

تحديد بعض العناصر النزرية وتوزعها في دقائق الغبار المعلق في الهواء الجوي باستخدام تقانات طيفية متعددة

الدكتور عصام محمد*

(قبل للنشر في 2000/6/24)

□ الملخص □

أصبحت ذرات دقائق الهواء الجوي في المدن الصناعية مزيجاً لمجموعة محتملة من المركبات السامة، تتطلب وجود مراقبة دائمة من أجل تقييم سويات التلوث. وتعد نزر العناصر المعدنية جزءاً من هذه الملوثات، يمكن من خلال معرفة تراكيزها الكلية في الهواء وكذلك توزعها في دقائق الهواء المختلفة الحجم تقييم خطر التلوث اعتماداً على سويات تواجدها الأعظمية من جهة واستكشاف المدة الزمنية لتواجدها من جهة أخرى.

تركزت الدراسة في هذا البحث على تحديد تراكيز نزر أكثر من 20 عنصراً من العناصر المعدنية وشبه المعدنية في دقائق الغبار المختلفة الأقطار و في دقائق الغبار الكلية أيضاً وذلك تحت شروط جوية مختلفة، حيث تم تجميع دقائق غبار الهواء المعلق خلال أشهر تشرين الثاني 1998، أيار، آب وأيلول 1999 وقسمت إلى خمس مراحل تبعاً لأقطار حركتها الديناميكية في الهواء باستخدام حاضن (Low Pressure Impactor , LPI 80/ 0.05) وذلك من المنطقة المحيطة بمركز أبحاث البيئة في مدينة (لا بيزغ - ألمانيا).

اعتمدنا في هذه الدراسة على طريقة التهضيم (Digestion Method) بحمض الآزوت المركز % 65 العالي النقاوة وذلك باستخدام فرن الأمواج الدقيقة (microwave) يعمل على ثلاث مراحل مختلفة من الضغط ودرجة الحرارة من أجل تحضير العينات المدروسة، ثم على مطيافية الأصدار الذرية للبلازما المقرونة حثياً والمربوطة مع مطيافية الكتلة - (ICP - MS) من أجل التحديد الكمي لتراكيز نزر معظم العناصر (ng/m^3) المدروسة، وعلى مطيافية أشعة رونتجن (RFA) من أجل تحديد المحتوى الكمي (ng/cm^2) لتوزع العناصر المدروسة ضمن دقائق الغبار المختلفة الحجم، بالإضافة إلى تقانات طيفية أخرى هي مطيافية الإصدار الذرية للبلازما المقرونة حثياً (ICP-AES) من أجل تحديد عنصر الكبريت ومطيافية الامتصاص الذرية بالتذرية الكهروحرارية (ETA-AAS) من أجل تحديد عنصر الكاديوم ومطيافية الامتصاص الذرية وفق تقانة الهدرجة (Hydride-AAS) من أجل تحديد عنصر As و Sb.

أظهرت النتائج ارتفاعاً في تراكيز العناصر الممتزة على سطوح دقائق أقطارها $< 2 \mu\text{m}$ منقولة من خارج المنطقة

المحيطة بالمنطقة المدروسة، وارتفاعاً في تراكيز عناصر أخرى ممتزة على سطوح دقائق مترسبة أقطارها $> 1 \mu\text{m}$ ذات مصدر محلي، حيث أبدت العناصر ضمن الدقائق المنقولة ارتفاعاً في تراكيزها خلال المرحلتين الرابعة والخامسة في الحاضن، في حين أبدت العناصر ضمن الدقائق المترسبة ارتفاعاً في تراكيزها خلال المراحل الثلاثة الأولى في الحاضن.

Determination of Trace Elements Content and their Distribution in Atmospheric Suspended Particles Using Various Spectrometry Methods.

Dr. Issam MOHAMAD*

(Accepted 24/6/2000)

□ ABSTRACT □

The atmospheric particulate matters of industrialized cities had become a mixture of potentially toxic substances whose concentrations must be mentioned to assess the pollution levels.

