

دراسة تأثير بعض الركائز على إشارة الامتصاص الذري لعنصر الكاديوم

الدكتور عصام محمد *

الدكتور محمد الشحنة **

نور الدين يوسف ***

تاريخ الإيداع 22 / 4 / 2007. قُبل للنشر في 30/7/2007

□ الملخص □

تضمنت هذه الدراسة تأثير بعض الأوساط (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , NaCl , NaF) على إشارة الامتصاص الذري لعنصر الكاديوم، وذلك بدراسة تأثير هذه الأوساط على المنحنيات الحرارية للكاديوم، ودراسة تأثير سلسلة من التراكيز لهذه الأوساط على إشارة الامتصاص الذري.

استخدم الأنبوب المطلي والأنبوب ذو الصفيحة مع مصحح الديتريوم، كما استخدم كلا الأنبوبين مع مصحح العكس الذاتي (SR (Self-Reversal Corrector) عند دراسة تأثير وسطي NaCl , NaF على إشارة الامتصاص الذري لنزر عنصر الكاديوم.

تبين وجود تأثير واضح للركازة على سرعة تطاير وتذير عنصر الكاديوم، كما لحظ ارتباط إشارة الامتصاصية اللانوعية بنوع الركازة المرافقة، ففي حين انعدمت الامتصاصية اللانوعية في التراكيز العالية من HCl , HNO_3 ، لحظ ظهورها الواضح في التراكيز العالية من H_2SO_4 وفي التراكيز المنخفضة من NaCl , NaF ، ويعود سبب ذلك إلى تطاير الركازة في مرحلة التذير، يرافقه تشويش قد يفوق قدرة المصحح المستخدم.

أظهر مصحح الـ SR قدرة على التصحيح تفوق قدرة مصحح الديتريوم عند استخدامه مع الأنبوب المطلي والأنبوب ذي الصفيحة، ولكن حساسية التحليل باستخدام مصحح الـ SR أخفض (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 - سورية.

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

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

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

Dr. Issam Mohamad *

Dr. Mohammad Al Shahneh **

Nour Al deen Youssef ***

(Received 22 / 4 / 2007. Accepted 30/7/2007)

□ ABSTRACT □

The effect of some matrixes (HNO₃, HCl, H₂SO₄, NaCl, NaF) on the atomic absorption signal of cadmium element was studied. This was obtained by studying the effect of matrixes on the thermal programs of cadmium element, and the effect of series concentrations of these matrixes on atomic absorption signal. A coated tube and platform tube with deuterium corrector, in addition to SR corrector (Self-Reversal Corrector) for NaCl and NaF only, were used.

There are clear effects of the presence matrix on the evaporation and atomization of cadmium; whereas, we do not observe any non-specific absorption signals in the presence of high concentration of HCl and HNO₃, which appear clearly at high concentrations of H₂SO₄ and in low concentrations of NaCl and NaF.

This interference is due to the volatilization of matrix in the atomization step, accompanied with noise higher than ability of the using corrector. Otherwise, the ability of SR corrector is higher than the ability of deuterium corrector with both coated tube and platform tube, but the analytical sensitivity using SR corrector is lower (about 50%) than the analytical sensitivity using 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:

تعد مطيافية الامتصاص الذري باستخدام تقانة التذرية الكهرحرارية (ETA-AAS) الأفضل في تحديد نزر العناصر في العينات البيئية عموماً، وفي العينات المائية خصوصاً [1]. وترافق اتساع استخدام هذه التقانة مع التطورات التي لاقتها، مثل استخدام الحاقنات الآلية وأنابيب الغرافيت المتنوعة (مظلي، عالي الكثافة، ذي صفيحة) ومصححات أرضية الإشارة (مصحح الديتريوم، مصحح زيمان، مصحح العكس الذاتي SR) [2]، وحديثاً تم ربطها بتقانات أخرى مثل استخدام الليزر ومطيافية الكتلة [3,4,5]، وترافق ذلك مع تطور طرائق تحضير العينات (تهضيم، استخلاص) [6,7,8].

تتميز تقانة (ETA-AAS) بحساسية التحليل المرتفعة حيث تقع لأكثر من 60 عنصر ضمن مجال يتراوح من ng إلى ما دون pg [9]. تعاني تقانة الـETA-AAS من بعض المساوئ مثل انخفاض الدقة وتعرضها للتداخلات. ويعزى انخفاض الدقة إلى حقن كميات صغيرة من العينات مما يزيد احتمال حدوث الخطأ في عملية الحقن، وقد ساهم استخدام الحاقنات الآلية المتطورة في التقليل من إمكانية حدوث أخطاء ثم زيادة في الدقة وتقليل زمن التحليل. يصادف العمل بتقانة الـ(ETA-AAS) تداخلات طيفية وتداخلات ناجمة عن الركازة وتداخلات الذاكرة [10,11]، تعرّف التداخلات الطيفية بأنها عبارة عن امتصاص الفوتونات الواردة من المنبع الضوئي بواسطة الجزيئات (تداخل طيفي جزيئي) أو ذرات عناصر أخرى غير العنصر المدروس (تداخل طيفي عنصري)، ويحدث التداخل الطيفي العنصري عند وجود خط طيفي مشترك ما بين العنصر المدروس والعنصر الموجود معه في العينة، إلا أن هذا النوع من التداخلات قليل الحدوث بسبب ضيق الخطوط الطيفية الذرية (0.001 – 0.01nm) [12]. أما التداخلات الطيفية الجزيئية فهي واسعة الانتشار بتقانة (ETA-AAS) حيث تتشكل عصابات امتصاص تمتد لعدة مئات من النانو مترات [11]. وتتسبب تداخلات الركازة بسبب ارتباط العنصر المدروس مع جزيئات أو عناصر مكونات العينة فتتشكل نتيجة لذلك مركبات صعبة التفكك تمنع تشكل الذرات الحرة للعنصر المدروس في مرحلة التذير، أو تشكل معه مركبات سهلة التطاير مما يؤدي إلى تطاير مبكر للعنصر المدروس في مرحلة الترميد [10,11]. وتظهر تداخلات الذاكرة بشكل رئيس عند تعيين العناصر صعبة التطاير، حيث تتطلب هذه العناصر درجات حرارة عالية في طور التذير لضمان تذيرها بشكل جيد، وتجدر الإشارة إلى أن دراسة عينات تحتوي على تراكيز عالية من عنصر صعب التطاير يؤدي إلى بقاء جزء من هذا العنصر ضمن أنبوب الغرافيت، إذ لا يتم طرده طرداً كاملاً من أنبوب الغرافيت في أثناء دورة حرارية واحدة، مما يساهم في زيادة تركيز هذا العنصر في الدورات الحرارية اللاحقة.

تقسم العناصر بحسب سرعة تطايرها إلى ثلاثة أقسام رئيسية: (سهلة ومتوسطة وصعبة التطاير)، يقع عنصر الكاديوم ضمن العناصر السهلة التطاير وتتميز هذه العناصر بانخفاض درجة حرارة ترميدها، التي تكون غير كافية لتحطيم كامل الركازة المحيطة بالعنصر المدروس وهذا ما يتيح حدوث تداخلات في أثناء التحليل كما تتعلق درجة حرارة الترميد بنوع الركازة الموجودة إلى جوار العنصر المدروس ضمن العينة. تم إجراء هذا البحث في مخابر قسم مراقبة نوعية المياه - مديرية الموارد المائية باللاذقية، ومخابر كلية العلوم - جامعة تشرين، في أثناء 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) على إشارة الامتصاص الذري لعنصر الكاديوم وقم الامتصاصية اللانوعية.
- دراسة المنحنيات الحرارية للكاديوم وارتباطها بنوع الركازة المرافقة.
- إجراء مقارنة بين استخدام أنبوب الغرافيت المطلي (Coated-GF) وأنبوب الغرافيت ذي الصفيحة (PFT-GF) من حيث فصل القمم والتغلب على التشويش.
- إجراء مقارنة بين مصحح الديتريوم (Deuterium Corrector) ومصحح العكس الذاتي (Self-Reversal Corrector) SR من حيث المقدرة التصحيحية وتخفيض التشويش.

طريقة البحث ومواده:

- أ. جهاز الامتصاص الذري SHIMADZU موديل 6800AA مزود بالملحقات التالية:
 - تقانة التذرية الكهحرارية نموذج GFA-EX7، مع مبرد لحلقات التبريد نموذج EYELA CA-1111.
 - مصححان لأرضية الإشارة: مصحح الديتريوم ومصحح العكس الذاتي SR، وحاقدن آلي نموذج ASC-6100 ومصابيح (Hallow Cathode) نموذج (Self-Reversal) SR، و أنابيب غرافيت مطلية وأنابيب غرافيت مزودة بصفائح، وطول الموجة المستخدم 228.8nm وعرض الشق 1.0nm.
 - ب. تتمتع جميع المحاليل الكيميائية المستخدمة بدرجة تحليلية عالية النقاوة.

النتائج والمناقشة:

1. دراسة تأثير حمض الآزوت على إشارة الامتصاص الذري لعنصر الكاديوم:

تتضمن هذه الدراسة تأثير المنحنيات الحرارية (درجتي حرارة الترميد والتذير) بنوع الركازة (Matrix) المحيطة بعنصر الكاديوم، إضافة إلى تأثير التراكيز المختلفة لهذه الأوساط على إشارة الامتصاص الذري لعنصر الكاديوم ضمن شروط مختلفة، مثل استخدام أنبوب غرافيت من النوع المطلي، وأنبوب غرافيت ذي صفيحة، واستخدام مصحح الديتريوم، ومصحح العكس الذاتي SR.

1.1. دراسة المنحنيات الحرارية في وسط من حمض الآزوت (0.1M):

درست تغيرات الامتصاصية النوعية واللانوعية لـ 0.5 ppb Cd ، في وسط من 0.1M HNO_3 ، بغية تحديد درجتي حرارة الترميد والتذير المثلى من خلال تثبيت درجة حرارة التذير عند 1300°C وتغيير درجة حرارة الترميد ابتداءً من 150°C إلى 550°C عند استخدام أنابيب غرافيت من النوع المطلي، و تثبيت درجة حرارة التذير عند 1800°C وتغيير درجة حرارة الترميد بدءاً من 400°C وحتى 900°C عند استخدام أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة وفق البرنامج الحراري المبين بالجدول (1).

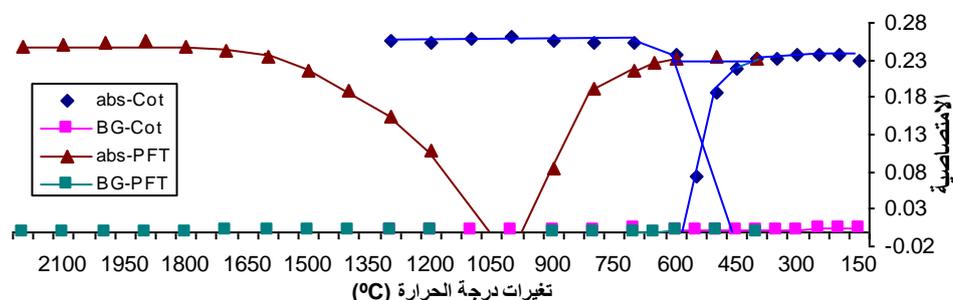
(الجدول1): البرنامج الحراري المستخدم عند دراسة درجتي حرارة الترميد والتذير لـ 0.5ppb Cd في الأوساط 0.1M HNO₃ و
0.1M HCl و 0.1M H₂SO₄ و 0.05M NaCl و 0.05M NaF باستخدام الأنبوب المطلي والأنبوب ذو صفيحة.

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	1800	1300
1.00	SET	2	2	2400, 2600*	2200

• درجة حرارة التنظيف في وسط 0.1M H₂SO₄.

