متزايدة مع ازدياد تركيز NaCl.

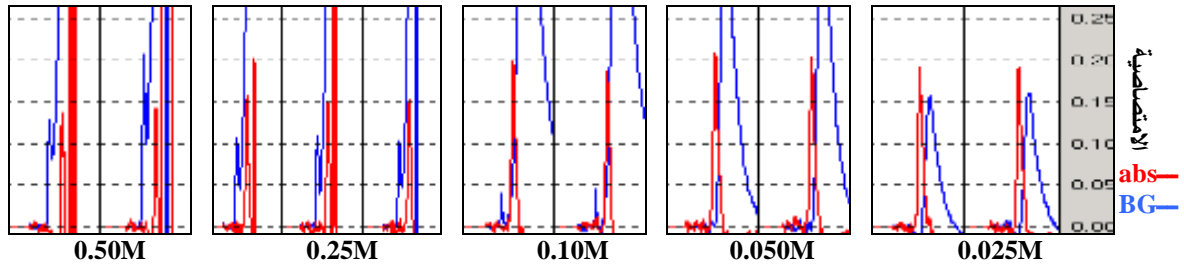
يلحظ أن استخدام مصحح الـ SR يلعب دوراً سلبياً مقارنةً مع مصحح الديتريوم، حيث لم يتمكن من تصحيح أرضية الإشارة بعد التركيز 0.1M، إضافةً إلى انخفاض الحساسية بنسبة 50% تقريباً، في حين تمكن مصحح الديتريوم مع أنبوب غرافيت ذي صفيحة من تصحيح أرضية الإشارة حتى التركيز 0.25M (الشكل 15):



الشكل 15: تأثير تركيز ملح كلوريد الصوديوم في إشارة الامتصاص الذري لعنصر الرصاص باستخدام أنبوب ذي صفيحة

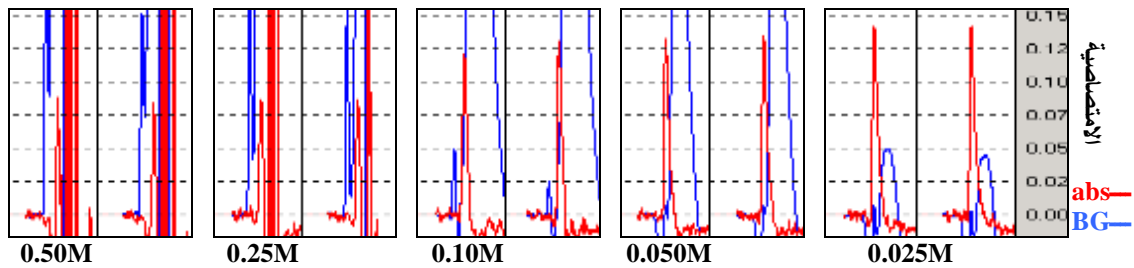
◆ مصحح الديتريوم، ▲ مصحح الـ SR

يظهر الشكل (16) الفصل الجيد ما بين قمتي الامتصاصية النوعية واللا نوعية ضمن المجال 0.025 - 0.1M من ملح كلوريد الصوديوم، مما يؤدي إلى انعدام قيمة الامتصاصية اللا نوعية ضمن هذا المجال من التراكيز، ثم يبدأ التداخل عند التركيز 0.25M فما فوق بسبب اتساع قمة الامتصاصية اللا نوعية، كما توجد ميزة أخرى ناجمة عن استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة وهي عدم ظهور قمة تشويش بعد قمة الامتصاصية النوعية كانت تظهر بشكل واضح عند استخدام الأنبوب المطلي.



الشكل 16: قمم الامتصاصية النوعية عند تحديد الرصاص في وسط من ملح كلوريد الصوديوم بتراكيز 0.025-0.5M و باستخدام أنبوب مطلي ومصحح الديتريوم $1\%HNO_3$

يبين الشكل (17) الفصل الجيد الحاصل بين قمم الامتصاصية النوعية واللا نوعية ضمن مجال التراكيز 0.025-0.10M NaCl، في حين يحصل التداخل في التراكيز الأعلى بسبب اتساع قمة الامتصاصية اللا نوعية مع ازدياد تركيز ملح كلوريد الصوديوم، كما يلاحظ عدم ظهور قمة تشويش بعد قمة الامتصاصية النوعية ظهرت بشكل واضح عند استخدام الأنبوب المطلي.



