

استخدام قالب تعديل من حمض الأزوت وحمض الكبريت في تحديد نزر عنصر الكاديوم في مياه البحر تحديداً مباشراً وفق تقانة التذرية الكهرحرارية بمطيفية الامتصاص الذري

الدكتور عصام محمد*

الدكتور محمد الشحنة**

نور الدين يوسف***

تاريخ الإيداع 18 / 3 / 2008. قُبِلَ للنشر في 25/5/2008

□ الملخص □

تناولت هذه الدراسة تأثير سلسلة من تراكيز كل من حمض الأزوت وحمض الكبريت في إشارة الامتصاص الذري لنزر عنصر الكاديوم في وسط من مياه البحر بغية تحديد التركيز الأمثل لاستخدامهما كقالب تعديل، كما أجريت دراسة حرارية لتحديد درجات حرارة الترميد والتذيرير المثلى في عملية تحديد نزر عنصر الكاديوم في مياه البحر تحديداً مباشراً. اعتمدت طريقة الإضافات المعيارية في تحديد نزر عنصر الكاديوم في مياه البحر تحديداً مباشراً باستخدام أنبوب الغرافيت المطلي وأنبوب الغرافيت ذي الصفيحة مع مصحح الديتريوم. بينت النتائج المترتبة عن هذه الدراسة أن الحساسية بلغت $0.54 \text{ pg}/0.0044\text{abs}$ عند استخدام أنبوب غرافيت مطلي بوجود قالب تعديل من 1.4M HNO_3 ، و $0.25 \text{ pg}/0.0044\text{abs}$ عند استخدام أنبوب غرافيت مطلي بوجود قالب تعديل من 0.35M H_2SO_4 ، و $0.23\text{pg}/0.0044\text{abs}$ عند استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة بوجود قالب تعديل من 0.35M H_2SO_4 ، مما يسمح بتحديد نزر عنصر الكاديوم في مياه البحر الطبيعية تحديداً مباشراً.

الكلمات المفتاحية: مطيفية الامتصاص الذري بتقانة التذرية الكهرحرارية_ مياه البحر _ عنصر الكاديوم _ قالب تعديل (حمض الأزوت، حمض الكبريت) _ مصحح الديتريوم.

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

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

***طالب دراسات عليا (دكتوراه) - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - سورية.

Usage of two matrix modifiers (HNO_3 , H_2SO_4) in direct determination of trace cadmium element in seawater by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization.

Dr. Issam Mohamad*
Dr. Mohammad Al Shahneh**
Nour Al deen Youssef***

(Received 18 / 3 / 2008. Accepted 25/5/2008)

□ ABSTRACT □

This study deals with the effect of a series concentrations of nitric acid and sulfuric acid on atomic absorption signal of trace Cd-element in seawater medium in order to determine the optimal concentration of the two studied acids used as matrix modifiers. The thermal study is done in order to determine the optimal temperature of ashing and atomizing stages used in direct determination of trace Cd-element in seawater using standard additions method for GF and GF-PFT technique with deuterium corrector.

The results shows a sensitivity of 0.54pg/0.0044abs.and 0.25pg/0.0044abs.in the presence of 1.4M HNO_3 and 0.35M H_2SO_4 respectively as matrix modifiers for GF-technique, and 0.23pg/0.0044abs. in the presence of 0.35M H_2SO_4 as matrix modifier for GF-PFT technique. This method allows to determine trace Cd-element directly in natural seawater.

Keywords: ETA-AAS - Seawater - Cadmium element - Matrix modifiers (HNO_3 , H_2SO_4) -Deuterium Corrector

* Professor, Department of chemistry , Faculty of science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

** Professor , Department of chemistry , Faculty of science, Tishreen University , Lattakia, Syria.

*** Postgraduate student, Department of chemistry, Faculty of science, Tishreen University , Lattakia, Syria.

مقدمة:

تغطي مياه البحار حوالي 71% من المساحة الإجمالية للأرض وتبلغ تراكيز الأملاح اللاعضوية فيها حوالي 35g/l، ويُعدّ ملح كلوريد الصوديوم المكون الأساس في هذه الأملاح حيث تصل نسبته إلى 80%، أما تراكيز نزر العناصر الثقيلة في مياه البحار فتقدر بحوالي 0.01µg/L في المياه الطبيعية وتصل إلى 1µg/L في الشواطئ والمناطق الصناعية، أي أن النسبة ركازة / نزر العنصر هي بحدود 3.5×10^9 في المياه الطبيعية وتصل إلى 3.5×10^7 في المياه الشاطئية والمناطق الصناعية [1].

تتطلب عملية تحديد نزر العناصر الثقيلة في مياه البحر اتباع طرائق تحليلية عالية الحساسية، وتُعدّ مطيافية الامتصاص الذري باستخدام تقانة التذرية الكهر حرارية الأكثر استخداماً لما تتمتع به من حساسية تحليل مرتفعة، بالإضافة لكونها تقانة بسيطة نسبياً، إلا أن تحديد نزر هذه العناصر تحديداً مباشراً في مياه البحر يُعدّ غاية في الصعوبة نظراً لكميات الركازة الكبيرة التي توجد في مياه البحر وما ينتج عن ذلك من تداخلات شديدة، إضافة إلى التراكيز الصغيرة لنزر العناصر في مياه البحر [7-1]، بناءً على ما سبق فإن تحديد نزر العناصر في مياه البحر يتطلب معالجة مسبقة للعينات بغية رفع تراكيز هذه العناصر من جهة وتخفيض ما أمكن من الركازة المرافقة لهذه العناصر من جهة أخرى، ولتحقيق ذلك استخدمت طرائق عدة أهمها طريقة الاستخلاص Solvent extraction، وهي من أكثر الطرائق المعتمدة لتركيز وفصل نزر المعادن الثقيلة في العينات المائية عموماً [8-10] و طريقة الترسيب المشترك Coprecipitation [8-10]، و طريقة المبادل الشاردي Ion exchange [8,9].

توجد محاولات عدة لتحديد نزر المعادن الثقيلة في مياه البحر تحديداً مباشراً باستخدام مطيافية الامتصاص الذري وفق تقانة التذرية الكهرحرارية دون اللجوء إلى إجراءات تحضير العينة [1,4-6,11-16]، إلا أن صعوبات عدة واجهت الباحثين عند القيام بذلك أهمها التراكيز المنخفضة لنزر المعادن الثقيلة في مياه البحر من جهة والتراكيز العالية جداً للركازة المرافقة والمتمثلة أساساً بملح كلوريد الصوديوم من جهة ثانية، حيث يرافق وجود ملح كلوريد الصوديوم في الأوساط المائية حدوث تداخلات شديدة مع إشارة الامتصاص الذري لنزر المعادن الثقيلة عموماً، والعناصر سهلة التطاير خصوصاً، مثل الكاديوم و الرصاص، وتكمن الصعوبة في تحديد نزر العناصر سهلة التطاير في ترافق ظهور إشارة الامتصاصية النوعية (العائدة للكاديوم) مع إشارة الامتصاصية اللانوعية (العائدة لخلفية العينة) مما يؤدي إلى حدوث تداخلات شديدة تفوق قدرة مصححات أرضية الإشارة المستخدمة حالياً (الديتريوم، زيمن، العكس الذاتي) [1,4]. من هنا، نجد أن التحديد المباشر للعناصر الثقيلة في ماء البحر، يتطلب بالإضافة لاستخدام مصححات أرضية الإشارة، استخدام وسائل أخرى لتخفيض التداخلات الحاصلة في مرحلة التذير مثل قوالب التعديل، وأنبوب الغرافيت ذي الصفيحة، واستخدام طريقة الإضافات العيارية [1,4-6,12,13].

أهمية البحث وأهدافه:

- استخدام حمضي الازوت والكبريت كقالبية تعديل لتخفيض التداخلات الشديدة الناتجة عن الركازة في مياه البحر.
- محاولة تحديد نزر عنصر الكاديوم في مياه البحر تحديداً مباشراً باستخدام قالبية تعديل من حمض الازوت وحمض الكبريت ومصحح الديتريوم، وما لذلك من فوائد في تخفيض كلفة التحليل وزمنه، وكذلك في الحد من إمكانية تلوث العينات نتيجة إجراءات تحضير العينة بالطرائق التقليدية.

- مقارنة بين استخدام أنبوب الغرافيت المطلي وأنبوب الغرافيت ذي الصفيحة عند تحديد نزر عنصر الكاديوم في مياه البحر تحديداً مباشراً.

طريقة البحث ومواده:

- أ. جهاز امتصاص ذري SHIMADZU موديل AA-6800 مزود بالملحقات الآتية:
 - تقانة التذرية الكهرحرارية نموذج GFA-EX7، مع مبرد لحقات التبريد نموذج EYELA CA-1111.
 - مصحح أرضية الإشارة (مصحح الديتريوم)، وحاقن آلي نموذج ASC-6100 ومصاييح المهبط الأجوف (Hallow Cathode Lamp) نموذج (SR) (Self-Reversal)، و أنابيب غرافيت مطلية وأنابيب غرافيت مزودة بصفائح، واستخدام طول الموجة عند 228.8nm وعرض الشق 1.0nm.
 - ب. تتمتع جميع المحاليل الكيميائية المستخدمة بدرجة تحليلية عالية النقاوة.

النتائج والمناقشة:

1. دراسة إشارة الامتصاص الذري للكاديوم في وسط ماء البحر باستخدام قالب تعديل من حمض الأزوت: شملت هذه الدراسة المحاور الرئيسية الآتية: 1- دراسة تأثير سلسلة من تراكيز حمض الأزوت كقالب تعديل في إشارتي الامتصاصية النوعية واللانوعية، 2- دراسة المنحنيات الحرارية لـ Cd في وسط من حمض الأزوت كقالب تعديل، 3- تحديد نزر عنصر الكاديوم في مياه البحر باستخدام قالب تعديل من HNO_3 تحديداً مباشراً.
 - 1.1. دراسة تأثير سلسلة من تراكيز حمض الأزوت كقالب تعديل في إشارة الامتصاصية النوعية واللانوعية لعنصر الكاديوم باستخدام الأنابيب المطلي ومصحح الديتريوم: تم حقن عنصر الكاديوم بتركيز 1ppb في ماء بحر، ثم درس تأثير سلسلة من تراكيز حمض الأزوت كقالب للتعديل في تحسين إشارة الامتصاص الذري لعنصر الكاديوم، وبناءً على دراسة سابقة أجريت لعنصر الكاديوم ضمن وسط من 0.5M NaCl [17]، تم اختيار سلسلة من التراكيز لحمض الأزوت كقالب للتعديل 1.1 ، 1.2 ، 1.3 ، 1.4 ، 1.5 ، 1.6 ، 1.7M ، وجرى بادئ ذي بدء استخدام درجات حرارة الترميد والتذير التي حصلنا عليها من خلال دراسة حرارية سابقة لعنصر الكاديوم في وسط من 0.5M NaCl [17] كما هو مبين في الجدول (1).