بيّنت النتائج في الشكل (1) والمترتبة على استخدام الأنبوب المطلي ظهور ثباتية مقبولة في الامتصاصية النوعية حتى الـ 400°C، في حين بدت الامتصاصية اللانوعية (BG) شبه معدومة، ولحظ امتداد الثباتية حتى الـ 650°C عند استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة أي بزيادة قدرها 250°C عن حالة الأنبوب المطلي، وبالمقارنة ما بين المخططين البيانيين للامتصاصية بدلالة درجة الحرارة نلحظ الانحدار الشديد في الامتصاصية النوعية في حالة أنبوب الغرافيت المطلي، أصبح أقل حدة في حالة أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة، ويعود السبب في ذلك إلى التسخين السريع والمفاجيء للعينة في الحالة الأولى، مما يؤدي إلى فقد سريع للعنصر، وهو ما لم نلحظه في حالة أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة بسبب التسخين البطيء لكون الصفيحة تسخن من قبل الإشعاعات الواردة إليها من جدار الأنبوب، وبذلك تصبغ الخسارة في العنصر المدروس أقل حدة.

تمت دراسة درجة حرارة التذير باستخدام أنبوب الغرافيت المطلي بثبوت درجة حرارة الترميد على 250°C، ولحظ ظهور ثباتية مقبولة للامتصاصية النوعية بدءاً من 700°C، وانعدام تام للامتصاصية اللانوعية، كما جرى تثبيت درجة حرارة الترميد على 600°C عند دراسة درجة حرارة التذير باستخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة، فتميزت إشارة الامتصاصية النوعية بثباتية مقبولة بدءاً من الدرجة 1700°C، إلى جانب امتصاصية لا نوعية شبه معدومة، ولحظ هنا أيضاً الفرق في شدة الانحدار ما بين المخططين.



الشكل1: الدراسة الحرارية لـ 0.5ppbCd في وسط من 0.1M HNO₃ باستخدام أنبوب مطلي وأنبوب ذي صفيحة مع مصحح الديتريوم.
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)

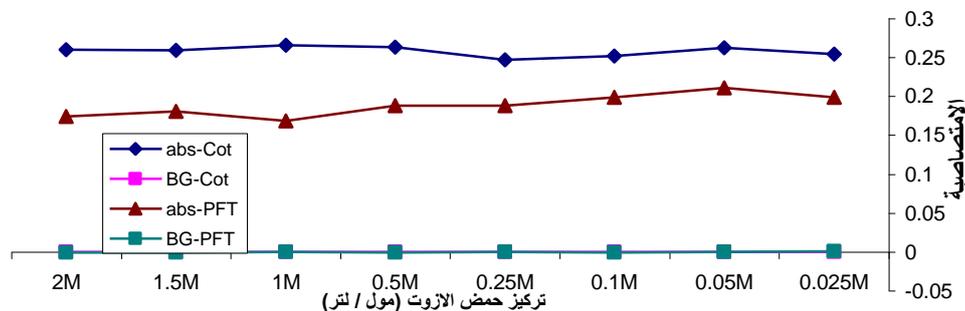
2.1. دراسة تأثير تراكيز حمض الازوت:

عمدنا من أجل دراسة تأثير تركيز حمض الازوت على إشارة الامتصاص الذري لعنصر الكاديوم بتركيز 0.5 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 الكاديوم، ومن أجل دراسته في تراكيز مختلفة من حمض الازوت وباستخدام الأنبوب المطلي وأنبوب الغرافيت ذي الصفيحة تم اعتماد البرنامج الحراري المبين بالجدول (2).

(الجدول 2): البرنامج الحراري المستخدم عند دراسة تأثير تراكيز HNO_3 و HCl و H_2SO_4 و $NaCl$ و NaF على إشارة الامتصاص الذري لـ 0.5ppb Cd باستخدام الأنبوب المطلي والأنبوب ذي الصفيحة.

Flow Rate (l/min)	Heat Mode	Time(sec)		Temp(°C)					Temp(°C)			
		PFT	Coated	PFT					Coated			
				HNO_3	HCl	H_2SO_4	$NaCl$	NaF	HNO_3 , HCl و $NaCl$	H_2SO_4	NaF	
0.10	RAMP	20	20	120	120	120	120	120	120	120	120	120
0.10	RAMP	15	10	600	550	750	600	700	250	350	500	500
0.00	SET	5	5	600	550	750	600	700	250	350	500	500
0.00	SET	3	3	1900	1700	1800	1800	1800	1300	1300	1200	1200
1.00	SET	2	2	2400	2400	2600	2400	2400	2200	2200	2400	2400

يبين الشكل (2) عدم وجود علاقة بين تركيز الحمض والامتصاصية النوعية عند استخدام أنبوب الغرافيت المطلي، ولحظ انعدام الامتصاصية اللانوعية ضمن مجمل التراكيز المدروسة. في حين رافق استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة انخفاضاً في قيمة الامتصاصية النوعية وانعدام الامتصاصية اللانوعية مع ازدياد تركيز الحمض، هذا يعني انخفاض الحساسية عند استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة.



الشكل 2: تأثير تركيز HNO_3 على إشارة الامتصاص الذري لـ Cd باستخدام أنبوب مطلي وأنبوب ذي صفيحة مع مصحح الديتريوم.

2. دراسة تأثير حمض كلور الماء على إشارة الامتصاص الذري لعنصر الكاديوم:

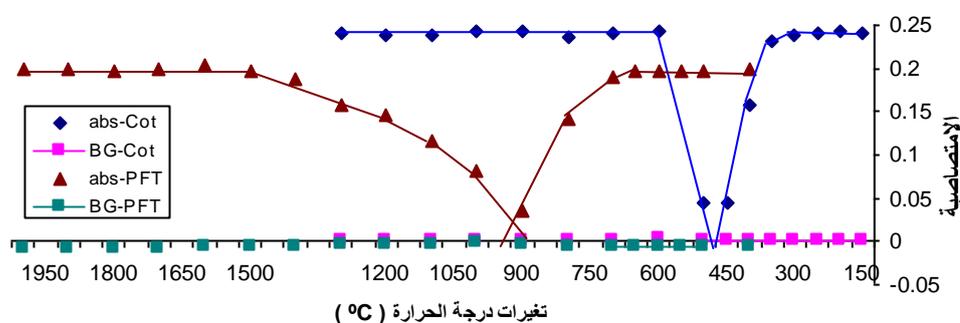
1.2. دراسة المنحنيات الحرارية في وسط من حمض كلور الماء (0.1M):

درست المنحنيات الحرارية لعنصر الكاديوم بتركيز 0.5 ppb، في وسط من حمض كلور الماء 0.1M، بنتيبت درجة حرارة التذير عند $1300^\circ C$ وتغيير درجة حرارة الترميد من $150^\circ C$ إلى $450^\circ C$ عند استخدام أنابيب غرافيت من النوع المطلي، في حين جرى عند استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة تثبيت درجة حرارة التذير عند $1800^\circ C$ وتغيير درجة حرارة الترميد من $400^\circ C$ وحتى $900^\circ C$ وفق البرنامج الحراري المبين بالجدول (1).

بينت الدراسة الحرارية وجود ثباتية نسبية في قيمة الامتصاصية النوعية حتى درجة حرارة الترميد $350^\circ C$ في حالة أنبوب الغرافيت المطلي، التي أمكن تحسينها باستخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة إذ امتد استقرار الثباتية حتى

650°C، وهي درجة الحرارة نفسها في حالة حمض الازوت، مما يدل على أن أنبوب غرافيت ذا صفيحة قادر على فصل شوارد الكلوريد ضمن هذا التركيز وطردها من غرفة الامتصاص دون حدوث فقد في نزر العنصر المدروس، وهي حالة صعبة التحقيق ضمن أنبوب الغرافيت المطلّي، وتجدر الإشارة إلى أن الفرق ما بين درجة حرارة الترميد المثالية في حالة الأنبوب المطلّي ومثلتها في حالة أنبوب غرافيت ذي صفيحة هو بحدود 300°C.

تمت دراسة درجة حرارة التذيرر بتثبيت درجة حرارة الترميد عند 250°C في حالة الأنبوب المطلّي، فلاحظ ثباتية الامتصاصية النوعية ابتداءً من 600°C وانعدام الامتصاصية اللانوعية (الشكل 3). وثبتت درجة حرارة الترميد في حالة أنبوب غرافيت ذي صفيحة عند 550°C، فتبين ظهور ثباتية نسبية في إشارة الامتصاصية النوعية ابتداءً من 1500°C مع انعدام إشارة الامتصاصية اللانوعية.



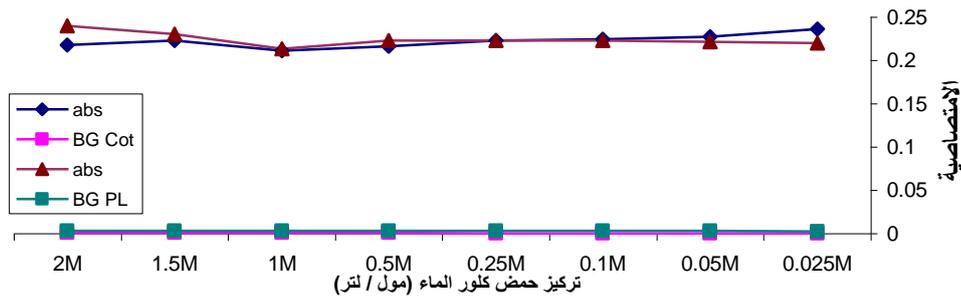
الشكل 3: الدراسة الحرارية لـ 0.5ppb Cd في وسط من 0.1M HCl باستخدام أنبوب مطلّي (♦) أنبوب ذي صفيحة (▲) مع مصحح الديتريوم.

2.2. دراسة تأثير تراكيز حمض كلور الماء:

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 على إشارة الامتصاص الذري لعنصر الكاديوم بتركيز 0.5ppb.

تمت دراسة المنحنيات الحرارية لعنصر الكاديوم، ومن أجل دراسته في تراكيز متعددة من حمض كلور الماء وباستخدام الأنبوب المطلّي وأنبوب الغرافيت ذي الصفيحة تم اعتماد البرنامج الحراري المبين بالجدول (2).

يبدو من الشكل (4) تشابه حالة تأثير تراكيز HCl على إشارة الامتصاصية النوعية لعنصر الكاديوم مع حالة تأثير تراكيز HNO₃، حيث لاحظ عند استخدام الأنبوب المطلّي غياب العلاقة ما بين تركيز الحمض والامتصاصية النوعية، أما الامتصاصية اللانوعية فشبه معدومة، وتبين عند استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة تحسن طفيف في قيمة الامتصاصية النوعية عند التراكيز العالية من الحمض (رفع الحساسية)، إلى جانب انعدام الامتصاصية اللانوعية.

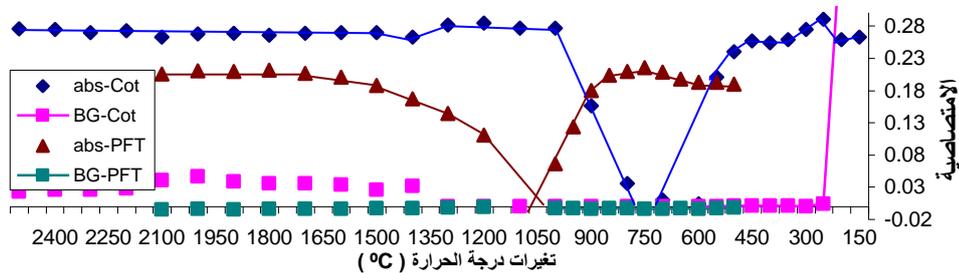


الشكل 4: تأثير تركيز HCl على إشارة الامتصاص الذري لـ Cd باستخدام أنبوب مطلي وأنبوب ذي صفيحة مع مصحح الديتريوم.