الشكل 17: قمم الامتصاصية النوعية عند تحديد الرصاص في وسط من ملح كلوريد الصوديوم بتراكيز 0.025-0.5M و $1\%HNO_3$ باستخدام أنبوب ذي صفيحة ومصحح الـ SR

5. دراسة تأثير ملح فلوريد الصوديوم في إشارة الامتصاص الذري لعنصر الرصاص:

1.5. دراسة المنحنيات الحرارية في وسط من 0.05M NaF:

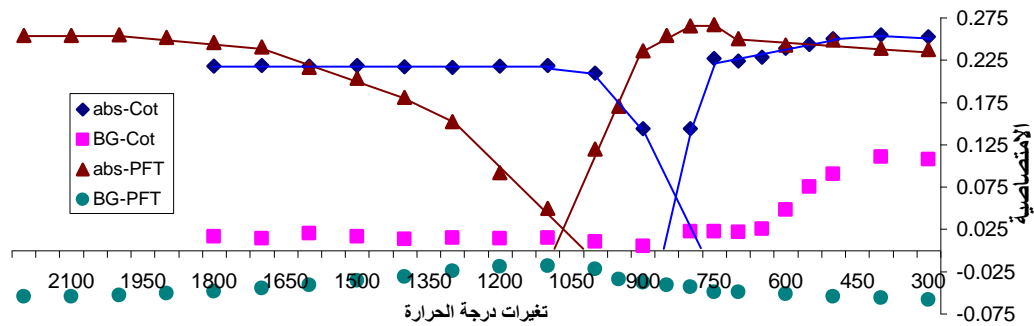
درست المنحنيات الحرارية لعنصر الرصاص بتركيز 10ppb ضمن وسط من 0.05M NaF باستخدام الأنبوب المطلي و أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة مع مصحح الديتريوم. تم تثبيت درجة حرارة التذير عند $1700^{\circ}C$ وتغيير درجة حرارة الترميد من $300^{\circ}C$ وحتى $900^{\circ}C$ وذلك عند استخدام الأنبوب المطلي، وتثبيت درجة حرارة التذير عند $1900^{\circ}C$ وتغيير درجة حرارة الترميد من $300^{\circ}C$ وحتى $1000^{\circ}C$ عند استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة، وفق البرنامج الحراري المبين بالجدول (10).

(الجدول10): البرنامج الحراري المستخدم عند دراسة درجتي حرارة الترميد والتذير لـ 10ppb Pb في وسط من 0.05M NaF باستخدام الأنبوب المطلي والأنبوب ذي الصفيحة.

Flow Rate (l/min)	Heat Mode	Time(sec)		Temp(C°)	
		PFT	Coated	PFT	Coated
0.10	RAMP	20	20	120	120
0.10	RAMP	15	10	-	-
0.00	SET	5	5	-	-
0.00	SET	3	3	1900	1700
1.00	SET	2	2	2600	2400

تبين عند استخدام أنبوب الغرافيت المطلي ومصحح الديتريوم أن الامتصاصية النوعية تنخفض انخفاضاً حاداً بعد درجة حرارة الترميد 750°C، وذلك بصورة مشابهة لحالة ملح كلوريد الصوديوم فيما تأخذ الامتصاصية اللانوعية قيمة مرتفعة عند درجتي حرارة الترميد 300°C و 400°C، ثم تبدأ بالانخفاض مع ارتفاع درجة حرارة الترميد حتى 650°C، لتأخذ بعدها قيمةً متدنية وثابتة. وتبين دراسة درجة حرارة التذير بثبات درجة حرارة الترميد عند 650°C أن الامتصاصية النوعية تأخذ قيمةً ثابتة بدءاً من الدرجة 1100°C.

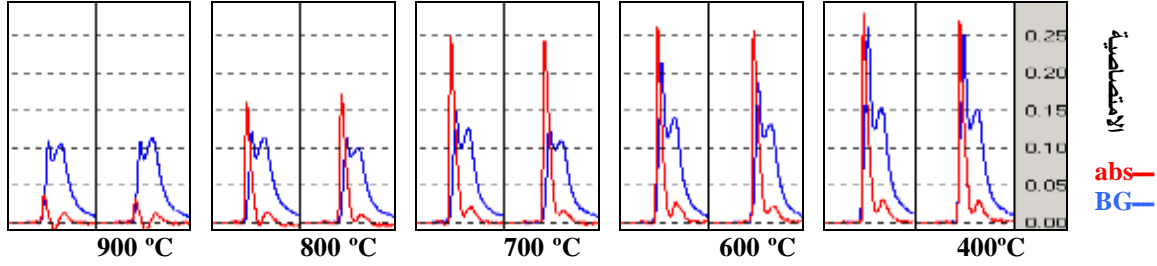
نجد عند استخدام أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة أن الامتصاصية النوعية تنخفض انخفاضاً حاداً بعد درجة حرارة الترميد 900°C، وتأخذ الامتصاصية اللانوعية قيمةً معدومة على طول المجال الحراري المدروس. وتزداد الامتصاصية النوعية مع ارتفاع درجة حرارة التذير المستخدمة. أي أن تذير عنصر الرصاص يزداد مع ازدياد درجة حرارة طور التذير حتى الوصول إلى درجة الحرارة 1900°C ليأخذ بعدها بالثبات. كما يبدو انعدام الامتصاصية اللانوعية على طول المجال الحراري المستخدم. (الشكل 18):



الشكل 18: الدراسة الحرارية لعنصر الرصاص بتركيز 10ppb في وسط من 0.05M NaF باستخدام مصحح الديتريوم أنبوب مطلي، ▲ أنبوب ذو صفيحة.