Trace metals and elements are part of these pollutants and the knowledge of their total concentrations in the air as well as their quantitative distribution in different air particle sizes are necessary to evaluate the pollution risk in terms of maximum levels and long term explore.

In the present work, a preliminary part of a study initiated for monitoring the trace element concentration levels present in the atmospheric particulate of the surrounding region of the Center for Environmental Research in Leipzig – Halle – Germany.

More than 20 metallic and metalloid elements have been determined in atmospheric suspended dust particles in the environment of Leipzig city, along a period of four months in different weather conditions including November 1998 and May, August & September 1999, whereas these air-dust particles of different diameters were collected in a low pressure impactor, LPI 80/0,05 according to their aerodynamic diameter. In addition, this impactor consists of filter, which distributed to five impaction stages.

Using pure nitric acid (65%) in a microwave oven consisting of three different stages of pressure and temperature digested the samples in this study.

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) was used for quantitative determination of the great part of the elements in ng/m^3 , Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GF-AAS) has been employed for the determination of Cd, Hydride-AAS for the determination of Sb, As and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) for the determination of sulfur. In addition, Roentgen Fluorescence Analysis (RFA) was used for quantitative distribution of the studied elements in ng/cm^2 .

Results revealed high concentrations of the elements absorbed on the surface of the particles (diameter $>2\mu\text{m}$) were transported from outside surroundings. On the other hand, we observed high concentrations of the elements absorbed on the surface of the deposited urbane particles (diameter $<1\mu\text{m}$). The element concentrations in the transported air particles collected during the fourth and fifth stages of the impactor were high, whereas the high element concentrations in the deposited particles were collected during the first three stages of the impactor.

* Associate Professor, Chemistry Department, Faculty of sciences, Tishreen University, Lattakia-Syria.

مقدمة :

يعد الغلاف الهوائي للأرض مزيجاً لمواد صلبة، سائلة وغازية، حيث تتناثر دقائق المواد الصلبة والسائلة في الجو مكونة ما يسمى بذرات الهواء الجوي. من هذا المفهوم يتضح لنا بأن الهواء يحمل معه جزيئات صلبة أو سائلة، غالباً ما تكون غروية. تحتوي بالإضافة إلى جزيئات الماء على مواد ومركبات مختلفة.

تشكل المركبات الصلبة المتناثرة في الغلاف الجوي ما يسمى بالغبار، أما المركبات السائلة المتناثرة فتشكل ما يسمى بالضباب، والغبار ما هو إلا جزيئات دقيقة رست أو تخرت ببطء وكونت باتحادها مع بعضها البعض دقائق مختلفة الحجم، أما الغبار المعلق ما هو إلا دقائق متطايرة في الهواء، تناقصت سرعة تساقطها بشكل ملحوظ تحت تأثير قوة دفع الهواء لها، بحيث أصبح من الممكن إهمالها عملياً.

تتدفق دقائق الغبار المعلق الموجودة في الهواء إلى داخل الجهاز التنفسي البشري عن طريق التنفس لتخزن في مناطق متعددة منه، ويتعلق تسرب دقائق الهواء ونفوذها إلى جهاز التنفس البشري وترسبها في مناطق مختلفة منه جوهرياً بأقطار حركتها في الهواء. حيث يمكن لدقائق الغبار الصغيرة أن تتدفق إلى أبعد موضع ضمن الجهاز التنفسي لتتوضع فيه، ولدى توضعها تخزن هذه الدقائق وتستقر. فالجزيئات التي أقطارها من مرتبة $10 \mu m$ تستقر بنسبة 50% في القصبة الهوائية والشعب الهوائية. في حين تتسرب الدقائق الأصغر ذات أقطار من مرتبة 4mm بنسبة 50% إلى الحويصلات الرئوية حيث يتم تبادل الغازات، أما دقائق الغبار والتي أقطارها من مرتبة أصغر من 0.05mm فتتأرجح مع تيار الهواء داخل المجاري التنفسية لتعود وتخرج ثانية بواسطة الزفير دون أن تستقر داخل الجهاز التنفسي.