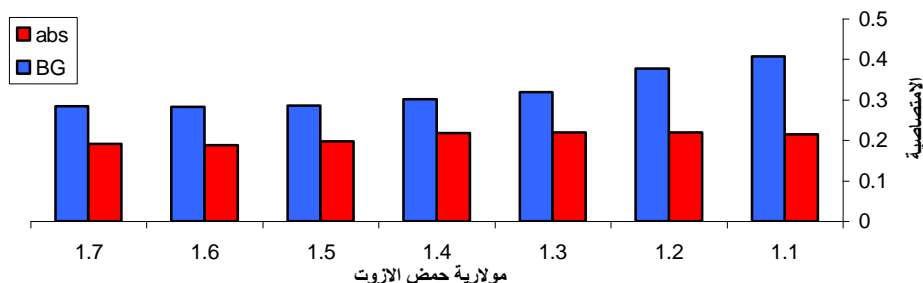
الجدول (1) البرنامج الحراري المستخدم في دراسة نزر عنصر الكاديوم في مياه بحر مضاف إليها قالب تعديل

من حمض الأزوت باستخدام الأنابيب المطلي والأنبوب ذي الصفيحة.

| Flow Rate of argon (l/min) | Heat Mode | Time(sec) | | Temp(°C) | |
|----------------------------|-----------|-----------|--------|----------|--------|
| | | PFT | Coated | PFT | Coated |
| 1.00 | RAMP | 80 | 80 | 95 | 95 |
| 1.00 | RAMP | 10 | 10 | 130 | 130 |
| 0.10 | RAMP | 30 | 15 | 650 | 400 |
| 0.00 | STEP | 30 | 15 | 650 | 400 |
| 0.00 | STEP | 3 | 3 | 1800 | 1100 |
| 1.00 | STEP | 2 | 2 | 2600 | 2400 |

تبين النتائج الموضحة في الشكل (1) أن حمض الأزوت يلعب دوراً جيداً في تحسين إشارة الامتصاصية النوعية

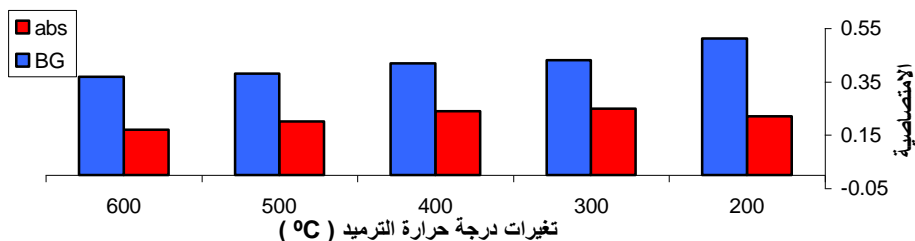
لعنصر الكاديوم في ماء البحر، وذلك على كامل مجال التراكيز المستخدمة $1.1 - 1.7M$ ، كما يظهر انخفاض الامتصاصية اللانوعية مع ازدياد تركيز الحمض المستخدم حتى $1.5M$ ، كما لاحظ انخفاض الامتصاصية النوعية بعد التركيز $1.4M$ لتستقر بعد ذلك وتأخذ قيمة ثابتة حتى $1.7M$ ، وبناءً عليه يُعدّ التركيز $1.4M$ من حمض الازوت التركيز الأفضل للاستخدام كقالب للتعديل عند تحديد نزر عنصر الكاديوم في ماء البحر.



الشكل 1: دراسة تأثير سلسلة من تراكيز حمض الازوت كقالب تعديل في إشارة الامتصاصية النوعية واللانوعية لـ Cd بتركيز 1ppb في وسط من ماء البحر باستخدام أنبوب غرافيت مطلي ومصحح الديتريوم

2.1. دراسة المنحنيات الحرارية لعنصر الكاديوم في وسط من ماء البحر بوجود قالب تعديل من حمض الازوت وباستخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم:
تم اعتماداً على النتائج التي حصلنا عليها دراسة تأثير تركيز حمض الازوت كقالب تعديل في إشارتي الامتصاصية النوعية واللانوعية (الفقرة 1.1). اختيار التركيز $1.4M$ من حمض الازوت كقالب تعديل مناسب لتحديد 1ppb Cd في وسط من ماء البحر تحديداً مباشراً.
جرى تحضير محلول لعنصر الكاديوم بتركيز 1ppb في وسط من ماء البحر وبوجود قالب تعديل من حمض الازوت بتركيز $1.4M$ بغية إجراء دراسة حرارية لطوري الترميد والتذير.

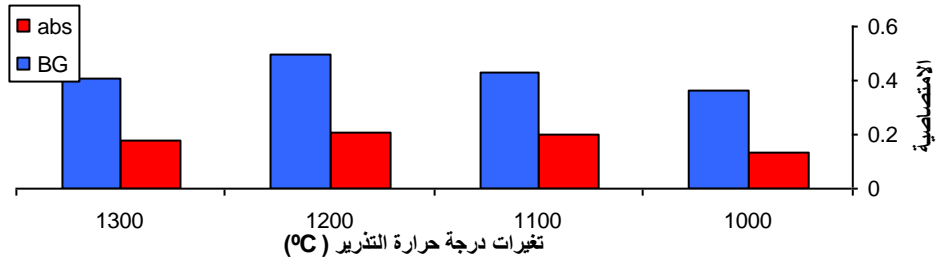
1.2.1. دراسة درجة حرارة طور الترميد: تم تعديل البرنامج الحراري المبين في الجدول (1) بثبيت درجة حرارة طور التذير عند $1100^{\circ}C$ ، وتغيير درجة حرارة الترميد ضمن المجال $200 - 600^{\circ}C$. تأخذ الامتصاصية النوعية حسب الشكل (2) أفضل القيم عند درجتى حرارة الترميد $300^{\circ}C$ و $400^{\circ}C$ ، ليبدأ بعدها تطاير مبكر لنزر عنصر الكاديوم في مرحلة الترميد، كما يلحظ انخفاض في قيم الامتصاصية اللانوعية مع ارتفاع درجة حرارة الترميد حتى $500^{\circ}C$.



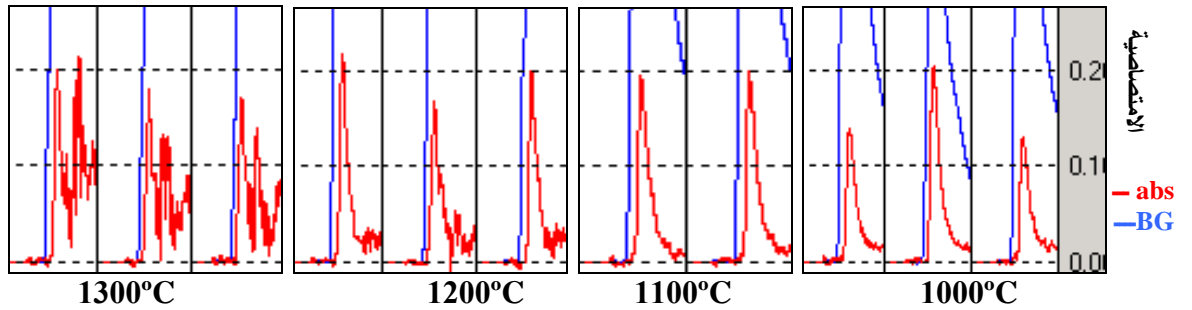
الشكل 2: دراسة تأثير درجة حرارة الترميد في إشارة الامتصاصية النوعية واللانوعية لـ Cd بتركيز 1ppb في وسط من ماء البحر بوجود $1.4M HNO_3$ باستخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم

2.2.1. دراسة درجة حرارة طور التذير: تم تعديل البرنامج الحراري المبين في الجدول (1) بتثبيت درجة حرارة الترميد عند 350°C وتغيير درجة حرارة التذير من 1000-1300°C، فتبين وجود تقارب في قيم الامتصاصية النوعية عند 1100°C و1200°C في حين تنخفض عند 1000°C كون هذه الدرجة من الحرارة غير كافية لتذير عنصر الكاديوم كما تنخفض عند 1300°C، كما هو موضح في الشكل (3).

يظهر الشكل (4) أن درجة الحرارة 1000°C غير كافية لتذير نزر عنصر الكاديوم، كما تبدو الدرجة 1200°C غير جيدة بسبب التكرارية السيئة وظهور تشويش واضح بعد قمة الامتصاصية النوعية، في حين يصبح التشويش عند الدرجة 1300°C شديداً وأكبر من قمة الامتصاصية النوعية في بعض الحالات، وبالتالي فإن درجة التذير الوحيدة المناسبة هي 1100°C.

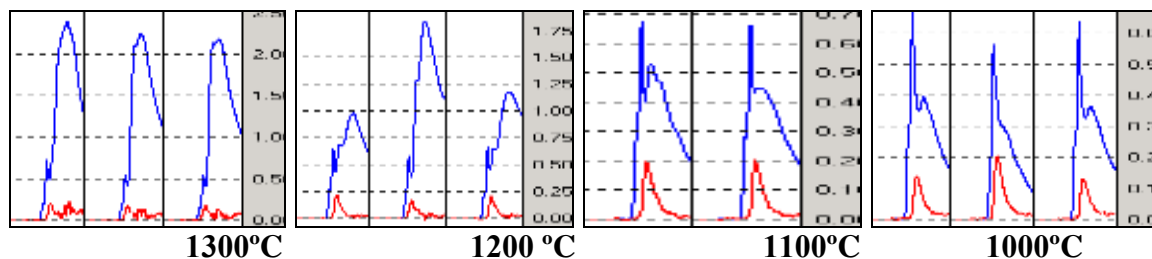


الشكل 3: دراسة تأثير درجة حرارة التذير في إشارة الامتصاصية النوعية واللا نوعية لـ Cd بتركيز 1ppb في وسط من ماء البحر بوجود 1.4M HNO₃ باستخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم



الشكل 4: قمم الامتصاصية النوعية عند تغيير درجة حرارة التذير مع ثبات درجة حرارة الترميد عند 300°C

يبين الشكل (5) ارتفاع قمة الامتصاصية اللا نوعية مع ارتفاع درجة حرارة التذير المستخدمة، مما يجعل التشويش يظهر بوضوح عند درجة حرارة التذير 1300°C.



الشكل 5: قمم الامتصاصية النوعية عند تغيير درجة حرارة التذير مع ثبات درجة حرارة الترميد عند 300°C

3.1. دراسة تأثير سلسلة من تراكيز حمض الازوت كقالب تعديل في إشارة الامتصاصية النوعية واللانوعية

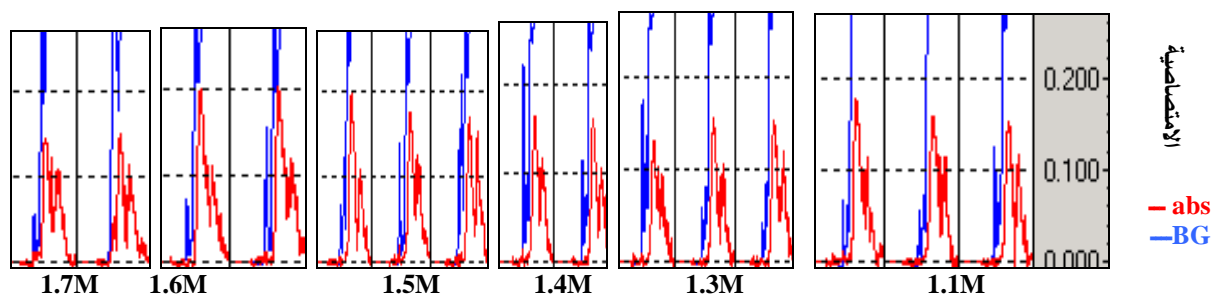
لعنصر الكادميوم باستخدام الأنبوب ذي الصفيحة ومصحح الديتريوم:

تم اعتماد المحاليل المحضرة بالفقرة (1.1). بقصد إجراء هذه الدراسة، واستخدمت بادئ ذي بدء درجات حرارة الترميد والتذير التي حصلنا عليها من خلال الدراسة الحرارية السابقة لعنصر الكادميوم في وسط من 0.5M NaCl [17]. ويبين الجدول (1) البرنامج الحراري المستخدم.