1.1.5. الفصل بين القمم على طول المجال الحراري المدروس عند استخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم:

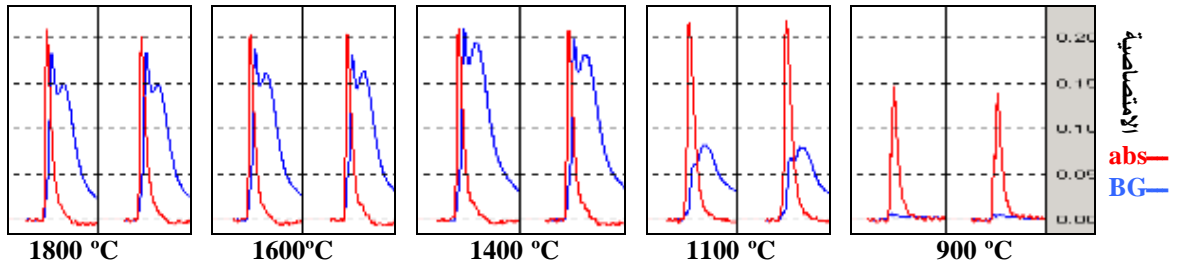
يبين الشكل (19) وجود تراكب جزئي ما بين قمتي الامتصاصية النوعية واللا نوعية على طول المجال الحراري المدروس لدرجة حرارة الترميد، كما يظهر انخفاض في قمة الامتصاصية اللانوعية بارتفاع درجة الحرارة من 400°C وحتى 700°C، لتأخذ بعدها قيمةً شبه ثابتة، ويلحظ أيضاً انخفاض طفيف في قمة الامتصاصية النوعية مترافق مع الانخفاض الحاصل في قمة الامتصاصية اللانوعية، مما يدل على تطاير مبكر لعنصر الرصاص مترافق مع تطاير الركازة في مرحلة الترميد، وتظهر أيضاً قمة تشويش بعد قمة الامتصاصية النوعية.



الشكل 19: قمم الامتصاصية النوعية واللا نوعية عند تغيير درجة حرارة الترميد مع ثبات درجة حرارة التذير عند 1700°C

يلحظ من الشكل (20) أن قمة الامتصاصية النوعية تزداد مع ارتفاع درجة حرارة التذير حتى 1100°C لتستقر بعد هذه الدرجة، بينما تزداد قمة الامتصاصية اللانوعية حتى درجة حرارة التذير 1400°C، ويكون الفصل مابين القمتين جيداً.

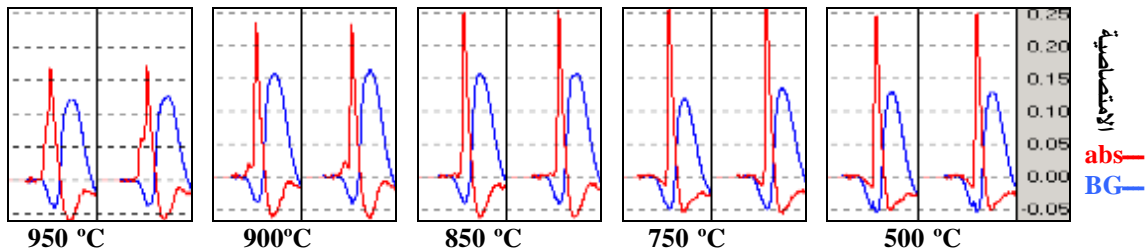
يبدو هنا أيضاً انعدام التشويش الذي ظهر عند دراسة درجة حرارة الترميد بعد قمة الامتصاصية النوعية، ويعود السبب في ذلك إلى استخدام أنبوب غرافيت جديد في هذه الدراسة، بناءً عليه نستنتج أن التشويش الذي ظهر لدينا سابقاً قد يكون ناتجاً عن التأخر في تذير عنصر الرصاص المتغلغل ضمن مسامات السطح الداخلي لأنبوب الغرافيت القديم، الذي أمكن التغلب عليه عند استخدام أنبوب جديد لا يحوي هذه المسامات.