تكون المواد الدقيقة الحاوية على مواد عضوية و لاعضوية إحدى ملوثات الهواء الهامة جداً. وتقسم مصادر المواد الدقيقة المتناثرة في الهواء الجوي إلى نوعين هما: مصادر طبيعية ومصادر بشرية [1,2]. وتشكل الذرات المعلقة في الهواء بمصدرها البشري ما يعادل سنوياً 60% من كمية الذرات الكلية المنقولة عبر الهواء الجوي [3].

تتركز المصادر الرئيسية للتلوث في المدن الكبرى على حركة السير، درجات الحرارة المرتفعة وما تصدره المصانع وتشكل مركبات ثنائي أكسيد الكبريت، الدقائق العالقة، أكاسيد الآزوت، أحادي أكسيد الكربون، الهيدروكربونات وملوثات الكيمياء الضوئية المشتقات الرئيسية الملوثة الناتجة عن هذه المصادر. وتظهر هذه الملوثات تغيرات هامة خلال الفصول، الأسابيع، الأيام، الساعات وأحياناً الدقائق [4].

تعد عمليات التلوث المتزايدة خصوصاً في المدن والعواصم المتطورة صناعياً هي المسؤولة عن رداءة هوائنا الجوي بحيث غدت دقائق الهواء المحيطة بهذه المدن مزيجاً لمجموعة من المواد السامة بتركيز تيدوفي الكثير من هذه المدن ضارة بالصحة العامة للإنسان [5]. مما يتطلب ضرورة تحديد نسب توزيعها وتركيبها الكيميائي ونسبة نظائرها [6,7].

تشكل العناصر المعدنية الثقيلة جزءاً هاماً من الملوثات التي يمكن بمراقبة نسب تواجدتها في دقائق الغبار المعلق إعطاء تقييم ذي شأن عن نوعية الهواء. وتعد مجموعة المراقبة المتضمنة تحديد تراكيز هذه العناصر المعدنية إضافة إلى نسبة توزيعها في دقائق ذرات الهواء المختلفة الحجم وسيلة للحد من خطر التلوث الجوي بعد تحديد سوياتها العظمى المتواجدة فيها من جهة وتحديد المدة الزمنية لهذا التواجد من جهة أخرى [8].

انطلاقاً من المفاهيم سابقة الذكر أعلاه، تناولت الدراسة في هذا البحث تحديد نزر العناصر الثقيلة في دقائق الغبار المعلق باستخدام تقانات طيفية شملت تقانات (AAS)، (ICP-AES)، (ICP-MS) وذلك تبعاً لنوعية العنصر المدروس، إضافة إلى دراسة توزيع هذه العناصر تبعاً لأقطارها باستخدام فلتر من النوع TEDLAR FILTER FOLIE، يوضع ضمن حاضن قسم إلى خمسة مراحل [7]، تتضمن كل مرحلة من هذه المراحل تقوياً متوافقة مع أقطار دقائق الغبار الموجودة في الهواء الجوي، حيث تتجمع دقائق الغبار الأكبر حجماً في المراحل العليا للحاضن وتتتابع عملية تجميع الدقائق بشكل متوال على هذه الثقوب وفقاً لأقطارها من الأعلى إلى الأسفل.

طرائق الدراسة :

شملت هذه الدراسة أشهر تشرين الثاني 1998، أيار، آب وأيلول 1999، أي الفصول التالية: الخريف، الربيع والصيف، وتم جمع العينات من المنطقة المحيطة بمعهد أبحاث البيئة في مدينة لايبزغ - ألمانيا، حيث وضع الحاضن الموصول إلى مضخة هوائية تعمل بإستطاعة $0.08\text{m}^3/\text{min}$ على إرتفاع بحدود 12 m عن سطح الأرض ولمدة تراوحت في أذناها 88 ساعة وفي أعلاها 96 ساعة تبعاً للأحوال الجوية السائدة. وقد تراوح حجم الهواء الداخل إلى الحاضن ما بين 462m^3 (423 - وفقاً لشروط الإعتيان المرفقة في الجدول 1).