3. دراسة تأثير حمض الكبريت على إشارة الامتصاص الذري لعنصر الكاديوم:

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

درست المنحنيات الحرارية لعنصر الكاديوم بتركيز 0.5 ppb ضمن وسط من $0.1M H_2SO_4$ عند استخدام أنبوب غرافيت من النوع المطلي، وذلك بتثبيت درجة الحرارة التذير عند $1300^{\circ}C$ وتغيير درجة حرارة الترميد من $150^{\circ}C$ وحتى $550^{\circ}C$ ، في حين جرى عند استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة تثبيت درجة حرارة التذير عند $1800^{\circ}C$ وتغيير درجة حرارة الترميد من $500^{\circ}C$ وحتى $1000^{\circ}C$ وفق البرنامج الحراري المبين بالجدول (1). لحظ في حالة حمض الكبريت وعند استخدام أنبوب الغرافيت المطلي، ظهور تأثير واضح للركيزة حيث يبين الشكل (5) القيم العالية لخلفية الإشارة حتى الدرجة $250^{\circ}C$ مما يعني عدم كفاية درجات الحرارة المستخدمة لتأمين الفصل اللازم، في حين لحظ ثباتية الامتصاصية النوعية تقريباً حتى $450^{\circ}C$ ، أما في حالة أنبوب غرافيت ذي صفيحة فقد انعدمت خلفية الإشارة واستقرت إشارة الامتصاصية النوعية بشكل تقريبي حتى $850^{\circ}C$ أي بفارق $400^{\circ}C$ بين الحالتين. ويلاحظ أن درجات حرارة التذير المثلى لعنصر الكاديوم في وسط من حمض الكبريت وباستخدام الأنبوب المطلي محصورة ما بين $1300 - 1000^{\circ}C$ ، حيث تكون الامتصاصية النوعية أفضل ما يمكن، وفي الوقت نفسه تكون الامتصاصية اللانوعية شبه معدومة وهي تبدأ بالظهور من $1400^{\circ}C$ حتى $2500^{\circ}C$ (أعلى درجة حرارة مدروسة). وتظهر النتائج أنه يترتب على استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة، استقرار في إشارة الامتصاصية أفضل بكثير مما هو عليه في حالة الأنبوب المطلي، كما لحظ انعدام قيم خلفية الإشارة بالمقارنة مع حالة الأنبوب المطلي، وتجدر الإشارة إلى أن قيم الامتصاصية النوعية تأخذ بالثبات بدءاً من $1700^{\circ}C$.



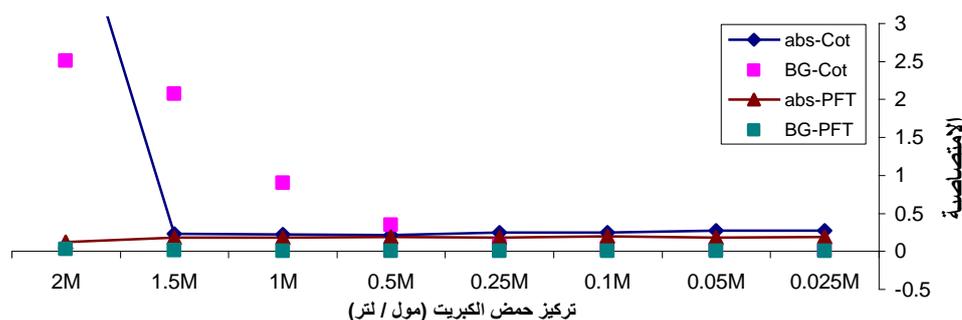
الشكل 5: الدراسة الحرارية لـ Cd في وسط من $0.1M H_2SO_4$ باستخدام أنبوب مطلي وأنبوب ذي صفيحة مع مصحح الديتريوم.

2.3. دراسة تأثير تراكيز حمض الكبريت:

تم تحضير سلسلة من التراكيز المختلفة لحمض الكبريت 0.025, 0.05, 0.10, 0.25, 0.50, 1.0, 1.5, 2.0M بقصد دراسة تأثير هذه السلسلة على إشارة الامتصاص الذري لعنصر الكاديوم 0.5ppb.

تم بناءً على الدراسة السابقة التي أجريت على المنحنيات الحرارية لعنصر الكاديوم في وسط من حمض الكبريت 0.1M، ومن أجل دراسة نزر هذا العنصر في تراكيز مختلفة من حمض الكبريت باستخدام الأنبوب المطلي وأنبوب الغرافيت ذي صفيحة تم اعتماد البرنامج الحراري المبين بالجدول (2).

يبين الشكل (6) حدوث تصحيح فعال لأرضية الإشارة حتى التركيز 1.5M من حمض الكبريت عند درجة حرارة التذير 1300°C وباستخدام الأنبوب المطلي مع مصحح الديتريوم، وتبدو أيضاً قيم الامتصاصية النوعية عند استخدام الأنبوب ذي الصفيحة مقبولة حتى التركيز 1.5M، لتأخذ بعدها بالانخفاض واضحاً عند التركيز 2M، أما قيم الامتصاصية اللانوعية فتبدو معدومة أو شبه معدومة على طول المجال المدروس، في حين بدت قيمها متزايدة ابتداءً من التركيز 0.5M وحتى التركيز 2M في حالة الأنبوب المطلي، ومرد ذلك لقدرة أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة على التخلص من الركازة في مرحلة الترميد.



الشكل 6: تأثير تركيز حمض الكبريت على إشارة الامتصاص الذري لعنصر الكاديوم باستخدام أنبوب مطلي وأنبوب ذي صفيحة ▲ مع مصحح الديتريوم.

يبين الجدول (3) الامتصاصية النوعية واللانوعية والانحراف النسبي المئوي لقراءتين متتاليتين، عند دراسة إشارة الامتصاص الذري لـ Cd 0.5ppb ضمن تراكيز متعددة من حمض الازوت وحمض كلور الماء وحمض الكبريت، باستخدام أنبوبي الغرافيت المطلي وذي الصفيحة مع مصحح الديتريوم، حيث يلحظ انعدام الامتصاصية اللانوعية بأوساط HNO_3 و HCl بتراكيز تصل حتى 2 مول/لتر، في حين تظهر بوسط H_2SO_4 عند استخدام الأنبوب المطلي، لتأخذ قيمة عالية جداً عند التركيز 2M مما يجعل التشويش شديد، ثم تأخذ الامتصاصية النوعية قيمة عالية جداً لعدم قدرة المصحح على إجراء التصحيح.

الجدول (3) الامتصاصية النوعية واللانوعية والانحراف المعياري النسبي المنوي للكاديوم ضمن تراكيز متعددة من HNO_3 و HCl و H_2SO_4 باستخدام أنبوبي الغرافيت المطلي وذي الصفيحة مع مصحح الديتريوم.

الحمض التركيز (مول/لتر)	HNO_3		HCl		H_2SO_4		
	Coated	PFT	Coated	PFT	Coated	PFT	
0.025	Specific	0.254	0.199	0.236	0.220	0.271	0.188
	nonspec	0.001	0.000	0.002	0.001	0.008	0.000
	RSD%	1.03	0.23	1.51	0.86	0.16	0.05
0.25	Specific	0.247	0.188	0.223	0.223	0.242	0.175
	nonspec	0.000	0.001	0.003	0.003	0.067	0.000
	RSD%	1.51	0.92	2.08	1.62	1.06	2.01
0.5	Specific	0.263	0.188	0.216	0.222	0.213	0.189
	nonspec	0.001	0.000	0.003	0.003	0.345	0.000
	RSD%	2.15	2.14	0.16	0.02	1.63	0.22
1	Specific	0.266	0.169	0.211	0.213	0.220	0.182
	nonspec	0.000	0.000	0.003	0.002	0.862	0.001
	RSD%	0.38	1.08	1.89	0.36	1.62	1.32
1.5	Specific	0.259	0.180	0.223	0.230	0.226	0.179
	nonspec	0.000	0.001	0.002	0.003	2.073	0.008
	RSD%	1.96	2.01	0.35	0.08	3.2	1.36
2	Specific	0.26	0.174	0.218	0.240	* 4.125	0.122
	nonspec	0.000	0.001	0.003	0.002	2.509	0.025
	RSD%	0.08	1.31	0.54	0.25	3.51	2.01

* قيمة شاذة بسبب التشويش الشديد وعدم قدرة المصحح على إجراء التصحيح اللازم.

4. دراسة تأثير ملح كلوريد الصوديوم على إشارة الامتصاص الذري لعنصر الكاديوم:

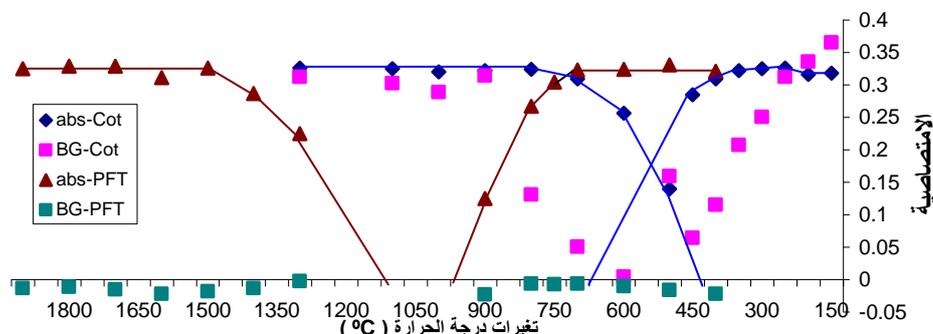
1.4. دراسة المنحنيات الحرارية في وسط من $0.05M NaCl$:

درست المنحنيات الحرارية لـ $0.5 ppb Cd$ ضمن وسط $0.05M NaCl$ باستخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم من جهة، وباستخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة ومصحح الديتريوم من جهة ثانية. تم تثبيت درجة حرارة التذير عند $1300^\circ C$ وتغيير درجة حرارة الترميد من $150^\circ C$ وحتى $500^\circ C$ وذلك عند استخدام أنبوب غرافيت من النوع المطلي، وتثبيت درجة حرارة التذير عند $1800^\circ C$ وتغيير درجة حرارة الترميد من $400^\circ C$ وحتى $900^\circ C$ عند استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة وفق البرنامج الحراري المبين بالجدول (1).

يبين الشكل (7) الثباتية الجيدة في الامتصاصية النوعية حتى $350^\circ C$ عند استخدام أنبوب الغرافيت المطلي، في حين سجلت الامتصاصية اللانوعية قيماً كبيرة في درجات حرارة الترميد المنخفضة (بسبب تراكب إشارتي الامتصاصية النوعية واللانوعية) لكون درجات الحرارة المستخدمة غير كافية لإجراء الفصل اللازم، إلا أن قيمها تأخذ بالانخفاض التدريجي مع ارتفاع درجة حرارة الترميد التي بدأت تلعب دورها في عملية الفصل ما بين الركازة ونزر عنصر الكاديوم، كما تمت دراسة درجة حرارة التذير بتثبيت درجة حرارة الترميد عند $250^\circ C$ في حالة الأنبوب المطلي، وقد لوحظ ثباتية الامتصاصية النوعية ابتداءً من الدرجة $800^\circ C$ وارتفاع قيم الامتصاصية اللانوعية مع ارتفاع درجة حرارة التذير حتى $900^\circ C$ لتأخذ قيماً متقاربة بعد هذه الدرجة.