الشكل 20: قمم الامتصاصية النوعية واللا نوعية عند تغيير درجة حرارة التذير مع ثبات درجة حرارة الترميد عند 600°C

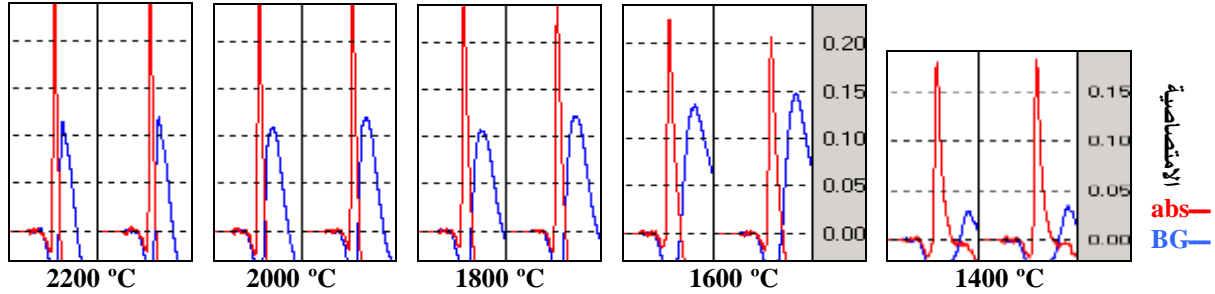
2.1.5. الفصل بين القمم على طول المجال الحراري المدروس عند استخدام أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة ومصحح الديتريوم:

يظهر الشكل (21) الفصل الجيد الحاصل بين قمم الامتصاصية النوعية واللانوعية على طول المجال الحراري المستخدم لدراسة درجة حرارة الترميد، ويعود الفضل في ذلك لاستخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة، كما يبدو الانخفاض في قمة الامتصاصية النوعية بعد درجة حرارة الترميد 850°C في حين لم يحدث انخفاض في قمة الامتصاصية اللانوعية حتى درجة حرارة الترميد 950°C مما يدل على أن الركيزة المتبقية من مرحلة الترميد أكثر ثباتية حرارية من عنصر الرصاص.



الشكل 21: قمم الامتصاصية النوعية واللانوعية عند تغيير درجة حرارة الترميد مع ثبات درجة حرارة التذير عند 1900°C

يبين الشكل (22) الفصل الجيد الحاصل بين قمم الامتصاصية النوعية واللانوعية على طول المجال الحراري المستخدم لدراسة درجة حرارة التذير، وهذا يفسر انعدام قيم الامتصاصية اللانوعية، ويظهر الشكل أيضاً ارتفاع قمة الامتصاصية اللانوعية مع ارتفاع درجة حرارة التذير حتى 1600°C لتأخذ بعدها قيمةً متقاربة.



الشكل 22: قمم الامتصاصية النوعية واللانوعية عند تغيير درجة حرارة التذير مع ثبات درجة حرارة الترميد عند 800°C

2.5. دراسة تأثير سلسلة من تراكيز ملح فلوريد الصوديوم على تحديد 10 ppb Pb :

تمت دراسة تأثير تراكيز متعددة من ملح فلوريد الصوديوم في إشارة الامتصاص الذري لنزير عنصر الرصاص، وجرى لهذه الغاية تحضير سلسلة محاليل تحتوي عنصر الرصاص بتركيز 10 ppb وعلى ملح فلوريد الصوديوم بتراكيز متعددة $0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 \text{ M}$ لكون قابلية الذوبان القصوى لمح فلوريد الصوديوم في الماء تبلغ 41.3 g/l في الدرجة 25°C ، ووزنه المولي 41.988 g ، وقد حمضت هذه العينات بحمض الازوت 1% بصوره مشابهة لتحميض العينات المحللة بفرن الغرافيت، واستكملت الدراسة باستخدام الأنبوب المطلي مع مصححي الديتريوم والـ SR، وباستخدام أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة مع مصححي الديتريوم والـ SR.

1.2.5. استخدام أنبوب الغرافيت المطلي ومصححي الديتريوم والـ SR:

يبدأ تطاير عنصر الرصاص في محلول ملح فلوريد الصوديوم ومحلل ملح كلوريد الصوديوم 0.05 M بعد درجة حرارة الترميد 750°C (الشكلين 7 و 18 على الترتيب)، في حين يبدأ بالتطاير في وسط من حمض الازوت 0.1 M بعد درجة حرارة الترميد 900°C (الشكل 1)، وفي وسط من حمض كلور الماء 0.1 M بعد درجة حرارة الترميد 850°C (الشكل 3)، وفي وسط من حمض الكبريت 0.1 M بعد درجة حرارة الترميد 950°C (الشكل 5).

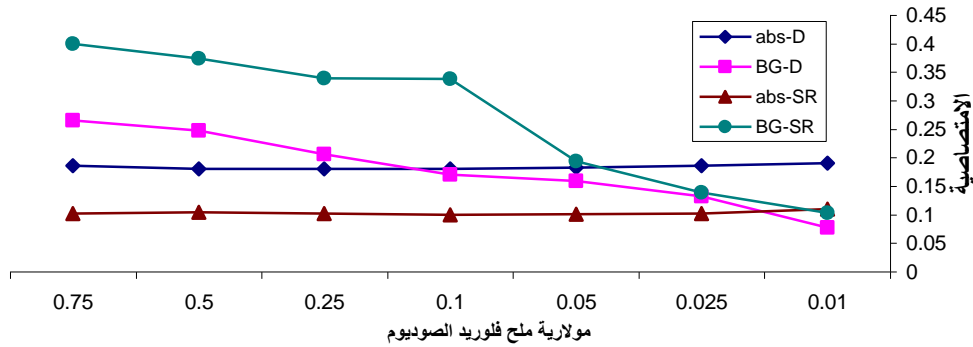
تم وفقاً للمنحنيات الحرارية المدروسة لعنصر الرصاص في وسط من NaF، ونظراً لوجود فرقة في أنبوب الغرافيت في مرحلة التجفيف ناجمة عن غليان العينة بشكل فجائي مما يسبب فقداً لجزء من نزر العنصر، تم الحصول على تكرارية غير جيدة، اعتماد البرنامج الحراري المبين بالجدول (11) لدراسة تأثير هذا الملح في إشارة الامتصاص الذري لعنصر الرصاص، ويلحظ استخدام طور تجفيف من مراحل ثلاث.