يبين الشكل (6) التشوه الحاصل في قمة الامتصاصية النوعية، وإشارة التشويش الظاهرة بعد قمة الامتصاصية النوعية، وبالمقارنة مع الدراسة السابقة باستخدام الأنبوب المطلي نجد أن الأنبوب المطلي هو الأفضل حيث بدت قمم الامتصاصية النوعية غير مشوهة، كما لم نلاحظ إشارات تشويش كبيرة بعد قمم الامتصاصية النوعية.

4.1. دراسة المنحنيات الحرارية لعنصر الكادميوم في وسط من ماء البحر بوجود قالب تعديل من حمض الازوت وباستخدام الأنبوب ذي الصفيحة ومصحح الديتريوم:

تم إجراء الدراسة الحرارية بخطوات مشابهة لما ورد بالفقرة (3.1) ولكن لم تتحسن إشارة الامتصاص الذري لنزر عنصر الكادميوم، وبالتالي فإن استخدام حمض الازوت كقالب تعديل للكادميوم في وسط من ماء البحر غير ممكن بحالة أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة.

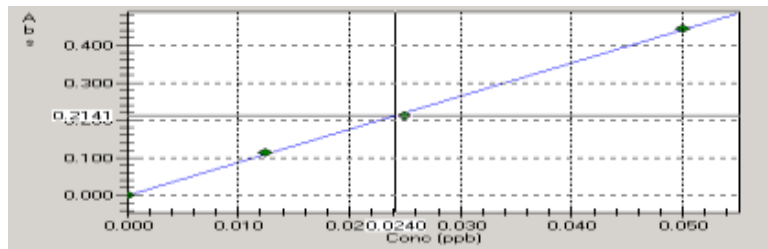


الشكل (6): قمم الامتصاصية النوعية عند استخدام حمض الازوت كقالب للتعديل ضمن مجال 1.1 – 1.7M .

5.1. تحديد الكادميوم في مياه البحر تحديداً مباشراً:

طبقت الشروط المثلى التي تم التوصل إليها خلال الدراسات السابقة من درجة حرارة ترميد ودرجة حرارة تذير وتركيز قالب التعديل والبرنامج الحراري، من أجل تحديد نزر عنصر الكادميوم في عينة مياه بحر مجهولة التركيز تحديداً مباشراً (دون اللجوء لطرائق تحضير العينة) باستخدام طريقة الإضافات العيارية، ولتحقيق ذلك استخدمت محاليل عدة لماء البحر وأضيف إليها قالب التعديل بالتركيز المناسب وسلسلة عيارية من تراكيز عنصر الكادميوم.

أجريت الدراسة على عينة مياه بحر طبيعية تم اعتيانها من منطقة بعيدة عن مصادر التلوث البشري، نظراً لتعذر الحصول على عينة مياه بحر مرجعية (مياه بحر طبيعية تحتوي نزر معادن ثقيلة معلومة التركيز بدقة)، و حدد تركيز عنصر الكاديوم فيها بدقة بعد استخلاص المعادن الثقيلة منها باستخدام طريقة الاستخلاص (Ammonium Pyrrolidine Dithio Carbamate APDC – CHCl₃)، وتم اعتمادها فيما بعد كعينة ماء بحر مرجعية، وأجرينا عليها الدراسة المطلوبة عليها لتحديد نزر عنصر الكاديوم في مياه البحر تحديداً مباشراً. تم استخدام جهاز الامتصاص الذري وفق تقانة التذرية الكهر حرارية ETA-AAS في عملية تحديد عنصر الكاديوم في مستخلص الكلورفورم وبالتالي في عينة مياه البحر بعد أن تم رسم منحني المعايرة، ويبين الشكل (7) منحني المعايرة الذي حصلنا عليه بطريقة الاستخلاص وامتصاصية مستخلص عينة مياه البحر وتركيزها.



الشكل(7) منحني المعايرة لعنصر الكاديوم في مستخلص ماء البحر باستخدام طريقة الاستخلاص (APDC – CHCl₃) ويظهر عليه تركيز عينة مياه البحر

1.5.1. استخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم:

تم استخدام ماء البحر الذي سبق أن حددنا تركيز نزر عنصر الكاديوم فيه (مياه بحر طبيعية تركيز عنصر الكاديوم فيها 0.024ppb) بقصد إجراء هذه الدراسة، فأخذت عينات عدة من مياه البحر حجم كل منها 100 ml وأضيف إليها إضافات عيارية عدة من Cd ليصبح لدينا سلسلة من المحاليل العيارية أساسها ماء البحر (0.1 , 0.2 , 0.4 , 0.6 , 1.0 ppb)، ثم أضيف إليها قالب تعديل 1.4M HNO₃ (بإضافة 9.69 ml من حمض الأزوت إلى 100 ml ماء بحر). واعتمد الحجم 20µl للحقن ضمن أنبوب الغرافيت المطلي، واستخدم البرنامج الحراري المبين في الجدول (2).

الجدول(2): البرنامج الحراري المستخدم في تحديد نزر عنصر الكاديوم في عينة مياه بحر طبيعية تحديداً مباشراً باستخدام أنبوب الغرافيت المطلي و أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة.

| Flow Rate of argon (l/min) | Heat Mode | Time(sec) | | Temp(°C) | |
|----------------------------|-----------|-----------|--------|----------|--------|
| | | PFT | Coated | PFT | Coated |
| 1.00 | RAMP | 80 | 80 | 95 | 95 |
| 1.00 | RAMP | 10 | 10 | 130 | 130 |
| 0.10 | RAMP | 30 | 15 | 700 | 350 |
| 0.00 | STEP | 30 | 15 | 700 | 350 |
| 0.00 | STEP | 3 | 3 | 1800 | 1100 |
| 1.00 | STEP | 2 | 3 | 2600 | 2400 |

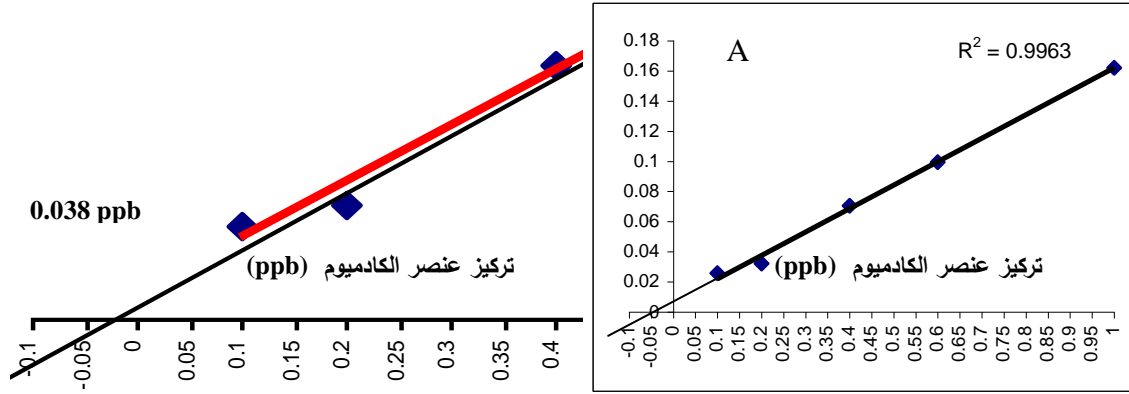
أجري حقن كل من العينة المدروسة والمحاليل العيارية ثلاث مرات متتالية وسجلت قراءات الامتصاصية النوعية واللانوعية الموافقة لكل قياس، وتم بعدها حساب متوسط كل من الامتصاصية النوعية واللانوعية والانحراف المعياري

SD والانحراف المعياري النسبي المئوي %RSD لامتناسية كل محلول من المحاليل العيارية النوعية، كما هو مبين في الجدول (3).

الجدول (3): القراءات الثلاث المتتالية ومتوسطاتها لكل من الامتناسية النوعية واللاتنوعية للمحاليل العيارية، والانحراف المعياري والانحراف المعياري النسبي المئوي لقراءات الامتناسية النوعية.

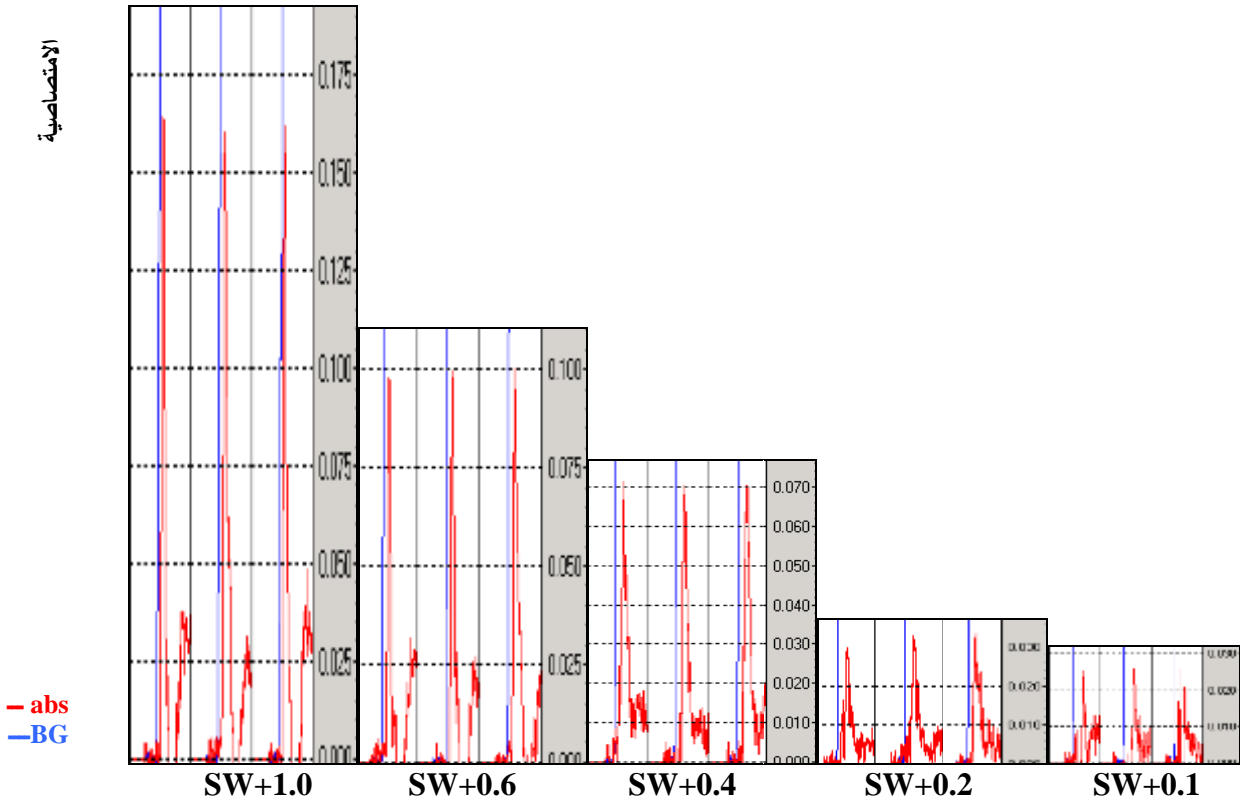
| SD | RSD% | الامتصاصية اللاتنوعية | الامتصاصية النوعية | تركيز الكاديوم المضاف (ppb) |
|--|------|--------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| إشارة التشويش أكبر من إشارة الامتناسية النوعية | | | | 0.0 |
| 0.0003 | 1.25 | 0.5066 | 0.0253 | 0.1 |
| | | 0.5297 | 0.0259 | |
| | | 1.0182 | 0.0258 | |
| | | 0.6848 | 0.0257 | |
| 0.0019 | 5.85 | 0.5873 | 0.0334 | 0.2 |
| | | 0.526 | 0.03 | |
| | | 0.5454 | 0.0331 | |
| | | 0.5529 | 0.0322 | |
| 0.001115 | 1.12 | 0.535 | 0.0703 | 0.4 |
| | | 0.611 | 0.07 | |
| | | 0.7522 | 0.0715 | |
| | | 0.6327 | 0.0706 | |
| 0.0011 | 1.12 | 0.3985 | 0.0981 | 0.6 |
| | | 0.6282 | 0.0998 | |
| | | 0.5217 | 0.1002 | |
| | | 0.5161 | 0.0994 | |
| 0.0023 | 1.43 | 0.4695 | 0.1647 | 1.0 |
| | | 0.5119 | 0.1601 | |
| | | 0.4377 | 0.1618 | |
| | | 0.473 | 0.1622 | |