لوحظ من دراسة درجة حرارة الترميد باستخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة عند درجة حرارة تذير $1800^\circ C$ أن الامتصاصية النوعية تأخذ قيماً متقاربة حتى درجة الحرارة $700^\circ C$ ، والامتصاصية اللانوعية شبه معدومة عند كل درجات الحرارة المدروسة، ويعود الفضل في الفصل الجيد ما بين قمتي الامتصاصية النوعية واللانوعية إلى استخدام

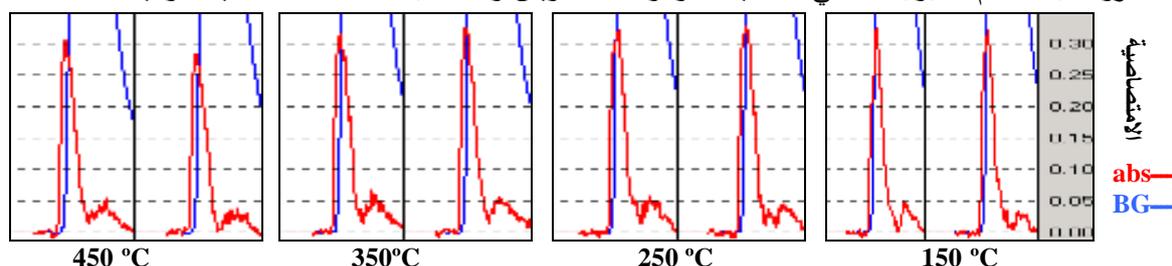
أنبوب غرافيت ذي صفيحة، وتبين عند دراسة درجة حرارة التذير بثبوت درجة حرارة الترميد عند 600°C ، ظهور ثباتية نسبية لإشارة الامتصاصية النوعية ابتداءً من 1500°C مع انعدام الامتصاصية اللانوعية.



الشكل 7: الدراسة الحرارية لعنصر الكاديوم بتركيز 0.5ppb في وسط من 0.05M NaCl باستخدام أنبوب مطلي وأنبوب ذو صفيحة مع مصحح الديتريوم.

1.1.4. استخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم:

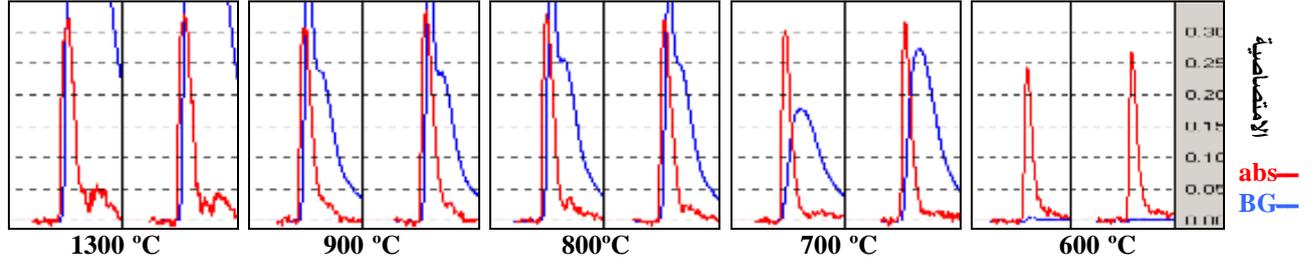
يظهر الشكل (8) التراكب الحاصل ما بين قيم الامتصاصية النوعية واللانوعية عند درجات حرارة الترميد المدروسة باستخدام الأنبوب المطلي، كما يلحظ وجود قمة تشويش واضحة بعد قمة الامتصاصية النوعية.



الشكل 8: قيم الامتصاصية النوعية عند تغيير درجة حرارة الترميد مع ثبات درجة حرارة التذير عند 1300°C

تبين لنا من دراسة قيم الامتصاصية النوعية واللانوعية (الشكل 9) ما يلي:

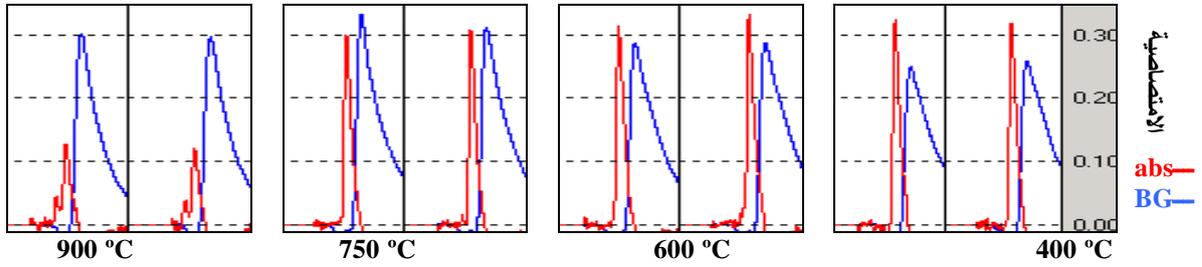
1. ازدياد قيم الامتصاصية النوعية مع ارتفاع درجة حرارة التذير حتى 800°C ، مما يشير إلى أن التذير غير مكتمل لعنصر الكاديوم قبل هذه الدرجة من الحرارة، يبدو أيضاً أن قيم الامتصاصية اللانوعية منخفضة عند درجتي حرارة التذير $600, 700^{\circ}\text{C}$ أي الطاقة الحرارية غير كافية لتطير كامل الركازة.
2. تقارب قيم الامتصاصية النوعية ضمن المجال الحراري $800-1300^{\circ}\text{C}$ ، أي أن هذا المجال من درجات الحرارة يكون كافياً لتذير الكاديوم.
3. ظهور قمة الامتصاصية النوعية قبل قمة الامتصاصية اللانوعية، مما يدل على أن الركازة ذات ثبات حراري أكبر من عنصر الكاديوم.
4. ظهور قمة تشويش مع ارتفاع درجة الحرارة بعد قمة الامتصاصية النوعية ناتجة عن التطاير الشديد للركازة في مرحلة التذير.



الشكل 9: قمم الامتصاصية النوعية عند تغيير درجة حرارة التذير مع ثبات درجة حرارة الترميد عند 250°C

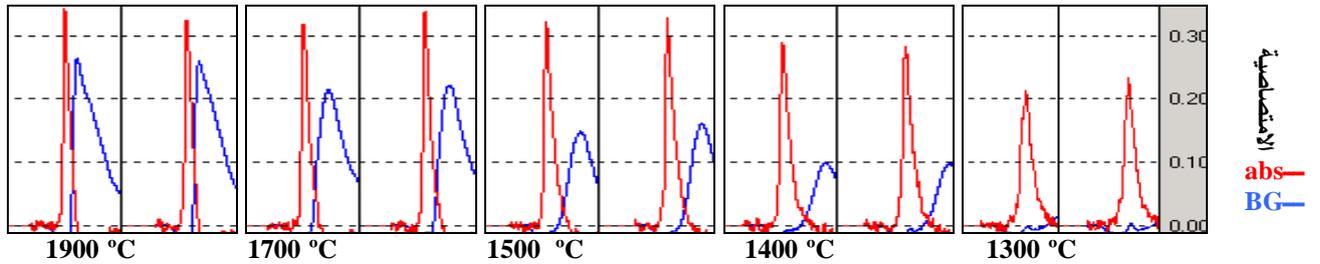
2.1.4. استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة ومصحح الديتريوم:

يبين الشكل (10) الفصل الجيد الحاصل ما بين قمم الامتصاصية النوعية واللا نوعية عند استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة، وهذا ما يفسر انخفاض قيم إشارة الامتصاصية اللا نوعية في الشكل (7)، كما يلحظ انعدام قمة التشويش التي ظهرت بعد قمة الامتصاصية النوعية عند استخدام الأنبوب المطلي، وذلك بسبب انخفاض قمم الامتصاصية اللا نوعية عند استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة.



الشكل 10: قمم الامتصاصية النوعية واللا نوعية عند تغيير درجة حرارة الترميد مع ثبات درجة حرارة التذير عند 1800°C

يبدو من الشكل (11) أن تذير عنصر الكاديوم غير مكتمل حتى 1500°C، بينما يبدأ تطاير الركازة عند 1400°C ليأخذ قيماً متزايدة مع ارتفاع درجة حرارة التذير مع بقاء الفصل ما بين قمم الامتصاصية النوعية واللا نوعية متاحاً على طول المجال الحراري المدروس، كما لم يلحظ أي تشويش في نهاية قمة الامتصاصية النوعية، على عكس أنبوب الغرافيت المطلي، ويعزى السبب إلى انخفاض قمة الركازة المتشكلة في مرحلة التذير عند استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة، حيث لا يتم التذير عن طريق التسخين الآني كما هو الحال في الأنبوب المطلي، بل يتم بشكل تدريجي مما يساهم في عملية الفصل ما بين القمم من جهة و يساهم في خفض التطاير السريع للركازة في مرحلة التذير من جهة أخرى.



الشكل 11: قمم الامتصاصية النوعية واللا نوعية عند تغيير درجة حرارة التذير مع ثبات درجة حرارة الترميد عند 600°C

2.4. دراسة تأثير سلسلة من تراكيز NaCl:

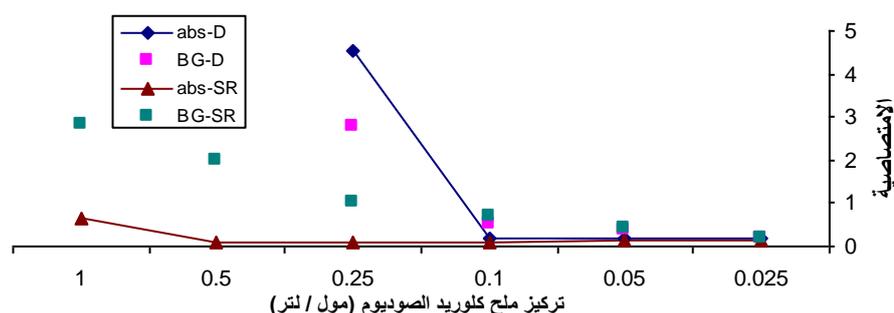
تمت دراسة تأثير تراكيز مختلفة من ملح كلوريد الصوديوم على إشارة الامتصاص الذري لنزر عنصر الكاديوم، وجرى لهذه الغاية تحضير سلسلة محاليل تحتوي على عنصر الكاديوم بتركيز 0.5ppb وعلى ملح كلوريد الصوديوم بتراكيز متعددة 2M, 1.5, 1.0, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05, 0.025. حمضت المحاليل بحمض الازوت 1% بصورة مشابهة للحالة التي تحمض بها العينات المحللة بفرن الغرافيت، واستكملت الدراسة باستخدام الأنبوب المطلي والأنبوب ذي الصفيحة مع مصححي الديتريوم و الـ SR.

1.2.4. استخدام أنبوب الغرافيت المطلي ومصححي الديتريوم والـ SR:

تم وفقاً للمنحنيات الحرارية المدروسة لعنصر الكاديوم في وسط من NaCl دراسة تأثير ملح كلوريد الصوديوم على إشارة الامتصاص الذري لهذا العنصر باستخدام الأنبوب المطلي وفق البرنامج الحراري المبين بالجدول (2).

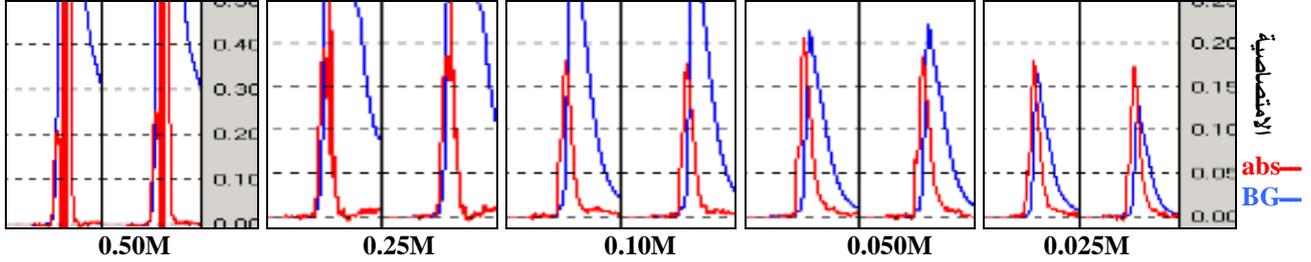
تبين عند استخدام الأنبوب المطلي ومصححي الديتريوم، أن الامتصاصية النوعية مقبولة حتى التركيز 0.1M من NaCl (الشكل 12)، حيث يقوم مصححي الديتريوم بطرح الامتصاصية اللانوعية من الامتصاصية الكلية بنجاح، في حين يصبح مصححي الديتريوم غير قادر على إجراء التصحيح بعد هذا التركيز لكونه يعطي قيمة عالية جداً للامتصاصية النوعية، كما يلحظ أن قيم الامتصاصية النوعية تتناقص (انخفاض الحساسية) مع ازدياد تركيز ملح NaCl (0.1928abs عند التركيز 0.025M، 0.1732abs عند التركيز 0.1M)، وتجدر الإشارة إلى ظهور قيم واضحة للامتصاصية اللانوعية عند كافة التراكيز، ويعزى ذلك إلى التداخل الحاصل ما بين قمتي الامتصاص النوعي و اللانوعي، كما يلحظ ازدياد قيم الامتصاصية اللانوعية مع ارتفاع تركيز ملح NaCl.