(الجدول 11): البرنامج الحراري المستخدم عند دراسة تأثير تراكيز NaF على تحديد 10 ppb Pb باستخدام الأنبوب المطلي.

Flow Rate (l/min)	Heat Mode	Time(sec)	Temp
0.10	RAMP	5	80
0.10	RAMP	5	115
0.10	RAMP	25	140
0.10	RAMP	5	600
0.00	SET	5	600
0.00	SET	3	1700
1.00	SET	2	2400

تأخذ الامتصاصية النوعية عند استخدام الأنبوب المطلي ومصححي الديتريوم قيمةً متقاربة عند التراكيز المختلفة

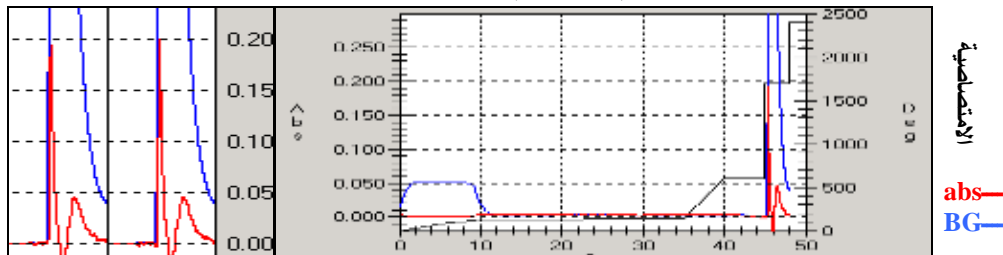
لملح فلوريد الصوديوم، في حين تزداد قيم الامتصاصية اللانوعية مع زيادة تركيز الملح. يلحظ عند استخدام الأنبوب المطلي ومصحح الـ SR عدم تحقيق أية فائدة، بل على العكس فإن الحساسية قد انخفضت بحوالي 50% عن مثيلتها في حالة استخدام مصحح الديتريوم، وبقيت قيم الامتصاصية اللانوعية مرتفعة. (الشكل 23):



الشكل 23: تأثير تركيز ملح فلوريد الصوديوم على إشارة الامتصاص الذري لعنصر الرصاص باستخدام أنبوب مطلي

◆ مصحح الديتريوم، ▲ مصحح الـ SR

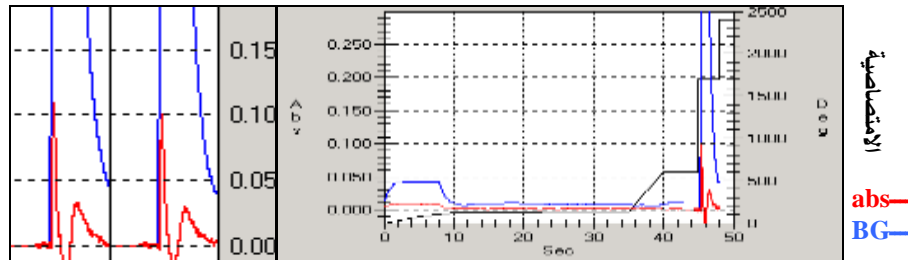
يلحظ أيضاً عند استخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم وجود تراكم ما بين إشارتي الامتصاصية النوعية واللانوعية وهذا ما يفسر وجود قيم مرتفعة للامتصاصية اللانوعية حتى بالتركيز المنخفضة من NaF، كما تبدو قمة التشويش واضحة بعد قمة الامتصاصية النوعية. (الشكل 24):



الشكل 24: قيم الامتصاصية النوعية واللانوعية وفق البرنامج الحراري المستخدم عند تحديد Pb بتركيز 10 ppb

في وسط من 0.1M NaF و 1% HNO₃ باستخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم

يظهر الشكل (25) التراكم الشديد الحاصل بين قمتي الامتصاصية النوعية واللانوعية عند استخدام الأنبوب المطلي ومصحح الـ SR، كما يظهر التشويش الشديد بعد قمة الامتصاصية النوعية.