تم اعتماد متوسط قيم الامتناسية النوعية المدونة في الجدول (3) في رسم منحنى المعايرة بغية تحديد نزر عنصر الكاديوم في ماء البحر تحديداً مباشراً باستخدام طريقة الإضافات العيارية، و حساب معامل الارتباط لمنحنى المعايرة الناتج، كما هو مبين في الشكل (8)، تبين النتائج أن تركيز نزر عنصر الكاديوم في عينة مياه البحر الطبيعية بلغ 0.038 ppb.



الشكل (8): منحنى المعايرة بطريقة الإضافات العيارية لنزر عنصر الكاديوم في مياه البحر باستخدام أنبوب الغرافيت المطلي ومصحح الديتريوم بوجود قالب تعديل من حمض الأزوت بتركيز 1.4M

يبين الشكل (9) قم الامتصاصية النوعية عند إجراء القياسات لسلسلة المحاليل العيارية المعتمدة في رسم منحنى المعايرة لتحديد نزر عنصر الكاديوم في عينة مياه البحر الطبيعية، باستخدام طريقة الإضافات العيارية.



الشكل (9) قم الامتصاصية النوعية لسلسلة المحاليل العيارية المعتمدة في رسم منحنى معايرة نزر عنصر الكاديوم في مياه البحر

2. دراسة إشارة الامتصاص الذري للكاديوم في وسط ماء البحر باستخدام قالب تعديل من حمض الكبريت: شملت هذه الدراسة المحاور الرئيسة الآتية: 1- دراسة تأثير سلسلة من تراكيز حمض الكبريت كقالب تعديل على إشارتي الامتصاصية النوعية واللاتوعية. 2- دراسة المنحنيات الحرارية لعنصر الكاديوم في وسط من حمض

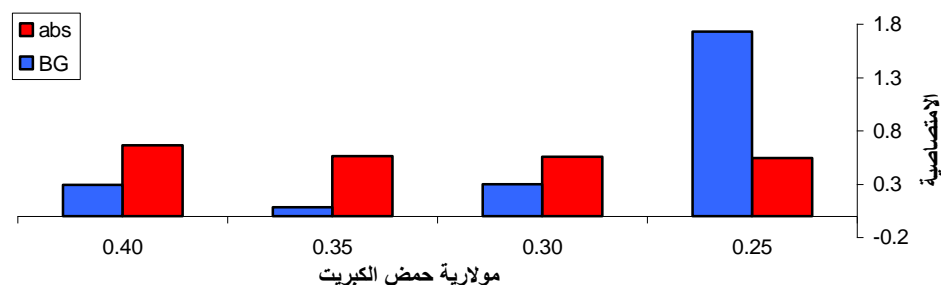
الكبريت كقالب تعديل. 3- تحديد نزر عنصر الكاديوم في مياه البحر باستخدام قالب تعديل من حمض الكبريت تحديداً مباشراً.

1.2. دراسة تأثير سلسلة من تراكيز حمض الكبريت كقالب تعديل في إشارة الامتصاصية النوعية واللاوعية لعنصر الكاديوم باستخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم:
تم حقن عنصر الكاديوم بتركيز 1ppb في ماء بحر، ثم درس تأثير سلسلة من تراكيز حمض الكبريت كقالب للتعديل في تحسين إشارة الامتصاص الذي لعنصر الكاديوم، وبناءً على دراسة سابقة أجريت لعنصر الكاديوم ضمن وسط من 0.5M NaCl [17]، تم اختيار سلسلة من التراكيز لحمض الكبريت كقالب للتعديل 0.25 , 0.30 , 0.35 , 0.40M، وجرى بادئ ذي بدء استخدام درجات حرارة الترميد والتذير التي حصلنا عليها من خلال دراسة حرارية سابقة لعنصر الكاديوم في وسط من 0.5M NaCl [17] كما هو مبين في الجدول (4).

الجدول (4): البرنامج الحراري المستخدم في دراسة نزر عنصر الكاديوم في مياه بحر مضاف إليها قالب تعديل من حمض الكبريت باستخدام الأنبوب المطلي والأنبوب ذي الصفيحة.

| Flow Rate of argon (l/min) | Heat Mode | Time(sec) | | Temp(°C) | |
|----------------------------|-----------|-----------|--------|----------|--------|
| | | PFT | Coated | PFT | Coated |
| 1.00 | RAMP | 80 | 80 | 95 | 95 |
| 1.00 | RAMP | 10 | 10 | 130 | 130 |
| 0.10 | RAMP | 10 | 10 | 700 | 600 |
| 0.00 | STEP | 10 | 10 | 700 | 600 |
| 0.00 | STEP | 3 | 3 | 1600 | 1200 |
| 1.00 | STEP | 2 | 2 | 2600 | 2400 |

يبين الشكل (10) أن التصحيح أمتد على طول مجال التراكيز المستخدمة لحمض الكبريت 0.25 – 0.40M ولحظ أن التركيز الأفضل لحمض الكبريت كقالب تعديل هو 0.35M كون أرضية الإشارة أخفض ما يمكن عند هذا التركيز.



الشكل (10): دراسة تأثير سلسلة من تراكيز حمض الكبريت كقالب تعديل على إشارة الامتصاصية النوعية واللاوعية لعنصر Cd بتركيز 1ppb في وسط من ماء البحر باستخدام أنبوب غرافيت مطلي ومصحح الديتريوم

2.2. دراسة المنحنيات الحرارية لعنصر الكاديوم في وسط من ماء البحر بوجود قالب تعديل من حمض

الكبريت وباستخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم :

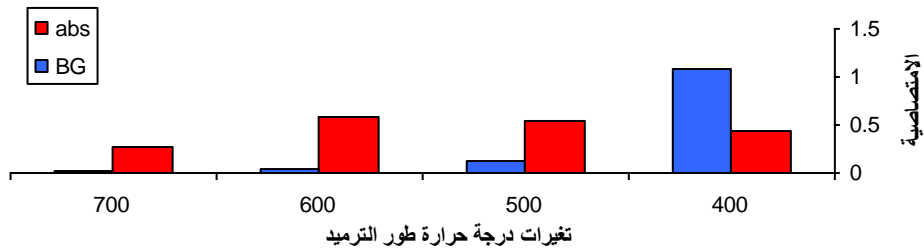
تم اعتماداً على النتائج التي حصلنا عليها من دراسة تأثير تركيز حمض الكبريت كقالب تعديل على إشارة الامتصاصية النوعية واللانوعية (الفقرة 1.2). اختيار التركيز 0.35M من حمض الكبريت كقالب تعديل مناسب لتحديد الـ Cd بتركيز 1ppb في وسط من ماء البحر تحديداً مباشراً.

حُضِرَ محلول لعنصر الكاديوم بتركيز 1ppb في وسط من ماء البحر وبوجود قالب تعديل من حمض الكبريت بتركيز 0.35M بغية إجراء الدراسة الحرارية لطوري الترميد والتذير.

1.2.2. دراسة درجة حرارة طور الترميد: تم تعديل البرنامج الحراري المبين في الجدول (4) بتثبيت درجة حرارة

التذير عند 1200°C وتغيير درجة حرارة الترميد ضمن المجال 400 – 700°C.

يظهر الشكل (11) أن قيم الامتصاصية النوعية تزداد تزايداً ضئيلاً حتى درجة حرارة الترميد 600°C ، لبدأ بعدها تطاير مبكر لنزر عنصر الكاديوم في مرحلة الترميد، وتم لحظه عبر الانخفاض الحاد في قيم الامتصاصية النوعية بعد درجة حرارة الترميد 600°C. من ناحية ثانية، لحظ الانخفاض الكبير في قيم الامتصاصية اللانوعية مع ارتفاع درجة حرارة الترميد.



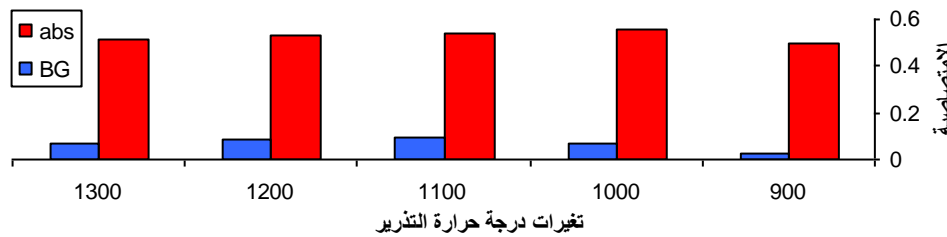
الشكل(11): دراسة تأثير درجة حرارة الترميد في إشارة الامتصاصية النوعية واللانوعية لـ Cd بتركيز 1ppb في وسط من ماء البحر بوجود 0.35M H₂SO₄ باستخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم

2.2.2. دراسة درجة حرارة طور التذير: تم تعديل البرنامج الحراري المبين في الجدول (4) بتثبيت درجة حرارة

الترميد عند 550°C وتغيير درجة حرارة التذير ضمن المجال 900 – 1300°C.