بعد جمع العينات ، نخرج الفلتر من الحاضن ونقوم في البدء بتعداد النقاط على كل فلتر تبعاً لكل مرحلة من مراحل التجميع، يوزن الفلتر مع دقائق الغبار ويتم حساب وزن دقائق الغبار في النقطة الواحدة تبعاً لكل مرحلة، يؤخذ عدد محدد من النقاط وتهضم مع الفلتر بإضافة 5 ml من حمض الآزوت المركز 65% العالي النقاوة وذلك ضمن أوعية من التفلون محكمة الإغلاق [9]، باستخدام فرن Microwave. حيث تهضم العينات ضمنه على ثلاث مراحل مختلفة في الضغط ودرجة الحرارة .

بعد التهضم تترك العبوات في درجة حرارة الغرفة حتى تبرد، ثم تنقل العينات إلى عبوات من البولي إيثيلين وتمدد بماء ثنائي التطهير حتى 50 ml بعد أن يضاف إليه $500\ \mu\text{l}$ من محلول عياري يحتوي على (Rh+Re). يهضم المحلول الفارغ Blank solution الحاوي على فلتر فارغ و 500ml من محلول (Rh+Re) العياري بحمض الآزوت المركز 65% عالي النقاوة وذلك بالطريقة نفسها التي تعالج بها العينات المدروسة.

الأجهزة و الأدوات المستخدمة:

1-حاضن لجمع العينات يتألف من خمس مراحل [10] من النوع :

Low pressure impactor Type LPI 80/ 0.05

2-فلتر من النوع Tedlar filter folie

3-مضخة هوائية تعمل بإستطاعة $0.08\ \text{m}^3/\text{min}$ [10] من النوع :

Vakuumpumpe Type FV 31/ 1.1

4-فرن (Microwave MBS 2000) يعمل على ثلاث مراحل مختلفة في الضغط ودرجة الحرارة .

5-جهاز (Elan 5000, Perkin Elmer) ICP-MS مع مرذاذ يعمل بالهواء المضغوط لتحديد جميع العناصر المدروسة عدا (S, As, Sb, Cd) ويعمل الجهاز تحت الشروط التالية [2,11,12].

-الاستطاعة : 1000 W

-غاز الأرجون : غاز التذير $1.12\ \text{l}/\text{min}$ ، الغاز المساعد (الاحتياطي) $0.8\ \text{l}/\text{min}$ ، غاز البلازما (تبريد) $15\ \text{l}/\text{min}$

-المحلول :سرعة التذير $1.4\ \text{ml}/\text{min}$

-زمن القياس : 625 ms /cycle

6- جهاز (Spectroflame,Spectro. A. I),(Poly. / Mono.)ICP-AES (مع مرذاذ يعمل بالهواء المضغوط لتحديد عنصر الكبريت ويعمل الجهاز تحت الشروط التالية [13].

-الاستطاعة : 1200 W

-غاز الأرجون :غاز التذير $1\ \text{l}/\text{min}$ ، الغاز الاحتياطي (المساعد) $0.5-1\ \text{l}/\text{min}$ غاز البلازما(تبريد) $15\ \text{l}/\text{min}$.

-زمن تكامل الإشارة : 3000 ms

7-جهاز AAS (SIMAA 6000, Perkin Elmer) مع فرن من الغرافيت لتحديد عنصر Cd ويعمل وفق تصحيح زيمان لأرضية الإشارة (Zeeman – BG).