يلحظ في حالة استخدام الأنبوب المطلي ومصححي الـ SR أن التصحيح بدأ فعلاً حتى تركيز 0.5M من ملح كلوريد الصوديوم، يلحظ أيضاً تناقص الامتصاصية النوعية (انخفاض الحساسية) مع ازدياد تركيز ملح كلور الصوديوم (0.129abs عند التركيز 0.025M NaCl و 0.092abs عند التركيز 0.5M NaCl)، وتعزى هذه النتيجة إلى ازدياد التطاير المبكر لنزر عنصر الكاديوم مع ازدياد تركيز NaCl، كما يبدو تزايد في قيم الامتصاصية اللانوعية مع ازدياد تركيز ملح NaCl، ولكن مساوئ مصححي الـ SR تكمن في تخفيضه لحساسية التحليل.



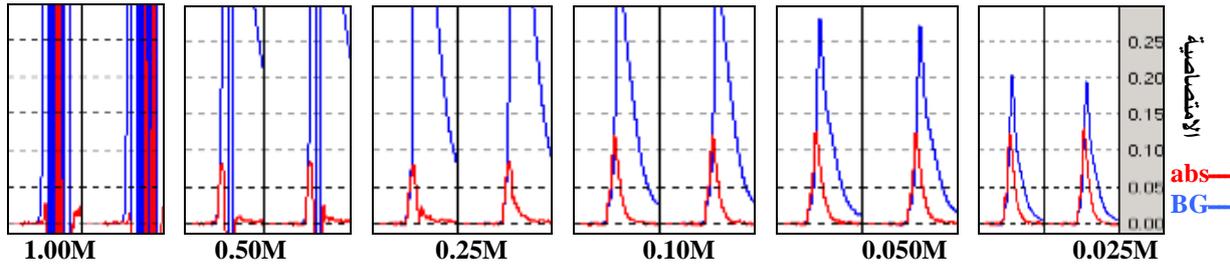
الشكل 12: تأثير تركيز NaCl على إشارة الامتصاص الذري لـ Cd باستخدام أنبوب مطلي ومصححي الديتريوم و مصححي الـ SR
 ▲ abs-D (الامتصاصية النوعية باستخدام مصححي الديتريوم) BG-D (الامتصاصية اللانوعية باستخدام مصححي الديتريوم)
 ◆ abs-SR (الامتصاصية النوعية باستخدام مصححي الـ SR) BG-SR (الامتصاصية اللانوعية باستخدام مصححي الـ SR)

يظهر الشكل (13) ارتفاع قمم الامتصاصية اللا نوعية مع ازدياد تركيز ملح كلوريد الصوديوم، مع بقاء فعالية مصحح الديتريوم حتى التركيز 0.1M NaCl، لتصبح قمة الامتصاصية اللا نوعية بعد هذا التركيز كبيرة ومتداخلة مع قمة الامتصاصية النوعية لدرجة لا يمكن لمصحح الديتريوم أن يقوم بعملية التصحيح.



الشكل 13: قمة الامتصاص النوعي واللا نوعي عند تحديد الكاديوم في وسط من ملح كلوريد الصوديوم بتركيز 0.025 - 2M و 1% HNO₃ ومصحح الديتريوم

يلحظ من الشكل (14) ارتفاع قمم الامتصاصية اللا نوعية مع زيادة تركيز ملح كلوريد الصوديوم وتداخلها مع قمم الامتصاصية النوعية، إلا أن مصحح الـSR يبقى قادراً على إجراء التصحيح حتى التركيز 0.50M NaCl. وتصبح التداخلات الطيفية بعد التركيز 0.50M NaCl والنتيجة عن تطاير متأخر للركيزة في مرحلة التندير شديدة لدرجة يعجز مصحح الـSR عن تصحيحها.



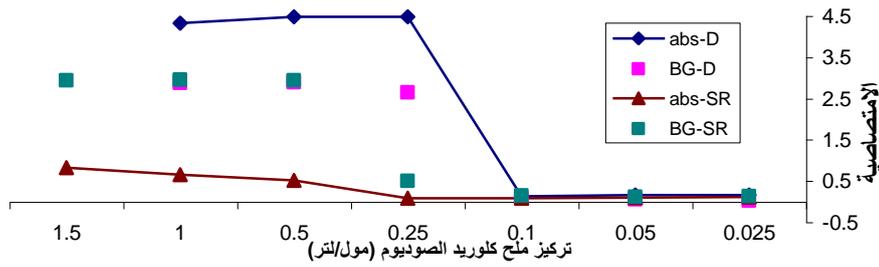
الشكل 14: قمة الامتصاص النوعي واللا نوعي عند تحديد Cd في وسط من NaCl بتركيز 0.025 - 1.0M و 1% HNO₃ ومصحح الـSR

2.2.4. استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة ومصحح الديتريوم والـSR:

تم وفقاً للمنحنيات الحرارية المدروسة لـ Cd في وسط من NaCl دراسة تأثير تراكيز ملح كلوريد الصوديوم على إشارة الامتصاص الذري لهذا العنصر باستخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة وفق البرنامج الحراري المبين بالجدول (2).

تشابهت النتائج المترتبة عن استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة ومصحح الديتريوم مع مثيلاتها عند استخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم، حيث بدأ التصحيح فعالاً حتى تركيز 0.1M من ملح كلوريد الصوديوم وغير فعال بعد هذا التركيز (الشكل 15).

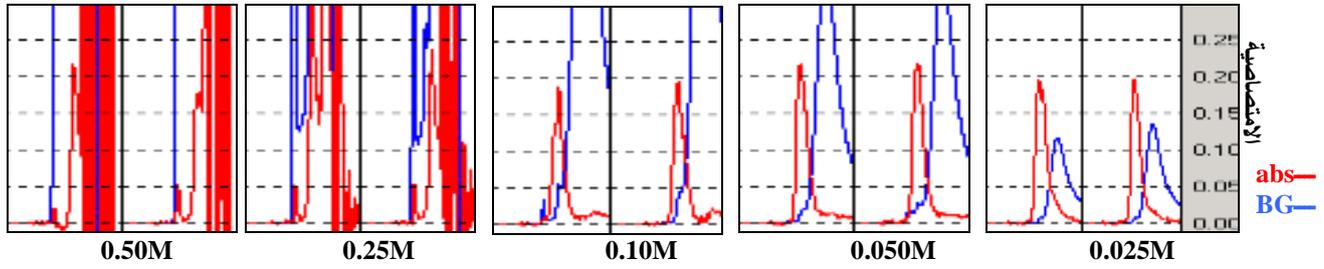
تبين عند استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة ومصحح الـSR حدوث اتساع طيفي في قمتي الامتصاصية النوعية واللا نوعية، وهذا يؤثر سلباً في عملية التصحيح، ففي حين أثبت التصحيح جدواه حتى التركيز 0.5M في حالة الأنبوب المطلي ومصحح الـSR نجد أن فعالية التصحيح لم تتجاوز التركيز 0.25M في حالة أنبوب غرافيت ذي صفيحة ومصحح الـSR، أيضاً تظهر مساوئ مصحح الـSR في تخفيض الحساسية بنسبة 50% تقريباً.



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

ومصحح الديتريوم ◆ ومصحح الـ SR ▲

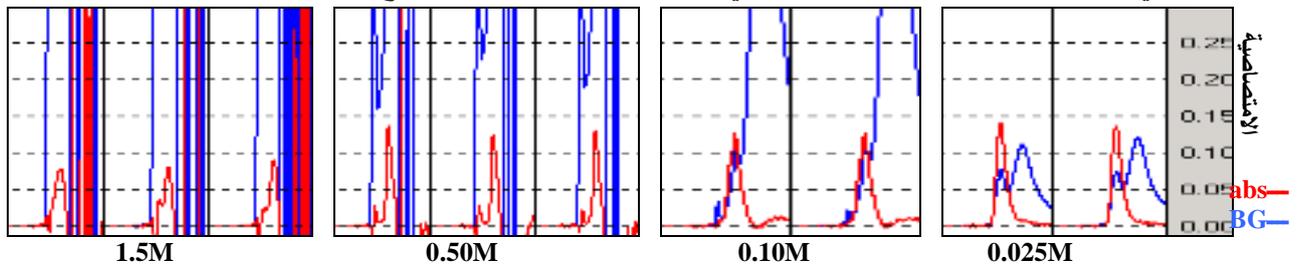
يبدو من الشكل (16) أن استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة ومصحح الديتريوم يجعل عملية الفصل أكثر وضوحاً ما بين قمتي الامتصاصية النوعية واللا نوعية، ولكن يلحظ ظهور تشويش بعد قمة الامتصاصية النوعية عند التركيز 0.1M من ملح كلوريد الصوديوم، ويزداد التشويش مع زيادة تركيز الملح ليصل عند التركيز 0.25M حداً لا يستطيع عنده مصحح الديتريوم القيام بعملية التصحيح.



الشكل 16: قمة الامتصاص النوعي واللا نوعي عند تحديد الكاديوم في وسط من ملح كلوريد الصوديوم بتركيز 0.025-1.5M

و 1%HNO₃ ومصحح الديتريوم

يلحظ عند استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة ومصحح الـ SR حدوث فصل ما بين قمم الامتصاصية النوعية واللا نوعية عند التراكيز المنخفضة من ملح كلوريد الصوديوم (حتى التركيز 0.1M)، ويصبح التداخل كبيراً ضمن مجال التراكيز 0.25-0.5M حيث تبدو قمة الامتصاصية النوعية واقعة ضمن قمة الامتصاصية اللانوعية، إلا أن مصحح SR يبقى فعالاً حتى التركيز 0.5M NaCl. وبظهر أيضاً التشويش بعد قمة الامتصاصية النوعية ابتداءً من التركيز 0.1M، ويزداد مع ازدياد تركيز ملح كلوريد الصوديوم. ويبين الشكل (17) أن مصحح SR غير قادر على إجراء التصحيح بعد التركيز 0.5M، حيث يزداد التشويش الحاصل بعد قمة الامتصاصية النوعية والنتيجة عن الفصل السيئ في مرحلة الترميد، وتطابق دقائق NaCl في مرحلة التذير يفوق قدرة المصحح.



الشكل 17: قمة الامتصاص النوعي واللا نوعي عند تحديد الكاديوم بوسط من ملح كلوريد الصوديوم بتركيز 0.025 - 1.5M و

1%HNO₃ ومصحح الـ SR.