الشكل 25: قيم الامتصاصية النوعية واللانوعية وفق البرنامج الحراري المستخدم عند تحديد Pb بتركيز 10 ppb

في وسط من 0.1M NaF و 1% HNO₃ باستخدام الأنبوب المطلي ومصحح الـ SR

2.2.5. استخدام أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة ومصححي الديتريوم والـ SR:

يبدأ تطاير عنصر الرصاص في محلول ملح فلوريد الصوديوم 0.05M بعد درجة حرارة الترميد 900°C (الشكل 18)، وبعد درجة حرارة الترميد 850°C في محلول ملح كلوريد الصوديوم 0.05M (الشكل 7)، وبعد 1100°C في محلولي حمض الازوت وحمض كلور الماء 0.1M (الشكلين 1 و 3 على الترتيب)، كما يبدأ بالتطاير بعد درجة حرارة الترميد 1150°C في حالة حمض الكبريت 0.1M (الشكل 5)، يتبين مما تقدم أن عنصر الرصاص أكثر قابلية للتطاير في محلول ملح فلوريد الصوديوم ومحلول ملح كلوريد الصوديوم 0.05M عنه في محلول 0.1M من حمض الازوت أو حمض كلور الماء أو حمض الكبريت.

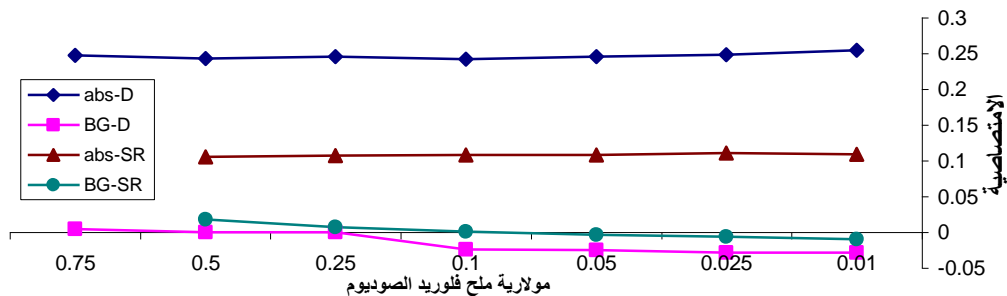
تم وفقاً للمنحنيات الحرارية المدروسة لعنصر الرصاص في وسط من NaF اعتماد البرنامج الحراري المبين بالجدول (12) لدراسة تأثير ملح فلوريد الصوديوم في إشارة الامتصاص الذري لعنصر الرصاص وباستخدام أنبوب ذي صفيحة.

(الجدول 12): البرنامج الحراري المستخدم عند دراسة تأثير تراكيز NaF على تحديد 10ppb Pb باستخدام الأنبوب ذو صفيحة.

Flow Rate (l/min)	Heat Mode	Time(sec)	Temp
0.10	RAMP	5	80
0.10	RAMP	15	115
0.10	RAMP	25	140
0.10	RAMP	20	800
0.00	SET	5	800
0.00	SET	3	2000
1.00	SET	2	2600

تبين عند استخدام أنبوب ذي صفيحة ومصحح الديتريوم أن إشارة الامتصاصية النوعية لا تتأثر بوسط ملح فلوريد الصوديوم، كما يبدو أن إشارة الامتصاصية اللانوعية معدومة على طول مجال تراكيز الملح المستخدمة. ويلاحظ أيضاً عند استخدام مصحح الـ SR أن إشارة الامتصاصية النوعية لم تتأثر بالركازة المحيطة (ملح فلوريد الصوديوم)، ويبدو انعدام الامتصاصية اللانوعية بالتراكيز الصغيرة في حين تبدأ بالظهور والتزايد عند التركيز 0.25M وما بعد.

يمكن استنتاج الآتي: إن استخدام مصحح الـ SR لعب دوراً سلبياً مقارنةً مع مصحح الديتريوم، إذ قام بخفض الحساسية بنسبة 50% تقريباً، ولم يقدم أية فائدة إضافية. (الشكل 26):

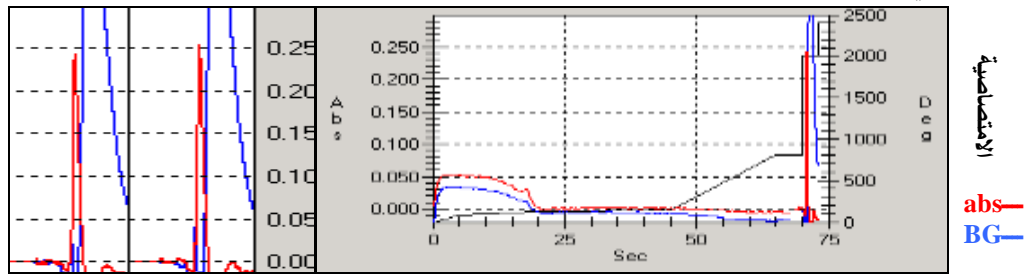


الشكل 26: تأثير تركيز ملح فلوريد الصوديوم في إشارة الامتصاص الذري لعنصر الرصاص باستخدام أنبوب ذي صفيحة