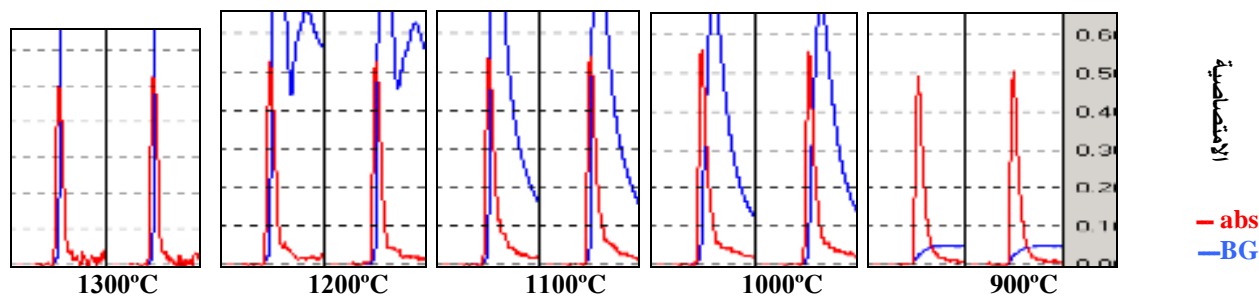
يبين الشكل (12) وجود تقارب في قيم الامتصاصية النوعية ضمن المجال الحراري 1000 – 1300°C، في

حين تزداد قيم الامتصاصية اللانوعية مع ارتفاع درجة حرارة التذير من 900 – 1100°C.



الشكل(12): دراسة تأثير درجة حرارة التذير في إشارة الامتصاصية النوعية واللانوعية لـ Cd بتركيز 1ppb في وسط من ماء البحر بوجود 0.35M H₂SO₄ باستخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم

يظهر الشكل (13) أن قمة الامتصاصية النوعية منخفضة عند درجة الحرارة 900°C مما يدل على أنها غير كافية لتذير عنصر الكاديوم تديراً كاملاً، إلا أن عملية التذير تصبح مكتملة ضمن المجال الحراري $1000 - 1300^{\circ}\text{C}$ ، كما يلحظ الشكل الجيد لقمة الامتصاصية النوعية وخلوها من التشوه أو التعرض، ما عدا تشويش بسيط يبدأ بالظهور عند درجة حرارة التذير 1300°C بعد قمة الامتصاصية النوعية.

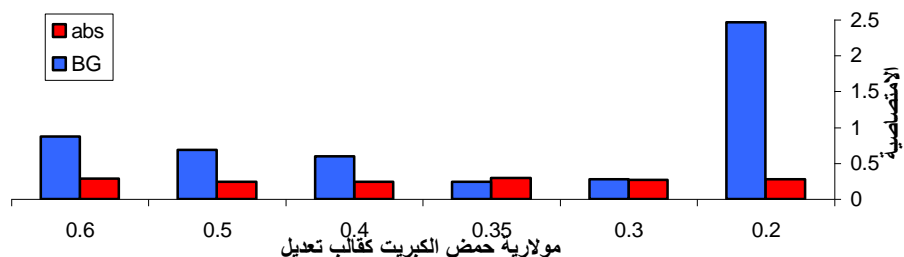


الشكل (13): قمم الامتصاصية النوعية عند تغيير درجة حرارة التذير مع ثبات درجة حرارة الترميد عند 550°C

3.2. دراسة تأثير سلسلة من تراكيز حمض الكبريت كقالب تعديل في إشارة الامتصاصية النوعية و اللانوعية

لعنصر الكاديوم باستخدام الأنبوب ذي الصفيحة ومصحح الديتريوم: تم استخدام الخطوات نفسها الواردة في الفقرة (2.1)، وبناءً عليه جرى اختيار سلسلة من التراكيز لحمض الكبريت كقالب للتعديل $0.2, 0.3, 0.35, 0.4, 0.5, 0.6\text{M}$ ، واستخدمت بادئ ذي بدء درجات حرارة الترميد والتذير التي حصلنا عليها من خلال الدراسة الحرارية السابقة لعنصر الكاديوم في وسط من 0.5M NaCl [17]. يبين الجدول (4) البرنامج الحراري المستخدم لدراسة نزر عنصر الكاديوم في وسط من ماء البحر باستخدام الأنبوب ذي الصفيحة، وتضمنت مرحلة التجفيف خطوتين بزمن طويل نسبياً.

يلحظ من الشكل (14) أن حمض الكبريت يلعب دوراً جيداً في تحسين إشارة الامتصاصية النوعية لعنصر الكاديوم في ماء البحر، وذلك على طول مجال التراكيز المستخدمة $0.2-0.6\text{M}$ ، حيث تأخذ الامتصاصية النوعية قيمة ثابتة تقريباً في حين تأخذ الامتصاصية اللانوعية قيمةً متناقصة حتى التركيز 0.35M لتأخذ بعدها بالتزايد. يُعدّ التركيز 0.35M من حمض الكبريت الأفضل كقالب تعديل بغية تحديد نزر عنصر الكاديوم في ماء البحر كون الامتصاصية اللانوعية هي الأخفض على طول مجال التراكيز المدروسة.



الشكل (14): دراسة تأثير سلسلة من تراكيز حمض الكبريت كقالب تعديل في إشارة الامتصاص النوعية واللانوعية

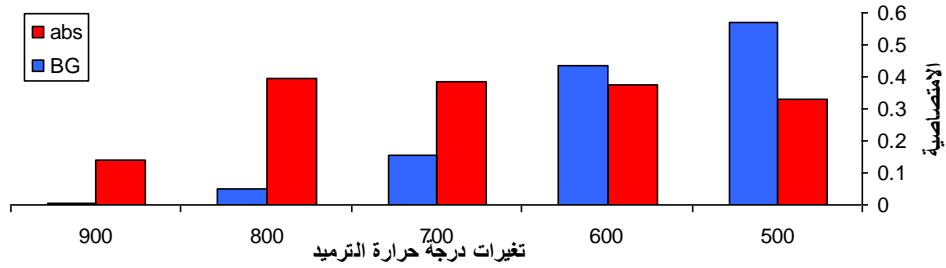
لـ Cd بتركيز 1ppb في وسط من ماء البحر باستخدام أنبوب ذو صفيحة ومصحح الديتريوم

4.2. دراسة المنحنيات الحرارية لعنصر الكاديوم في وسط من ماء البحر بوجود قالب تعديل من حمض

الكبريت وباستخدام الأنبوب ذي الصفيحة ومصحح الديتريوم:

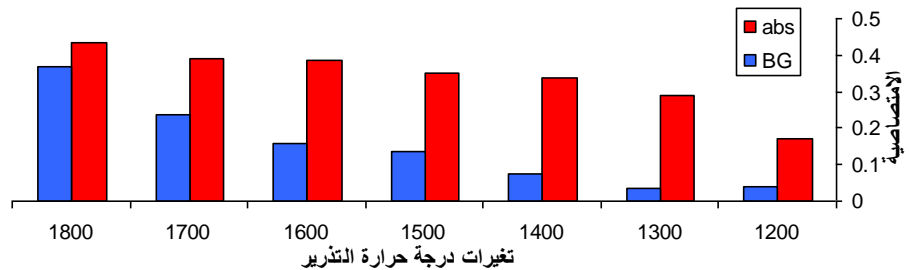
تم بالاعتماد على النتائج المترتبة عن دراسة تأثير سلسلة من تراكيز حمض الكبريت كقالب تعديل في إشارتي الامتصاصية النوعية واللانوعية (الفقرة 3.2) اختيار التركيز 0.35M من حمض الكبريت كقالب تعديل، وقد جرى لهذه الغاية تحضير محلول لعنصر الكاديوم بتركيز 1ppb في وسط من ماء البحر وبوجود قالب تعديل من حمض الكبريت بتركيز 0.35M بغية تنفيذ دراسة حرارية لطوري الترميد والتذير.

1.4.2. دراسة درجة حرارة طور الترميد: تم تعديل البرنامج الحراري المبين في الجدول (4) بتثبيت درجة حرارة التذير عند 1600°C وتغيير درجة حرارة الترميد ضمن المجال 500 – 900°C. يبدو من الشكل (15) أن الامتصاصية النوعية تأخذ قيمةً متقاربة حتى درجة الحرارة 800°C (باستثناء درجة الحرارة 500°C غير الكافية لفصل الركازة)، كما يلحظ انخفاض الامتصاصية اللانوعية مع ازدياد درجة حرارة الترميد المستخدمة.

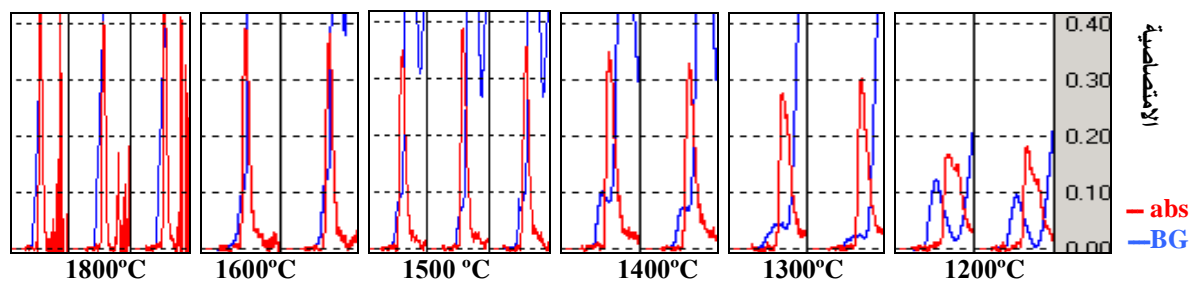


الشكل (15): دراسة تأثير درجة حرارة الترميد على إشارة الامتصاصية النوعية واللانوعية لـ 1ppb Cd في وسط من ماء البحر بوجود 0.35M H₂SO₄ باستخدام الأنبوب ذي الصفحة ومصحح الديتريوم

2.4.2. دراسة درجة حرارة طور التذير: تم تعديل البرنامج الحراري المبين في الجدول (4) بتثبيت درجة حرارة الترميد عند 750°C وتغيير درجة حرارة التذير ضمن المجال 1200 – 1800°C. يبين الشكل (16) ارتفاع إشارة الامتصاصية النوعية واللا نوعية مع ارتفاع درجة حرارة التذير. ويظهر الشكل (17) الفصل الجيد بين قمم الامتصاصية النوعية واللانوعية في درجات الحرارة المتدنية ثم يبدأ التداخل الجزئي بالازدياد مع ارتفاع درجة الحرارة، كما يلحظ بدء ظهور التشويش عند 1600°C ليلبغ حده الأعلى عند 1800°C.



الشكل (16): دراسة تأثير درجة حرارة التذير في إشارة الامتصاصية النوعية واللانوعية لـ 1ppb Cd في وسط من ماء البحر بوجود 0.35M H₂SO₄ باستخدام الأنبوب ذو صفحة ومصحح الديتريوم



الشكل(17): قمم الامتصاصية النوعية عند تغيير درجة الحرارة التذير مع ثبات درجة حرارة الترميد عند 750°C

5.2. تحديد الكاديوم في مياه البحر تحديداً مباشراً:

تم تطبيق الشروط المثلى التي حصلنا عليها وفق الدراسات السابقة من درجة حرارة ترميد ودرجة حرارة تذير وتركيز قالب التعديل والبرنامج الحراري، بغية تحديد نزر عنصر الكاديوم في عينة مياه بحر مجهولة التركيز تحديداً مباشراً (دون اللجوء لطرائق تحضير العينة) باستخدام طريقة الإضافات العيارية، ولتحقيق ذلك حضرت سلسلة محاليل أساسها ماء البحر نفسه الذي سبق وحدد تركيز الكاديوم فيه بطريقة الاستخلاص كما ورد في الفقرة (5.1)، وأضيف إليها قالب التعديل بالتركيز المناسب إلى جانب سلسلة محاليل عيارية لعنصر الكاديوم.