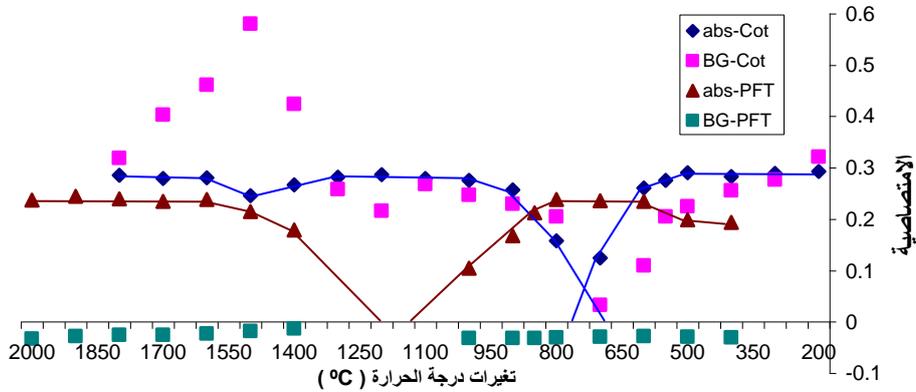
5. دراسة تأثير ملح فلوريد الصوديوم على إشارة الامتصاص الذري لعنصر الكاديوم:

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

درست المنحنيات الحرارية لـ 0.5ppb Cd ضمن وسط من 0.05M NaF باستخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم من جهة، وباستخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة ومصحح الديتريوم من جهة ثانية. تم تثبيت درجة حرارة التذير عند 1300°C وتغيير درجة حرارة الترميد من 200°C وحتى 700°C وذلك عند استخدام أنبوب غرافيت مطلي، وتثبيت درجة حرارة التذير عند 1800°C وتغيير درجة حرارة الترميد من 400°C وحتى 1000°C عند استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة، وفق البرنامج الحراري المبين بالجدول (1).

يظهر الشكل (18) الثباتية الجيدة في الامتصاصية النوعية حتى 500°C عند استخدام أنبوب الغرافيت المطلي، في حين سجلت الامتصاصية اللانوعية قيماً كبيرة (بسبب تراكب إشارتي الامتصاص النوعي واللانوعي)، أخذت تتخفف قليلاً مع ارتفاع درجة حرارة الترميد. وتمت دراسة درجة حرارة التذير بتثبيت درجة حرارة الترميد عند 500°C في حالة الأنبوب المطلي، فلاحظ ثباتية الامتصاصية النوعية ابتداءً من 1000°C، وارتفاع قيم الامتصاصية اللانوعية على طول المجال الحراري المدروس (800-1800°C)، حيث بدت قيمها متقاربة نسبياً حتى 1300°C لتأخذ بعدها بالتزايد حتى 1500°C ثم تعود لتتناقص تناقصاً خطياً بعد هذه الدرجة من الحرارة.

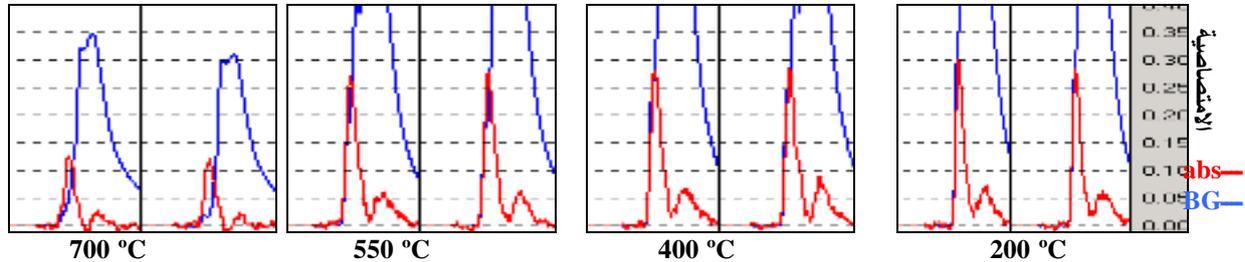
توضح الدراسة المتبعة في تحديد درجة حرارة الترميد المثلى عند استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة بعد تثبيت درجة حرارة التذير عند 1800°C، أن الامتصاصية النوعية تأخذ قيماً متقاربة حتى الدرجة 800°C، في حين تبدو الامتصاصية اللانوعية شبه معدومة عند كل درجات الحرارة المستخدمة، ويفسر ذلك الكفاءة الجيدة لأنبوب الغرافيت ذي الصفيحة في تحقيق الفصل الجيد ما بين الركازة المحيطة بنزر العنصر المدروس والعنصر المدروس نفسه. ولوحظ عند دراسة درجة حرارة التذير بتثبيت درجة حرارة الترميد عند 700°C ظهور ثباتية نسبية لإشارة الامتصاص النوعي ابتداءً من الدرجة 1600°C مع انعدام ظهور إشارة الامتصاص اللانوعي وهذا يؤكد الفصل الجيد ما بين الركازة ونزر العنصر المدروس.



الشكل 18: الدراسة الحرارية لعنصر الكاديوم بتركيز 0.5ppb في وسط من 0.05M NaF باستخدام أنبوب مطلي وأنبوب ذي صفيحة مع مصحح الديتريوم.

1.1.5. استخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم:

يظهر الشكل (19) التراكب الحاصل بين قمتي الامتصاصية النوعية و اللا نوعية عند استخدام الأنبوب المطلي، ويبدو بوضوح التشويش الحاصل بعد قمة الامتصاصية النوعية عند كل درجات الحرارة المستخدمة، كما يلحظ انخفاض في قمم الامتصاصية اللا نوعية مع ارتفاع درجة حرارة الترميد.

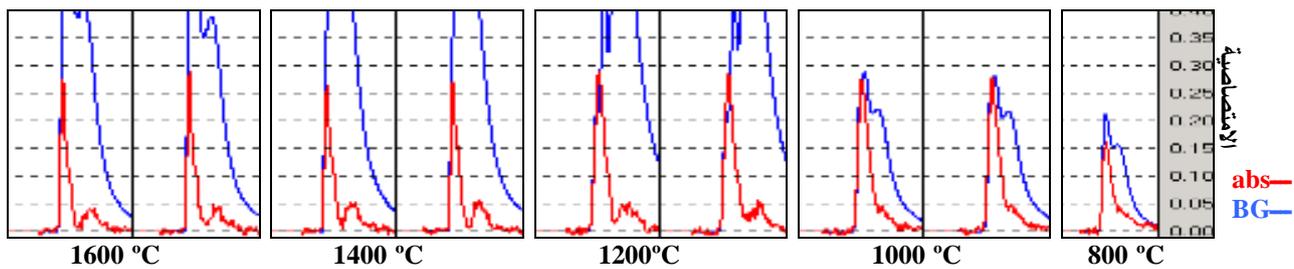


الشكل 19: قمم الامتصاص النوعي واللا نوعي عند تغيير درجة حرارة الترميد مع ثبات درجة حرارة التذير عند 1300°C

باستخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم

يبين الشكل (20) التذرية غير الكاملة في درجات حرارة التذير المنخفضة، وبالتالي فإن قمم الامتصاصية النوعية تزداد مع ارتفاع درجة حرارة التذير حتى 1000°C لتأخذ بعد هذه الدرجة من الحرارة قيمةً متقاربة، كما يبدو أن تطاير الركازة المتبقية من طور الترميد غير كامل في درجات الحرارة المنخفضة.

يمكن الاستفادة من التطاير الجزئي للركازة في مرحلة التذير للحد من التداخلات التي تنجم عن تطايرها، فعند اختيار درجة حرارة تذير منخفضة كافية لتذير العنصر المدروس وغير كافية لتطاير الركازة تطايراً كاملاً (مثلاً درجة حرارة تذير 1000°C)، نكون بذلك حققنا فائدتين: الأولى تطاير كمية صغيرة من الركازة في مرحلة التذير مما يحد من التداخل الناتج عن تطايرها، في حين يطرد القسم الأكبر من الركازة في مرحلة التنظيف، وهذا ما يجعل التشويش الحاصل بعد قمة الامتصاصية النوعية شبه معدوم، والثانية الحفاظ على أنبوب الغرافيت فترة زمنية أطول بسبب استخدام درجة حرارة منخفضة لطور التذير.



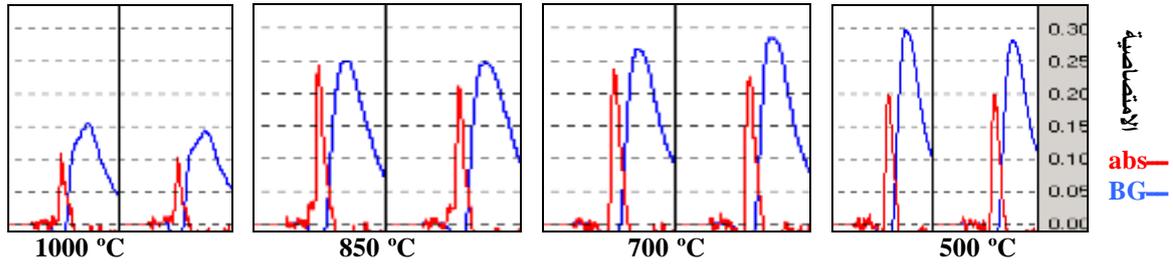
الشكل 20: قمم الامتصاص النوعي واللا نوعي عند تغيير درجة حرارة التذير مع ثبات درجة حرارة الترميد عند 500°C

باستخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم

2.1.5. استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة ومصحح الديتريوم:

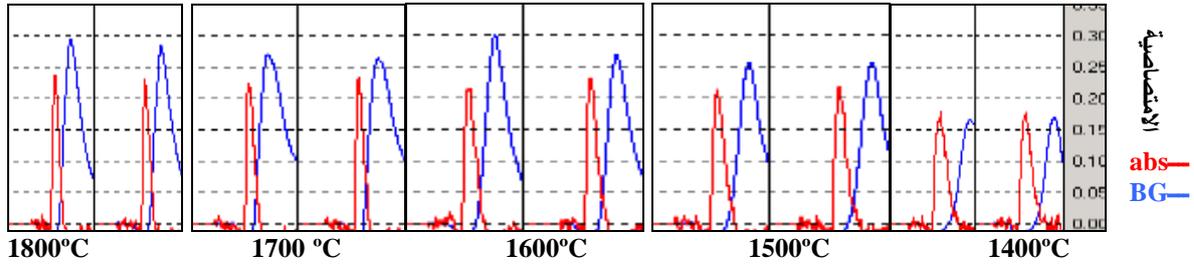
يظهر الشكل (21) الفصل الجيد ما بين قمم الامتصاصية النوعية و قمم الامتصاصية اللا نوعية عند استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة وذلك لكل درجات الحرارة المستخدمة، ويلحظ انخفاض قمة الامتصاصية اللا نوعية مع

ارتفاع درجة الترميد حتى الدرجة 700°C ، لتأخذ بعد ذلك قيمةً متقاربة، كما أن التشويش الذي ظهر بعد قمة الامتصاصية النوعية عند استخدام الأنبوب المطلي لم يظهر في هذه الحالة.



الشكل 21: قمم الامتصاص النوعي واللانوعي عند تغيير درجة حرارة الترميد مع ثبات درجة حرارة التذرية عند 1800°C باستخدام أنبوب ذي صفيحة ومصحح الديتريوم

يظهر الشكل (22) الفصل الواضح بين قمم الامتصاصية النوعية وقيم الامتصاصية اللا نوعية بنسبتي درجة حرارة الترميد على 700°C واستخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة، كما أن قيم الامتصاصية اللا نوعية أخفض بكثير مما هي عليه في حالة الأنبوب المطلي مما يجعل التشويش بعد قمة الامتصاصية النوعية شبه معدوم.