◆ مصحح الديتريوم، مصحح الـ SR

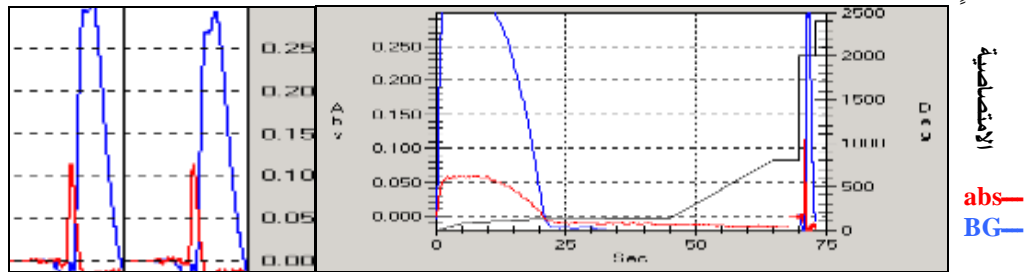
يظهر الشكل (27) الفائدة الكبيرة التي قدمها استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة مع مصحح الديتريوم عند تحديد الرصاص في وسط من ملح فلوريد الصوديوم، وهي الفصل الجيد الحاصل بين قمتي الامتصاصية النوعية

واللانوعية، إضافة لانعدام التشويش بعد قمة الامتصاصية النوعية التي كانت تظهر بوضوح في حالة الأنبوب المطلي.



الشكل 27: قمم الامتصاصية النوعية واللانوعية وفق البرنامج الحراري المستخدم عند تحديد بتركيز 10 ppb في وسط من 0.1M NaF و 1% HNO₃ باستخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة ومصحح الديتريوم

يظهر الشكل (28) الفصل الجيد بين قمم الامتصاصية النوعية واللانوعية، وانعدام التشويش، عند استخدام مصحح الـ SR، إلا أن المساوئ تكمن في انخفاض الحساسية بنسبة 50% تقريباً نتيجة استخدام مصحح الـ SR.



الشكل 28: قمم الامتصاصية النوعية واللانوعية وفق البرنامج الحراري المستخدم عند تحديد بتركيز 10 ppb في وسط من 0.1M NaF و 1% HNO₃ باستخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة ومصحح الـ SR

الاستنتاجات والتوصيات:

1. يوجد تأثير واضح للركيزة في سرعة تطاير وسهولة تذير عنصر الرصاص، الجدول (13).

(الجدول 13): درجة حرارة بدء التطاير ودرجة حرارة التذير الدنيا لعنصر الرصاص بالأوساط المدروسة،

وعند استخدام كل من الأنبوب المطلي والأنبوب ذي الصفيحة.

0.05M NaF	0.05M NaCl	0.1M H ₂ SO ₄	0.1M HCl	0.1M HNO ₃	← الأوساط المدروسة
750°C	750°C	950°C	850°C	900°C	بدء التطاير (أنبوب مطلي)
1100°C	1000°C	1400°C	1400°C	1400°C	درجة التذير الدنيا (أنبوب مطلي)
900°C	850°C	1150°C	1100°C	1150°C	بدء التطاير (أنبوب ذو صفيحة)
1700°C	1700°C	1800°C	1800°C	1800°C	درجة التذير الدنيا (أنبوب ذو صفيحة)

2. يلحظ انخفاض قيمة الامتصاصية النوعية عند التراكيز العالية من حمض الازوت وحمض كلور الماء وحمض الكبريت، مع انعدام الامتصاصية اللانوعية (باستثناء التركيز 2M من H₂SO₄ و باستخدام الأنبوب ذي الصفيحة).