1.5.2. استخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم:

تم استخدام ماء البحر الذي سبق أن حددنا تركيز نزر عنصر الكاديوم فيه (مياه بحر طبيعية تركيز عنصر الكاديوم فيها 0.024 ppb) بقصد إجراء هذه الدراسة، حيث أخذت عينات عدة من مياه البحر الطبيعية حجم كل منها 100 ml وأضيف إليها إضافات عيارية عدة من عنصر الكاديوم ليصبح لدينا سلسلة من المحاليل العيارية أساسها ماء البحر على النحو الآتي: (0.0 , 0.1 , 0.2 , 0.4 , 0.6 , 1.0 ppb)، ثم أضيف إليها قالب تعديل من حمض الكبريت بتركيز 0.35M (بإضافة 1.98 ml من حمض الكبريت إلى 100 ml ماء بحر).

استخدمت تقانة التذرية الكهرحرارية مع أنبوب الغرافيت المطلي ومصحح الديتريوم في تحديد نزر عنصر الكاديوم في عينة مياه البحر تحديداً مباشراً وذلك بحقن 20µl من العينة ضمن أنبوب الغرافيت المطلي وتطبيق البرنامج الحراري المبين في الجدول (5).

الجدول(5): البرنامج الحراري المستخدم في تحديد نزر عنصر الكاديوم في عينة مياه بحر طبيعية تحديداً مباشراً باستخدام أنبوب الغرافيت المطلي و أنبوب الغرافيت ذي الصفحة.

| Flow Rate of argon (l/min) | Heat Mode | Time(sec) | | Temp(°C) | |
|----------------------------|-----------|-----------|--------|----------|--------|
| | | PFT | Coated | PFT | Coated |
| 1.00 | RAMP | 80 | 80 | 95 | 95 |
| 1.00 | RAMP | 10 | 10 | 130 | 130 |
| 0.10 | RAMP | 30 | 15 | 750 | 550 |
| 0.00 | STEP | 30 | 15 | 750 | 550 |
| 0.00 | STEP | 3 | 3 | 1500 | 1050 |
| 1.00 | STEP | 2 | 3 | 2600 | 2400 |

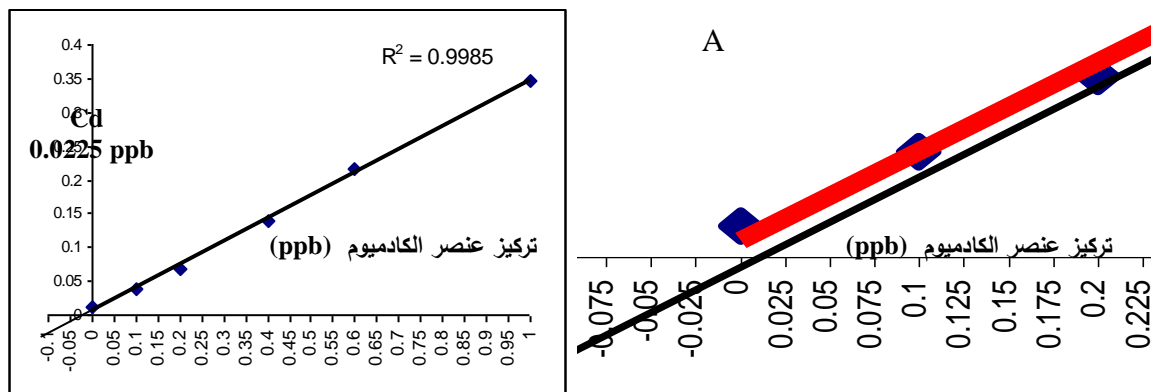
تم حقن كل من العينة المدروسة والمحاليل العيارية ثلاث مرات متتالية وسجلت قراءات الامتصاصية النوعية واللائقوية الموافقة لكل قياس، وجرى حساب متوسط القيم الموافقة للامتصاصية النوعية واللائقوية والانحراف المعياري

SD والانحراف المعياري النسبي المئوي RSD% للامتصاصية النوعية لكل من عينة مياه البحر الطبيعية والمحاليل العيارية، كما هو مبين في الجدول (6).

الجدول (6): القراءات الثلاث المتتالية ومتوسطاتها لكل من الامتصاصية النوعية واللانوعية للمحاليل العيارية والعينة المدروسة، والانحراف المعياري والانحراف المعياري النسبي المئوي الموافقة لقراءات الامتصاصية النوعية.

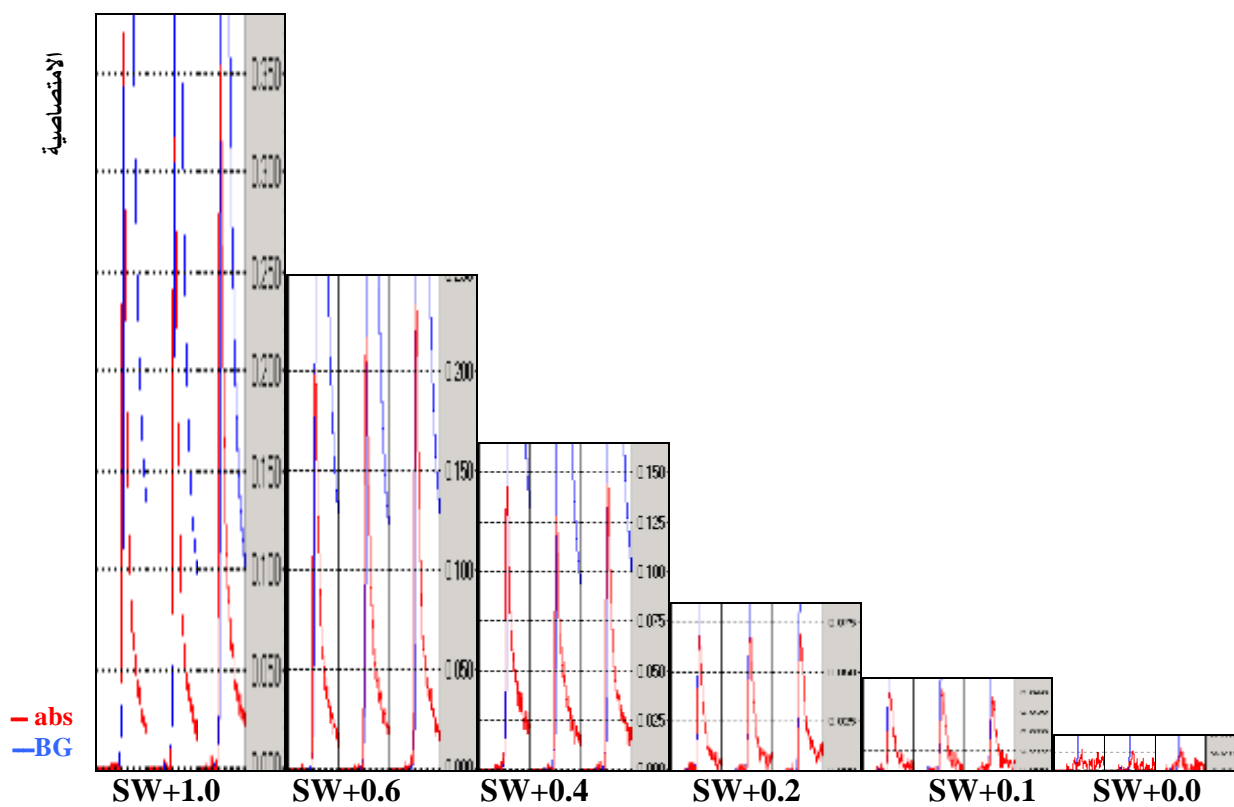
| SD | RSD% | الامتصاصية اللانوعية | الامتصاصية النوعية | تركيز الكاديوم المضاف ب-(ppb) |
|---------|------|-------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| 0.00085 | 7.19 | 0.1546 | 0.0118 | 0.00 |
| | | 0.1767 | 0.0110 | |
| | | 0.1134 | 0.0127 | |
| | | 0.1482 | 0.0118 | |
| 0.00176 | 4.40 | 0.0934 | 0.0398 | 0.10 |
| | | 0.1181 | 0.0419 | |
| | | 0.1104 | 0.0384 | |
| | | 0.1073 | 0.0400 | |
| 0.00090 | 1.31 | 0.121 | 0.0685 | 0.20 |
| | | 0.15 | 0.0677 | |
| | | 0.1343 | 0.0695 | |
| | | 0.1351 | 0.0686 | |
| 0.00907 | 6.56 | 0.12 | 0.1426 | 0.40 |
| | | 0.111 | 0.1278 | |
| | | 0.0856 | 0.1443 | |
| | | 0.1055 | 0.1382 | |
| 0.01606 | 7.40 | 0.2673 | 0.2013 | 0.60 |
| | | 0.1403 | 0.2162 | |
| | | 0.2217 | 0.2334 | |
| | | 0.2098 | 0.2170 | |
| 0.02223 | 6.41 | 0.1361 | 0.3650 | 1.00 |
| | | 0.3116 | 0.3220 | |
| | | 0.1495 | 0.3533 | |
| | | 0.1991 | 0.3468 | |

تم اعتماد متوسط قيم الامتصاصية النوعية المدونة في الجدول (6) في رسم منحنى المعايرة بغية تحديد نزر عنصر الكاديوم في ماء البحر تحديداً مباشراً باستخدام طريقة الإضافات العيارية و حساب معامل الارتباط لمنحنى المعايرة الناتج، كما هو مبين في الشكل (18)، تبين النتائج أن تركيز نزر عنصر الكاديوم في عينة مياه البحر الطبيعية بلغ 0.0225 ppb .



الشكل (18): منحنى المعايرة بطريقة الإضافات العيارية لنزر عنصر الكاديوم في مياه البحر باستخدام أنبوب الغرافيت المطلي ومصحح الديتريوم بوجود قالب تعديل من حمض الكبريت بتركيز 0.35M

يبين الشكل (19) قيم الامتصاصية النوعية للعينة وسلسلة المحاليل العيارية المعتمدة في رسم منحنى المعايرة لتحديد نزر عنصر الكاديوم في عينة مياه البحر الطبيعية، باستخدام طريقة الإضافات العيارية.



الشكل(19): قيم الامتصاصية النوعية للعينة وسلسلة المحاليل العيارية المعتمدة في رسم منحنى معايرة نزر عنصر الكاديوم في مياه البحر.