الشكل 22: قمم الامتصاص النوعي واللانوعي عند تغيير درجة حرارة التذرية مع ثبات درجة حرارة الترميد عند 700°C باستخدام أنبوب ذي صفيحة ومصحح الديتريوم

2.5. دراسة تأثير سلسلة من تراكيز NaF :

تمت دراسة تأثير تراكيز ملح فلوريد الصوديوم على إشارة الامتصاص الذري لنزر عنصر الكاديوم، وجرى لهذه الغاية تحضير سلسلة محاليل تتضمن عنصر الكاديوم بتركيز 0.5ppb وتراكيز مختلفة لملاح فلوريد الصوديوم 0.025 , 0.05 , 0.1 , 0.25 , 0.5M لكون قابلية الذوبان القصوى لملاح فلوريد الصوديوم في الماء تبلغ 41.3g/l في الدرجة 25°C ، ووزنه المولي 41.988g ، وقد حمضت هذه العينات بحمض الازوت 1% بصوره مشابهة لتحضير العينات المحللة بفرن الغرافيت، واستكملت الدراسة باستخدام الأنبوب المطلي مع مصحح الديتريوم والـ SR، وباستخدام أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة مع مصحح الديتريوم والـ SR.

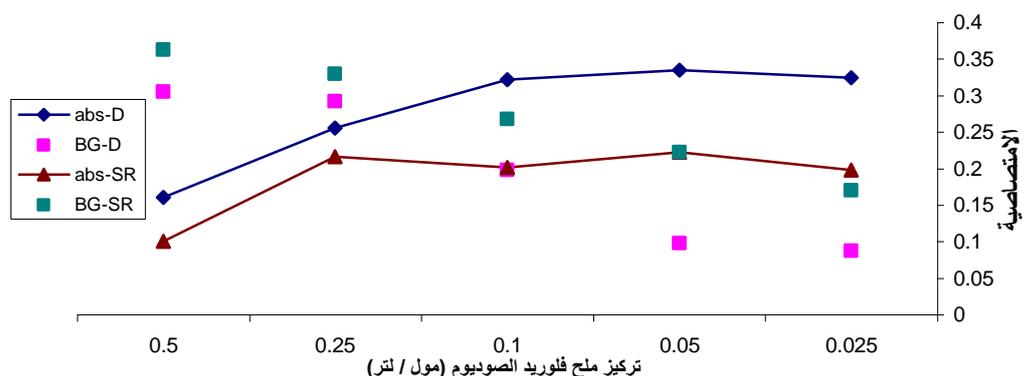
1.2.5. استخدام أنبوب الغرافيت المطلي ومصحح الديتريوم والـ SR:

تم وفقاً للمنحنيات الحرارية المدروسة لعنصر الكاديوم في وسط من NaF دراسة تأثير هذا الملح على إشارة الامتصاص الذري لعنصر الكاديوم وباستخدام الأنبوب المطلي وفق البرنامج الحراري المبين بالجدول (2).

يظهر الشكل (23) أن قيم الامتصاصية النوعية مقبولة حتى التركيز 0.1M NaF عند استخدام مصحح الديتريوم، لتأخذ بعد ذلك بالانخفاض ملحوظاً مع ارتفاع قيم الامتصاصية اللانوعية، مما يدل على وجود تطاير مبكر لعنصر الكاديوم في وسط من NaCl بدءاً من التركيز 0.1M . وتأخذ الامتصاصية اللا نوعية قيمةً

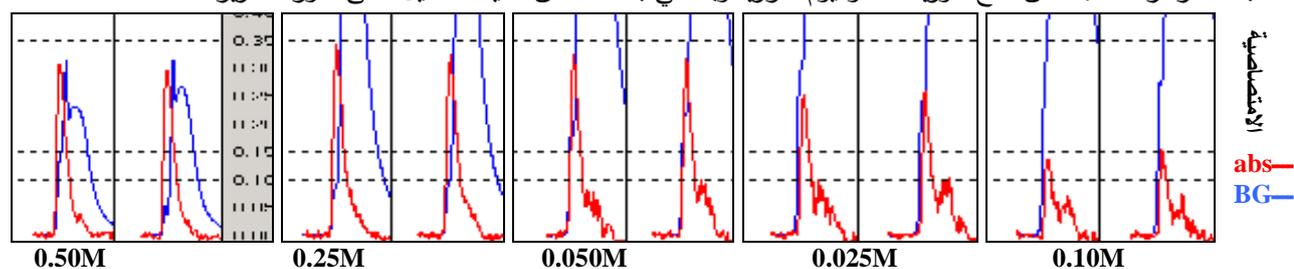
متزايدة مع ارتفاع تركيز ملح فلوريد الصوديوم، مما يشير بوضوح إلى تراكم قمتي الامتصاصية النوعية واللا نوعية.

يحافظ استخدام مصحح الـ SR على إشارة مقبولة للامتصاصية النوعية حتى التركيز $0.25M$ NaF (حتى التركيز $0.1M$ بحالة مصحح الديتريوم) لتأخذ بعدها بالتناقص، إلا أن استخدام مصحح الـ SR يخفض حساسية التحليل بنسبة 50% عن حالة استخدام مصحح الديتريوم، أما إشارة الامتصاصية اللانوعية فتأخذ قيمة مرتفعة نسبياً عند كافة التركيزات، ويلحظ ازدياد قيمها مع ازدياد تركيز NaF ويعود السبب في ذلك إلى تراكم إشارتي الامتصاصية النوعية واللا نوعية عند كافة التركيزات، وعدم قدرة درجة حرارة الترميد المستخدمة على تحقيق الفصل الجيد ما بين الركازة ونزر عنصر الكاديوم عند مثل هذه التركيزات لملاح فلوريد الصوديوم.



الشكل 23: تأثير تركيز NaF على إشارة الامتصاص الذري لـ Cd باستخدام أنبوب مطلي ومصحح الديتريوم و مصحح الـ SR ▲

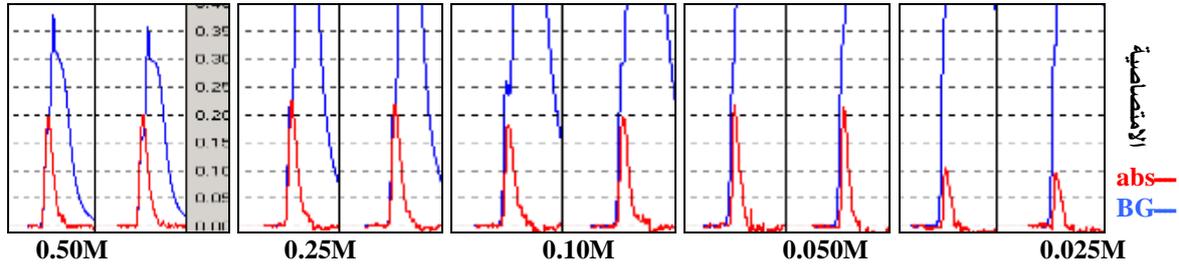
يلحظ عند استخدام مصحح الديتريوم التراكم الجزئي ما بين قمم الامتصاصية النوعية واللانوعية في حدود التركيزات المنخفضة لملاح فلوريد الصوديوم (الشكل 24)، ويزداد هذا التراكم مع ارتفاع التركيز، كما تأخذ قمم الامتصاصية اللانوعية قيمة صغيرة نسبياً في مجال التركيزات المنخفضة وتزداد هذه القيم مع زيادة التركيز مما يدل على ثبات الركازة الناتجة عن ملح فلوريد الصوديوم حرارياً وبالتالي بقائه ضمن خلية التحليل حتى طور التذير.



الشكل 24: قمم الامتصاص النوعي عند تحديد $0.5ppb$ Cd في وسط $0.025-0.50M$ NaF و $1\%HNO_3$ مع الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم

تبين النتائج عند استخدام مصحح الـ SR أن قمم الامتصاصية اللانوعية تأخذ قيمة صغيرة نسبياً في حدود التركيزات المنخفضة لملاح فلوريد الصوديوم وتزداد بازدياد تركيز الملح (كما هو الحال مع مصحح الديتريوم) (الشكل 25)، كما يبدو ازدياد التراكم ما بين قمتي الامتصاصية النوعية واللا نوعية مع ارتفاع تركيز الملح في محلول نزر

عنصر الكاديوم، وتجدر الإشارة إلى أن التشويش الذي ظهر عند استخدام مصحح الديتريوم بعد قمة الامتصاصية النوعية لم يظهر عند استخدام مصحح الـ SR.

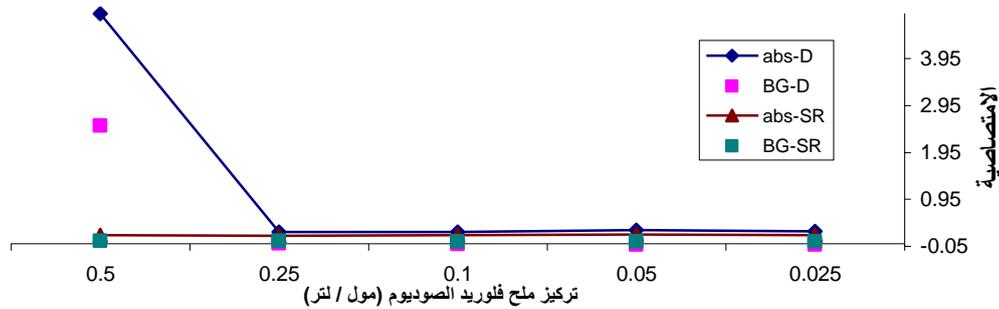


الشكل 25: قمم الامتصاص النوعي عند تحديد Cd 0.5ppb في وسط من 0.025-0.50M NaF و 1% HNO₃ باستخدام الأنبوب المطلي ومصحح الـ SR.

2.2.5. استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة ومصحح الديتريوم والـ SR:

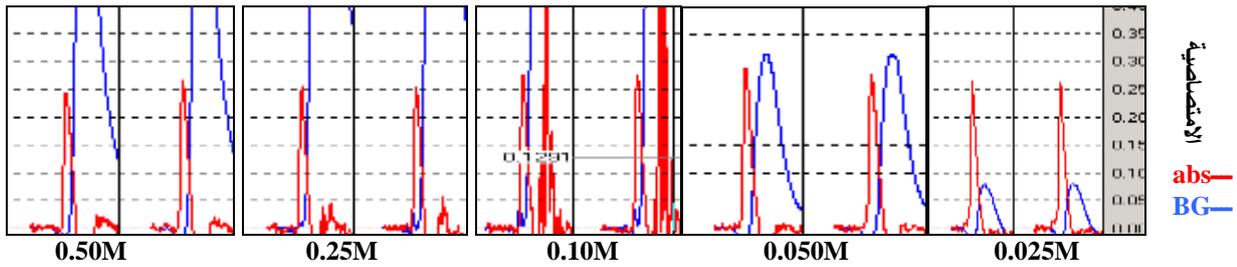
تم وفقاً للمنحنيات الحرارية المدروسة لعنصر الكاديوم في وسط من NaF دراسة تأثير هذا الملح على إشارة الامتصاص الذري لعنصر الكاديوم وباستخدام أنبوب ذي صفيحة وفق البرنامج الحراري المبين بالجدول (2).

يظهر الشكل (26) أن قيم الامتصاصية النوعية تبدو مقبولة حتى التركيز 0.25M عند استخدام مصحح الديتريوم، أما الامتصاصية اللا نوعية فهي معدومة حتى حدود هذا التركيز، ويبقى مصحح الديتريوم عاجزاً عن القيام بعملية التصحيح بعد التركيز 0.25M NaF مما يعطي الامتصاصية النوعية قيمة وهمية كبيرة. يقدم مصحح SR إمكانية أكبر للتصحيح حيث تأخذ الامتصاصية النوعية قيمة مقبولة حتى التركيز 0.5M من ملح فلوريد الصوديوم، في حين تزداد قيم الامتصاصية اللا نوعية تزايداً طفيفاً مع ارتفاع تركيز ملح فلوريد الصوديوم المستخدم، إلا أن مساوئ مصحح الـ SR هو تخفيض حساسية التحليل بنسبة 50% تقريباً.