3. تبين دراسة تأثير تركيز ملح كلوريد الصوديوم باستخدام مصحح الديتريوم أن التصحيح فعال حتى التركيز 0.1M باستخدام الأنبوب المطلي وحتى 0.25M باستخدام الأنبوب ذي الصفيحة. ويصبح التصحيح فعالاً حتى التركيز 0.1M عند استخدام مصحح الـ SR مع كلي الأنبوبين المطلي وذي الصفيحة. نستنتج أن مصحح الـ SR لم يقدم أية فائدة، بل على النقيض من ذلك قام بخفض الحساسية بنسبة 50% تقريباً. كما يلحظ تأثير ازدياد تركيز ملح كلوريد الصوديوم في كبح إشارة الامتصاص الذري لعنصر الرصاص عند استخدام الأنبوب المطلي، في حين لم يظهر بوضوح في حالة الأنبوب ذي الصفيحة، مما يشير إلى الدور الإيجابي الذي يقوم به الأنبوب ذو الصفيحة في الحد من تداخلات الركازة المسببة لظاهرة التطاير المبكر لنزر عنصر الرصاص.
4. تبين دراسة تأثير تركيز ملح فلوريد الصوديوم باستخدام مصحح الديتريوم مع كلي الأنبوبين المطلي و ذي الصفيحة، أن إشارة الامتصاصية النوعية جيدة على طول مجال التراكيز المدروسة (حتى التركيز 0.75M). أما الامتصاصية اللانوعية فتأخذ قيمةً متزايدة في حالة الأنبوب المطلي، في حين تنعدم في حالة الأنبوب ذي الصفيحة. وعند استخدام مصحح الـ SR تبقى فعالية التصحيح على طول المجال المدروس إلا أن الامتصاصية اللانوعية تأخذ قيمةً متزايدة في حالة الأنبوب المطلي، وتكون شبه معدومة مع الأنبوب ذي الصفيحة.
5. يميز استخدام الأنبوب ذي الصفيحة قدرته على الفصل بين قمتي الامتصاصية النوعية واللانوعية في حالتي ملح كلوريد الصوديوم وملح فلوريد الصوديوم.
6. يستنتج من ظهور قمة الامتصاصية النوعية قبل قمة الامتصاصية اللانوعية أن الركازة الناتجة عن ملح كلوريد الصوديوم وملح فلوريد الصوديوم ثابتة حرارياً أكثر من عنصر الرصاص.
7. تبين عند وجود فصل جيد ما بين قمتي الامتصاصية النوعية واللانوعية أنه يمكن استخدام زمن تذبذب تظهر من خلاله قمة الامتصاصية النوعية فقط، ليصبح زمن ظهور قمة الامتصاصية اللانوعية والتشويش ضمن طور التنظيف، لذا من المفيد أن تتيح أجهزة الامتصاص الذري للمستخدم أن يعتمد أزمناً لأطوار التذبذب بالأجزاء من الثانية بدلاً من الأعداد الصحيحة.

المراجع:

- [1] ROBINSON, J. W. *Basic Principles*, Atomic absorption spectrometry, 1982 1-14.
- [2] بلال، إ. الفيزياء الذرية والأطياف، مديرية الكتب والمطبوعات-جامعة تشرين 1982.
- [3] HARAGUCHI, H., FUMA, K. *Marine analysis by Atomic absorption spectrometry*, Atomic absorption spectrometry, 5, 1982, PP:95-122.
- [4] GRASSHOFF, K., EHRHARDT, M., KREMLING, K. *Determination of Trace metals*, Methods of Seawater Analysis-Verlag Chemie, 1983, PP 189-246.
- [5] DOIDGE, P. *Pyrolytic Graphite Platforms*, AA Instruments at Work, 1982, September, AA 25.
- [6] Winefordner, J. D., Gornushkin, I. B., Pappas, D., Matveev, O. I., Smith, B. W, *Novel uses of lasers in atomic spectroscopy*, J. Anal. At. Spectrom, 2000, 15, 1161-118.
- [7] Hansen, E. H., Wang, J. *Implementation of suitable flow injection/sequential injection-sample separation/preconcentration schemes of determination of trace metal concentration using detection by electrothermal atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry*, Anal Chim Acta, 2002, 467, 3-12.
- [8] Wüllen, C., Frenzel, W., Ressler, T., Müller, J., Mattusch, J. *Development of Hyphenated micro-analytical methods for trace metal fractionation and their application to environmentally relevant solid matrices*. BSc (Hons.) Chem., MSc Chem. Nigeria, Berlin 2006.
- [9] Bettinelli, M., Baroni, U., Pastorelli, N. *Microwave oven sample dissolution for the analysis of environmental and biological materials*. Anal Chem Acta, 1989, 225, 159-174.
- [10] Ashley, K., Andrews, R. N., Cavazos, L., Demange, M. *Ultrasonic extraction as a sample preparation technique for elemental analysis by atomic spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom, 2001, 16, 1147-1153.
- [11] Ruiz-Jiménez, J., Luque-Garc, J. L., Luque de Castro, M. D. *Dynamic ultrasound-assisted extraction of cadmium and lead from plants prior to electrothermal atomic absorption spectrometry*. Anal Chim Acta, 2003, 480, 231-237.
- [12] يوسف، ن.، محمد، ع.، أبظلي، م. تحديد آثار بعض العناصر المعدنية الثقيلة في المياه الشاطئية المقابلة لمدينة بانياس بطريقة الامتصاص الذري. دراسات وبحوث العلوم الأساسية لأسبوع العلم الرابع والثلاثون، الكتاب الثاني، 1994، 45-64.
- [13] GREED, J. T., MARTIN, T. D. *Determination of trace elements in marine waters by Off-Line chelation preconcentration with GF-AAS*, Revision 1.0, 1997, Method 200.13.
- [14] VOTH, L. M. *Dealing with Matrix Interferences in the determination of the priority pollutant metals by Furnace AA*, AA Instruments at Work, 1983, September, AA 35.
- [15] GREED, J. T., MARTIN, T. D. *Determination of trace elements in marine waters by Stabilized Temperature Graphite Furnace atomic absorption*. Revision 1.0, 1997, Method 200.12.