2.5.2. باستخدام الأنبوب ذي الصفيحة ومصحح الديتريوم:

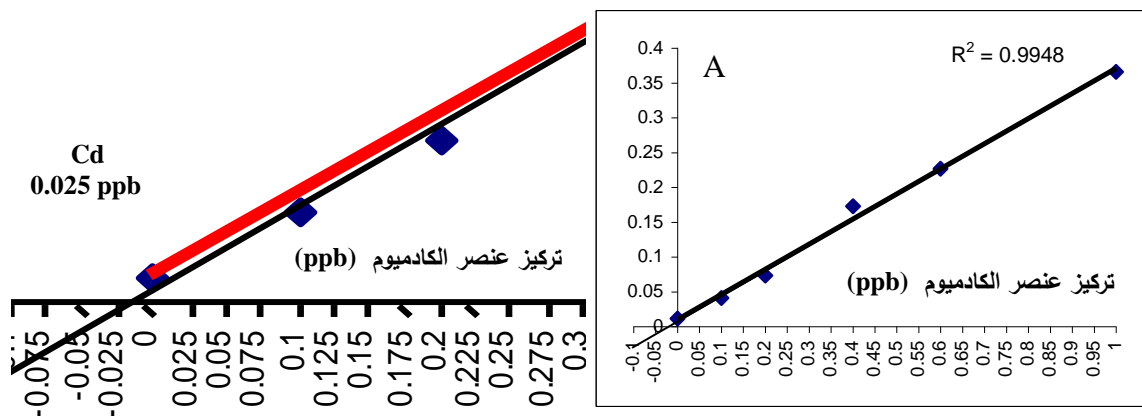
تم استخدام سلسلة المحاليل العيارية نفسها التي أساسها ماء البحر المحضرة بالفقرة (1.5.2)، ثم أضيف إليها قالب تعديل $0.35M H_2SO_4$ (بإضافة 1.98 ml حمض كبريت إلى 100 ml ماء بحر). واستكملت الدراسة على نحو مشابه لما ورد بالفقرة (1.5.2)، مستخدمين الأنبوب ذي الصفيحة بدلاً من الأنبوب المطلي.

تم حقن كل من العينة المدروسة والمحاليل العيارية ثلاث مرات متتالية وسجلت قراءات الامتصاصية النوعية واللانوعية الموافقة لكل قياس، وجرى حساب متوسط القيم الموافقة للامتصاصية النوعية واللانوعية والانحراف المعياري SD والانحراف المعياري النسبي المئوي RSD% للامتصاصية النوعية لكل من عينة مياه البحر الطبيعية والمحاليل العيارية، كما هو مبين في الجدول (7).

الجدول (7): القراءات الثلاث المتتالية ومتوسطاتها لكل من الامتصاصية النوعية واللانوعية للمحاليل العيارية والعينة المدروسة، والانحراف المعياري والانحراف المعياري النسبي المئوي الموافقة لقراءات الامتصاصية النوعية.

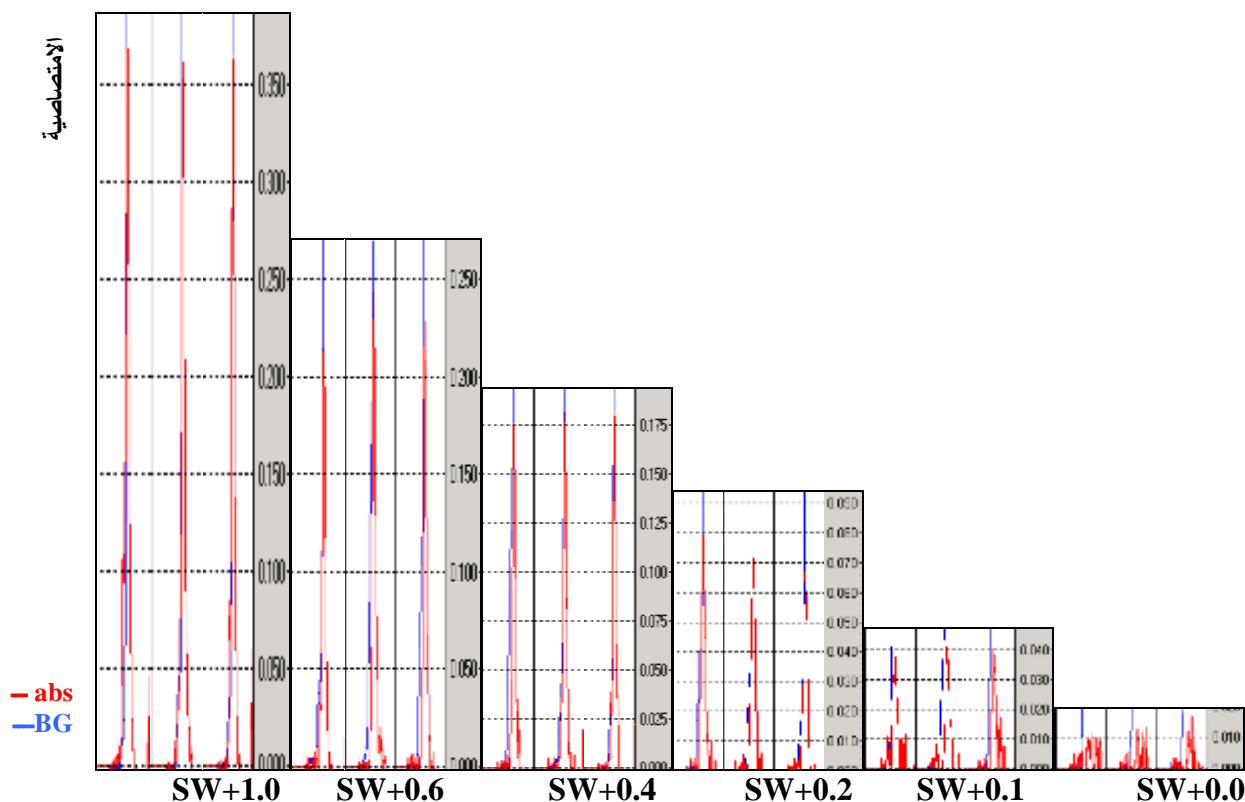
| SD | RSD% | الامتصاصية اللانوعية | الامتصاصية النوعية | تركيز الكاديوم المضاف ب-(ppb) |
|---------|-------|-------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| 0.00265 | 19.16 | 0.7993 | 0.0117 | 0.0 |
| | | 0.6953 | 0.0130 | |
| | | 0.8639 | 0.0168 | |
| | | 0.7862 | 0.0138 | |
| 0.00046 | 1.12 | 0.5366 | 0.0411 | 0.1 |
| | | 0.2242 | 0.0414 | |
| | | 0.1905 | 0.0405 | |
| | | 0.3171 | 0.0410 | |
| 0.00534 | 7.28 | 0.2038 | 0.0717 | 0.2 |
| | | 0.2124 | 0.0690 | |
| | | 0.1218 | 0.0793 | |
| | | 0.1793 | 0.0733 | |
| 0.00342 | 1.98 | 0.3316 | 0.1687 | 0.4 |
| | | 0.4916 | 0.1740 | |
| | | 0.4195 | 0.1751 | |
| | | 0.4142 | 0.1726 | |
| 0.01217 | 5.37 | 0.5184 | 0.2386 | 0.6 |
| | | 0.6165 | 0.2143 | |
| | | 0.6796 | 0.2278 | |
| | | 0.6048 | 0.2269 | |
| 0.00375 | 1.03 | 0.6663 | 0.3618 | 1.0 |
| | | 0.6649 | 0.3692 | |
| | | 0.7423 | 0.3666 | |
| | | 0.6912 | 0.3659 | |

تم اعتماد متوسط قيم الامتصاصية النوعية المدونة في الجدول (7) في رسم منحني المعايرة بغية تحديد نزر عنصر الكاديوم في ماء البحر تحديداً مباشراً باستخدام طريقة الإضافات العيارية و حساب معامل الارتباط لمنحني المعايرة الناتج، كما هو مبين في الشكل (20).



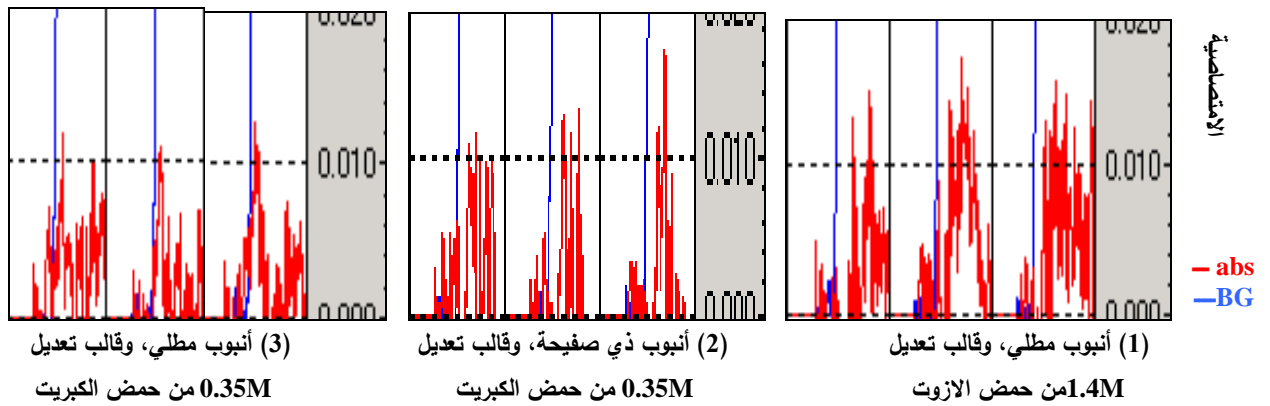
الشكل (20): منحنى المعايرة بطريقة الإضافات العيارية لنزر عنصر الكاديوم في مياه البحر باستخدام أنبوب الغرافيت ذي الصفحة ومصحح الديتريوم بوجود قالب تعديل من حمض الكبريت بتركيز 0.35M

تبين النتائج أن تركيز نزر عنصر الكاديوم في عينة مياه البحر الطبيعية بلغ 0.025 ppb. يبين الشكل (21) قم الامتصاصية النوعية عند إجراء القياسات للعينة المدروسة ولسلسلة المحاليل العيارية المعتمدة في رسم منحنى المعايرة لتحديد نزر عنصر الكاديوم في عينة مياه البحر الطبيعية، باستخدام طريقة الإضافات العيارية.



الشكل (21) قم الامتصاصية النوعية للعينة المدروسة ولسلسلة المحاليل العيارية المعتمدة في رسم منحنى معايرة نزر عنصر الكاديوم في مياه البحر.

يظهر الشكل (22) قمم الامتصاصية النوعية عند تحديد نزر عنصر الكاديوم تحديداً مباشراً في عينة مياه بحر طبيعية (بدون إضافات عيارية من عنصر الكاديوم)، وذلك عند استخدام الأنبوب المطلي مع قالب تعديل من حمض الأزوت و أنبوبي الغرافيت المطلي وذي الصفيحة مع قالب تعديل من حمض الكبريت. يبين الجدول (8) مقارنة بين النتائج التي توصلنا إليها عند تحديد نزر عنصر الكاديوم تحديداً مباشراً في عينة مياه البحر الطبيعية باستخدام قالب تعديل 1.4M من حمض الأزوت والأنبوب المطلي، وقالب تعديل 0.35M من حمض الكبريت مع الأنبوب المطلي والأنبوب ذي الصفيحة من جهة، وباستخدام طريقة الاستخلاص (APDC-CHCl₃) من جهة أخرى.



الشكل (22) قمم الامتصاصية النوعية لنزر عنصر الكاديوم في عينة مياه بحر طبيعية.

الجدول (8) مقارنة بين النتائج التي تم الحصول عليها من خلال التحديد المباشر لنزر عنصر الكاديوم في عينة مياه البحر الطبيعية وطريقة الاستخلاص (APDC-CHCl₃).

| (APDC-CHCl ₃) | Platform 0.35M H ₂ SO ₄ | Coated 0.35M H ₂ SO ₄ | Coated 1.4MHNO ₃ | طريقة تحديد نزر عنصر الكاديوم |
|---------------------------|---|---|--------------------------------|-------------------------------|
| 0.024 | 0.025 | 0.0225 | 0.038 | تركيز الـ Cd (μg/l) * |
| 100 | 104.2 | 93.75 | 158.3 | نسبة التركيز % ** |
| - | 0.23 | 0.25 | 0.54 | الحساسية (pg/0.0044abs) *** |

* تركيز نزر عنصر الكاديوم في مياه البحر الطبيعية مقدرة بـ (μg/l).