الشكل 26: تأثير تركيز NaF على إشارة الامتصاص الذري لعنصر Cd باستخدام أنبوب ذي صفيحة ومصحح الديتريوم ومصحح الـ SR

تمكنا من خلال استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة ومصحح الديتريوم الفصل ما بين قمتي الامتصاصية النوعية واللانوعية حتى التركيز 0.5M NaF (هذا لم يكن متاحاً عند استخدام الأنبوب المطلي)، ويلاحظ أيضاً من الشكل (27) ظهور تشويش ضمن قمة الامتصاصية اللانوعية ناتج عن تطاير الركازة في مرحلة التذير مما يسبب غمامة ضمن خلية التحليل تؤدي إلى تشتيت وتناثر الحزمة الضوئية مما يسبب التشويش، كما يلحظ ازدياد التشويش مع زيادة تركيز NaF المستخدم حتى الوصول لتركيز 0.5M عندها يصبح تطاير الركازة في مرحلة التذير أكبر من قدرة مصحح الديتريوم، فنحصل بذلك على قيمة امتصاصية نوعية وهمية كبيرة.

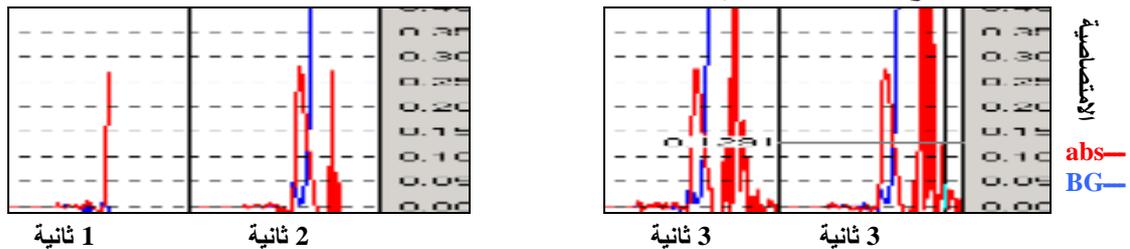


الشكل 27: قمم الامتصاص النوعي عند تحديد الكاديوم بتركيز 0.5ppb في وسط من ملح فلوريد الصوديوم 0.025-0.50M و $1\% \text{HNO}_3$ باستخدام أنبوب ذي صفيحة ومصحح الديتريوم

تبيّن أن استخدام أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة مع مصحح الديتريوم يقوم بعملية فصل جيدة ما بين قمتي الامتصاصية النوعية واللا نوعية، إلا أن تطاير الركازة في مرحلة التذير يؤدي إلى تشويش يعيق عملية التحليل، وتصل قمم التشويش بالأوساط عالية التركيز من NaF إلى قيم أكبر من قيم قمم الامتصاصية النوعية، وبما أن الجهاز يعطي قيمة القمة الأعلى على أنها قيمة الامتصاصية النوعية فإنه يعطي قيمة قمة التشويش بدلاً من قيمة قمة الامتصاصية النوعية، فنحصل نتيجة ذلك على قيم وهمية للامتصاصية النوعية.

يمكن بالاعتماد على الفصل ما بين قمتي الامتصاصية النوعية واللا نوعية التغلب على هذه المشكلة واستنتاج القيمة الحقيقية للامتصاصية النوعية مهما كان التشويش الناتج عن تطاير الركازة شديداً، وذلك بتغيير زمن التذير في البرنامج الحراري المستخدم بحيث يصبح هذا الزمن كافياً لظهور قمة الامتصاصية النوعية فقط، أما قمة التشويش التي تظهر في قلب قمة الامتصاصية اللا نوعية فنجعلها ضمن مرحلة التنظيف.

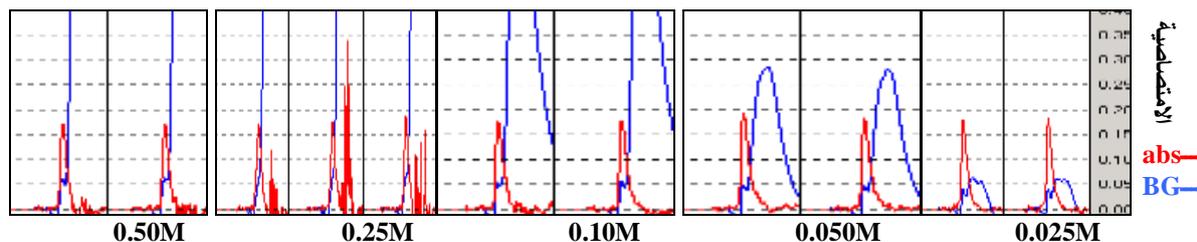
يبين الشكل (28) مقارنة بين التحليل باستخدام برنامج حراري زمن التذير فيه 3 ثانية (وهو المستخدم عادةً) وبرنامج حراري آخر زمن التذير فيه 2 و 1 ثانية حيث يبين الشكل اختفاء كامل للتشويش عند استخدام زمن تذير 1 ثانية، وظهور جزء منه عند استخدام زمن تذير 2 ثانية، لذا كان من الأفضل استخدام زمن تذير 1.5 ثانية إلا أن هذا الخيار غير متاح بالجهاز المستخدم.



الشكل 28: قمم طور التذير عند استخدام زمن تذير 3 ثانية و 2 ثانية و 1 ثانية عند تحديد Cd في وسط من 0.5M NaF

يلحظ عند استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة ومصحح الـ SR الفصل الجيد ما بين قمتي الامتصاص النوعية واللا نوعية، كما يبدو التشويش شبه معدوم بعد قمة الامتصاصية النوعية حتى التركيز 0.1M، ومنخفض عند التركيز 0.25M، ومرتفع عند التركيز 0.5M من ملح فلوريد الصوديوم. (الشكل 29).

نستنتج من ذلك القدرة التي يتمتع بها مصحح الـ SR في إجراء التصحيح اللازم للتخلص من التداخلات الناتجة عن تطاير الركازة في مرحلة التذير بفعالية أكبر من مصحح الديتريوم، ثم إمكانية تخفيض التشويش لحدوده الدنيا، إلا أن مساوئه تنحصر في خفضه لحساسية التحليل مقارنةً مع مصحح الديتريوم.



الشكل 29: قمم الامتصاص النوعي عند تحديد الكاديوم في وسط من ملح فلوريد الصوديوم 0.025-0.50M و 1%HNO₃ باستخدام أنبوب ذي صفيحة ومصحح الـSR

يظهر الجدول (4) الامتصاصية النوعية واللاانوعية والانحراف النسبي المنوي لقراءتين متتاليتين، عند دراسة إشارة الامتصاص الذري لـ 0.5ppb Cd ضمن تراكيز متعددة من ملحي NaCl ، NaF باستخدام أنبوبي الغرافيت المطلي ذي الصفيحة، مع مصححي الديتريوم والعكس الذاتي.

يتبين أن قدرة التصحيح باستخدام مصحح الـSR أكبر من مصحح الديتريوم إلا أنه يخفض حساسية التحليل، كما يلحظ انخفاض الامتصاصية اللاانوعية عند استخدام الأنبوب ذي الصفيحة (مقارنةً مع حالة استخدام الأنبوب المطلي) نتيجة قدرته على فصل قمم الامتصاصية النوعية واللاانوعية. ويظهر الجدول وبالتراكيز الكبيرة من الملح إما قيمةً عالية جداً للامتصاصية النوعية، أو منخفضة، حيث يعجز المصحح المستخدم عن إجراء التصحيح في الحالة الأولى، و يحدث كبح لإشارة الامتصاصية النوعية نتيجة التداخلات الكيميائية في الحالة الثانية.

الجدول (4) الامتصاصية النوعية واللاانوعية والانحراف المعياري النسبي المنوي لـ 0,5ppb Cd ضمن وسطي NaCl , NaF باستخدام أنبوبي الغرافيت المطلي وذي الصفيحة مع مصححي الديتريوم والـSR.

التركيز (مول/لتر)	الركيزة	NaCl				NaF			
		Coated		PFT		Coated		PFT	
		D	SR	D	SR	D	SR	D	SR
0.025	Specific	0.195	0.129	0.164	0.114	0.324	0.198	0.263	0.181
	nonspec	0.206	0.195	0.021	0.134	0.087	0.170	0.000	0.041
	RSD%	0.84	1.59	5.35	0.31	2.85	1.00	0.54	1.52
0.05	Specific	0.186	0.127	0.168	0.107	0.335	0.220	0.285	0.188
	nonspec	0.350	0.419	0.048	0.113	0.097	0.222	0.000	0.047
	RSD%	0.16	0.06	0.13	1.86	4.02	1.62	2.83	4.39
0.1	Specific	0.173	0.112	0.127	0.087	0.321	0.201	0.255	0.176
	nonspec	0.501	0.681	0.091	0.141	0.200	0.268	0.000	0.052
	RSD%	0.33	0.76	4.53	3.41	1.45	4.94	6.33	0.52
0.25	Specific	4.516*	0.110	4.492*	0.082	0.255#	0.216	0.255	0.170
	nonspec	2.763	1.018	2.656	0.509	0.292	0.330	0.002	0.061
	RSD%	0.03	3.42	0.04	4.64	2.08	1.05	0.89	0.12
0.5	Specific	-	0.093	4.487*	0.520*	0.160#	0.100#	4.896*	0.179
	nonspec	-	1.981	2.889	2.943	0.305	0.363	2.517	0.062
	RSD%	-	2.39	0.12	24.40	4.50	5.57	66.67	5.54
1	Specific	-	0.649*	4.330*	0.659*	-	-	-	-
	nonspec	-	2.805	2.879	2.95	-	-	-	-
	RSD%	-	16.68	4.79	17.56	-	-	-	-
1.5	Specific	-	-	-	0.832*	-	-	-	-
	nonspec	-	-	-	2.948	-	-	-	-
	RSD%	-	-	-	2.29	-	-	-	-

* قيمة شاذة بسبب التشويش الشديد وعدم قدرة المصحح على إجراء التصحيح اللازم.

قيمة شاذة بسبب كبح التداخل الكيميائي لإشارة الامتصاص الذري.

الاستنتاجات والتوصيات:

1. يوجد تأثير واضح للركازة المحيطة بعنصر الكاديوم على سرعة تطايره وسهولة تذييره وبالتالي على البرنامج الحراري.
2. لا ينتج عن HCl و HNO₃ قمم امتصاص لانوعية، في حين تظهر بالتراكيز العالية من H₂SO₄، وتظهر بوضوح في وسطي NaCl و NaF مما يؤدي إلى ظهور تشويش.
3. تبين أن مصحح الـSR ذو فعالية أكبر من مصحح الديتريوم بوسطي ملح كلوريد الصوديوم وملح فلوريد الصوديوم.
4. نجد بإجراء مقارنة بين مصححي الديتريوم و الـSR أن حساسية التحليل باستخدام مصحح الـSR وضمن مختلف الأوساط أخفض من حساسية التحليل باستخدام مصحح الديتريوم بـ 50% .
5. تميز أنبوب الغرافيت ذو الصفيحة في قدرته على فصل قمم الامتصاصية النوعية واللانوعية في حالي ملح كلوريد الصوديوم وملح فلوريد الصوديوم مما ساهم في تخفيض التشويش.

المراجع:

- [1] GROTTI, M; ABELMOSCHI, M.L; SOGGIA, F; FRACHE, R. *Determination of trace metals in sea-water by electrothermal atomic absorption spectrometry following solid-phase extraction: quantification and reduction of residual matrix effects*, J. Anal. At Spectrom, 2002, 17, 46-51.
- [2] CANTLE, J. E. *Instrument requirements and optimization*, Atomic absorption spectrometry, 1982, 15-36.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] RUIZ-JIMÉNEZ, J; LUQUE-GARE, 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.
- [9] HARAGUCHI, H; FUMA, K. *Marine analysis by Atomic absorption spectrometry*, Atomic absorption spectrometry, 5, 1982, 95-122.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] ROBINSON, J. W. *Basic Principles*, Atomic absorption spectrometry, 1982, 1-14.