** النسبة المئوية لتركيز نزر عنصر الكاديوم بالتحديد المباشر بالمقارنة مع التركيز الناتج باستخدام طريقة الاستخلاص (APDC-CHCl₃).

*** حساسية الطريقة وفق الكتلة الموصوفة (Characteristic Mass) التي تعطي إشارة امتصاص لعنصر الكاديوم قدرها 0.0044abs، وفق العلاقة الآتية: (الحساسية وفق الكتلة الموصوفة بـ pg = تركيز المحلول العياري x 0.0044 x حجم العينة المحقونة \ امتصاصية المحلول العياري).

الاستنتاجات والتوصيات:

1. لا يمكن التمييز بين إشارة الامتصاصية النوعية والتشويش الحاصل عند استخدام الأنبوب المطلي وقالب تعديل 1.4M من حمض الازوت، مما يجعل عملية تحديد نزر عنصر الكاديوم في مياه البحر تحديداً مباشراً باستخدام منحنى معايرة مباشر غير ممكن في حين يمكن إجراء التحليل باستخدام طريقة الإضافات العيارية (الفقرة 1.5.1).

2. يمكن تمييز إشارة الامتصاصية النوعية عن التشويش (علماً أن قيم التشويش أكبر أو تساوي قيمة الامتصاصية النوعية) عند استخدام الأنبوب ذي الصفيحة وقالب تعديل 0.35M من حمض الكبريت، وبالتالي فإن عملية تحديد نزر عنصر الكاديوم في مياه البحر تحديداً مباشراً قد يكون ممكناً باستخدام منحنى معايرة مباشر (دون استخدام طريقة الإضافات العيارية) في حال تم حساب قيمة الامتصاصية النوعية من خلال الشكل ثم إسقاطها على منحنى المعايرة المباشر لاستنتاج التركيز، أما إجراء التحليل باستخدام طريقة الإضافات العيارية فهو ممكن (الفقرة 2.5.2).

3. يمكن تمييز إشارة الامتصاصية النوعية عن التشويش تمييزاً جيداً عند استخدام الأنبوب المطلي وقالب تعديل 0.35M من حمض الكبريت، وبالتالي فإن عملية تحديد نزر عنصر الكاديوم في مياه البحر تحديداً مباشراً ممكن باستخدام منحنى معايرة مباشر، كما يمكن إجراء التحليل باستخدام طريقة الإضافات العيارية (الفقرة 1.5.2).

4. تبين النتائج أن الحساسية الأفضل ما بين الطرائق المعتمدة لتحديد نزر عنصر الكاديوم في مياه البحر تحديداً مباشراً هي طريقة الأنبوب ذي الصفيحة مع قالب تعديل 0.35M من حمض الكبريت تليها طريقة الأنبوب المطلي مع قالب تعديل 0.35M من حمض الكبريت ثم طريقة الأنبوب المطلي مع قالب تعديل 1.4M من حمض الازوت، في حين لم ننجح بتحديد نزر عنصر الكاديوم تحديداً مباشراً باستخدام الأنبوب ذي الصفيحة وقالب تعديل من حمض الازوت.

5. نجد أن حساسيات الطرائق التي توصلنا إليها عند تحديد نزر عنصر الكاديوم في مياه البحر تحديداً مباشراً، وفق الكتلة الموصوفة (Characteristic Mass) التي تعطي إشارة امتصاص لعنصر الكاديوم قدرها 0.0044abs وفق العلاقة الآتية: (الحساسية وفق الكتلة الموصوفة بـ pg = تركيز المحلول العياري $0.0044 \times$ حجم العينة المحقونة \ امتصاصية المحلول العياري)، والتي بلغت:

(1) 0.54 pg/0.0044abs (عند استخدام أنبوب مطلي و $1.4M HNO_3$ كقالب تعديل).

(2) 0.25 pg/0.0044abs (عند استخدام أنبوب مطلي و $0.35M H_2SO_4$ كقالب تعديل).

(3) 0.23pg/0.0044abs (عند استخدام أنبوب ذي صفيحة و $0.35M H_2SO_4$ كقالب تعديل).

تُعدّ على الأغلب، أفضل من الحساسية التي حصل عليها M Hoening ورفاقه [1] وبالبالغة 0.4 pg/0.0044abs (عند تحديد نزر عنصر الكاديوم في مياه البحر تحديداً مباشراً وفق تقانة التذرية الكهرحرارية، والأنبوب ذي الصفيحة، ومزيج من غازي الأرغون والهيدروجين، ومصحح زيمان، وباستخدام طريقة الإضافات العيارية، وحساب مساحة القمة). ومن الحساسية التي حصل عليها M Grotti ورفاقه [3] وبالبالغة 0.85 pg/0.0044abs باستخدام الأنبوب المطلي، و 0.62 pg/0.0044abs باستخدام الأنبوب ذي الصفيحة، و 0.63 pg/0.0044abs باستخدام الأنبوب ذي الصفيحة ومزيج من فوسفات الأمونيوم و نترات المغنيزيوم كقالب تعديل، و 0.5 pg/0.0044abs باستخدام الأنبوب ذي الصفيحة وحمض الأوكزاليك كقالب تعديل، (عند تحديد نزر عنصر الكاديوم في عينات مياه بحر

مستخلصة بالطريقة الصلبة Solid-phase extraction وفق تقانة التذرية الكهرحرارية ومصحح زيمان). ومن الحساسية التي حصل عليها S, Cassiana ورفاقه [18] والتي بلغت 0.6 pg/0.0044abs (عند تحديد الكاديوم في البول وفق تقانة التذرية الكهرحرارية والأنبوب ذي الصفيحة مع مصحح زيمان ومزيج من البلاديوم والمغنيزيوم كقلاب تعديل).

6. تبين دراسات عدة أن تراكيز نزر عنصر الكاديوم في مياه البحر على الأغلب أكبر من 0.02ppb، فنجد بالدراسات التي قام بها محمد، عصام ويوسف، نور الدين [19,20] لتحديد بعض نزر العناصر الثقيلة في الشاطئ السوري أن نسبة العينات المدروسة والتي يكون تركيز الكاديوم فيها أكبر من 0.02ppb هي أكثر من 80%، ونجد بالدراسة التي قام بها K, Truus [12] ورفاقه لبحر البلطيق أن تركيز الكاديوم في جميع المواقع المدروسة أكبر من 0.02ppb، مما يجعل الطرائق التي توصلنا إليها في تحديد نزر عنصر الكاديوم في مياه البحر تحديداً مباشراً ممكنة في معظم الأحيان، وليست للمواقع الملوثة فقط كما تشير معظم الدراسات التي عملت على تحديد نزر عنصر الكاديوم في مياه البحر تحديداً مباشراً [1].

المراجع:

- [1] HOENIG, M; PUSKARIC, E; CHOISY, P; WARTEL, M. *Direct determination of high-and mid-volatile elements (Cd, Pb, Mn) in seawater by electrothermal AAS*, Analisis, 1991, 19, 285-291.
- [2] BOWEN, H. G. M. *Trace elements in Biochemistry*, Academic Press, New York, 1966.
- [3] 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.
- [4] KNOWLES, M. *Methods for the determination of Cadmium in seawater with zeeman background correction*, Varian instruments at work, 1987, AA-17.
- [5] TRAN, T. N. *Direct determination of As, Cu and Pb in Seawater by zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry*, Varian instruments at work, 1989, AA-92.
- [6] HOENIG, M; HOEYWEGHEN, P. V. *Direct determination of Mg in seawater by ETA-AAS with deuterium background correction using a platform and platinum matrix modifier*, Varian instruments at work, 1982, AA-67.
- [7] QUIGLEY, M. N; VERNON, F. *Determination of trace metal ion concentrations in seawater*, 1996, 7, 73, 671-675.
- [8] HARAGUCHI, H; FUWA, K. *Marine analysis by atomic absorption spectrometry*, Atomic Absorption Spectrometry, J. E. Cantle, Elsevier Scientific Company-Amsterdam, Netherlands, 1982, 95-122.
- [9] FAREY, B. J; NELSON, L. A. *Water and effluents*, Atomic Absorption Spectrometry, J. E. Cantle, Elsevier Scientific Company-Amsterdam, Netherlands, 1982, 67-94.
- [10] EBDON, L. *Fin, industrial and other chemicals*, Atomic Absorption Spectrometry, J. E. Cantle, Elsevier Scientific Company-Amsterdam, Netherlands, 1982, 395-445.
- [11] GEORGE, C. Y; CHAN, W. T. *Determination of lead in a chloride matrix by atomic absorption spectrometry using electrothermal vaporization and capacitively coupled*

- plasma atomization*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, March 1998, 13, 209–214.
- [12] TRUUS, K; VIITAK, A; VAHER, M; MUINASMAA, U; PAASRAND, K; TUVIKENE, R; LEVANDI, T. *Comparative determination of microelements in Baltic seawater and brown algae samples by atomic absorption spectrometric and inductively coupled plasma methods*, Proc. Estonian Acad. Sci. Chem, 2007, 56, 3, 122-133.
- [13] QUIGLEY, N. M; VERNON, F. *A matrix modification experiment for use in electrothermal atomic absorption spectrometry*, Journal of Chemical Education, 1996, 10, 73, 980-981.
- [14] CIMADEVILLA, E. A; WROBEL, K; ALFREDO, S. *Capabilities and limitations of different techniques in electrothermal atomic absorption spectrometry for direct monitoring of arsenic, cadmium and lead contamination of sea-water*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1995, 10(2), 149-54.
- [15] MARECHAL-ABRAM, N. *Direct determination of Cd in seawater by graphite furnace-atomic absorbance spectrometry with Zeeman-effect background correction*, Geoscience Reports of Shizuoka University, 2003, 30, 27-31
- [16] VOLYNSKY, A. B; AKMAN, S; DOGAN, C. E; KOKLU, U. *Application of colloidal palladium modifier for the determination of As, Sb and Pb in a spiced sea water sample by electrothermal atomic absorption spectrometry*. Spectrochim. Acta, Part B, 2001, 56, 2361–2369.
- [17] محمد، عصام؛ الشحنة، محمد؛ يوسف، نور الدين. *دراسة تأثير بعض الركائز على إشارة الامتصاص الذري لعنصر الكاديوم*. مجلة جامعة تشرين، 2007، المقالة قيد النشر.
- [18] CASSIANA, S. N; PAULO, R. M. C; PEDRO, V. O; ELISABETH, O. *W+Rh as permanent chemical modifier in simultaneous atomic absorption spectrometry: Interference studies on As, Cd, Pb and Se determination*, J. Braz. Chem. Soc. 2004, 15, 1, 75-82.
- [19] محمد، عصام؛ أبظلي، محمد هشام؛ يوسف، نور الدين. *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.
- [20] محمد، عصام؛ أبظلي، محمد هشام؛ يوسف، عبد اللطيف؛ يوسف، نور الدين. *تحديد آثار بعض العناصر المعدنية الثقيلة في المياه الشاطئية المقابلة لمدينة طرطوس بطريقة الامتصاص الذري*، مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث، 1995.