8-جهاز AAS (PE 4100 ZL, Perkin Elmer) مع فرن من الغرافيت (GF) أو مع جهاز FIAS 4000 (flow injection analysis) لتشكيل الهيدريدات من أجل تحديد عنصري As, Sb ويعمل وفق تصحيح زيمان لأرضية الإشارة (Zeeman - BG)

8-جهاز RFA (Roentgen fluorescence analysis), (Noran Instruments) من أجل التحديد الكمي لتوزيع العناصر المدروسة ng / cm^2 في دقائق الغبار المعلق على الفلتر في كل نقطة وفقاً لأقطارها وتبعاً للمراحل التي تتجمع بها ضمن الحاضن.

شروط الإعتيان:

يوضح الجدول 1 شروط الإعتيان المتبعة خلال مراحل الدراسة.

جدول 1 : شروط الإعتيان

تاريخ الإعتيان	مدة الإعتيان	عدد مراحل الحاضن	حجم الهواء الداخل إلى الحاضن (m^3)	الأحوال الجوية
9-12/11/1998	88h 8'	5	423.0	غائم، عاصف، ماطر، مثلج أحياناً
21-25/5/1999	h93	5	446.4	غائم، ريح خفيف، ماطر
9-13/8/1999	96h	5	460.8	متقلب، صحو إلى غائم، ماطر أحياناً
3-7/9/1999	h96	5	460.8	صحو إلى غائم أحياناً مع رياح متوسطة الشدة

النتائج :

تبين الجداول (2-9) والأشكال (1-14) أهم النتائج التي حصلنا عليها.

جدول 2 : (العدد الكلي للدقائق، قطر الدقيقة، الوزن الكلي للدقائق، وزن الدقائق في النقطة الواحدة) تبعاً لكل مرحلة من مراحل الجمع ضمن الحاضن وتاريخ الجمع.

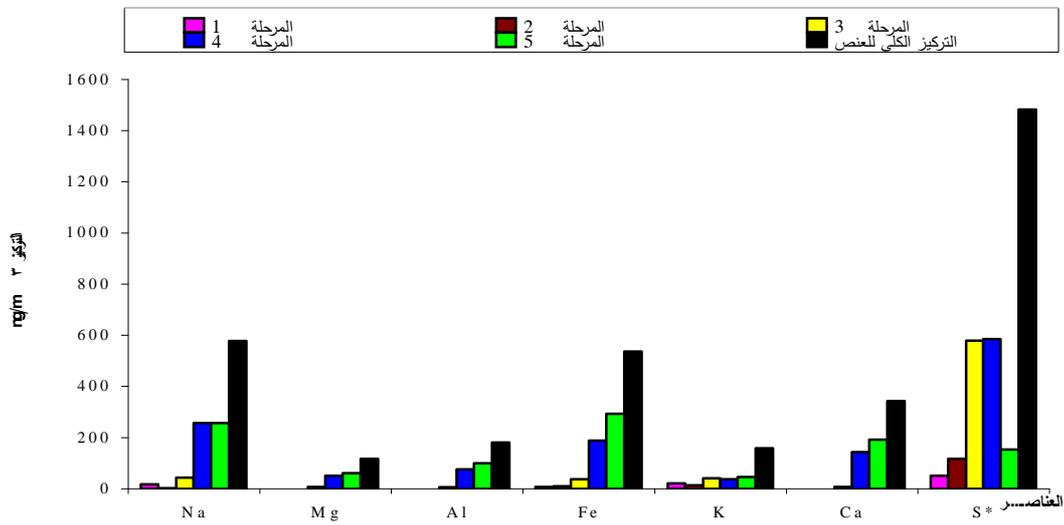
وزن الدقائق في النقطة الواحدة (mg)				الوزن الكلي للدقائق (mg)				قطر الدقيقة (μm)	العدد الكلي للنقاط	المرحلة
3-7 /9/99	9-13 /8/99	21-25 /5/99	9-12 /11/9	3-7 /9/99	9-13 /8/99	21-25 /5/99	9-12 /11/9			
			8				8			
0.004	0.003	0.005	0.006	0.61	0.47	0.75	0.82	0.085	147	1
0.015	0.007	0.016	0.012	1.90	0.87	1.99	1.48	0.250	123	2
0.329	0.109	0.448	0.466	3.62	1.20	4.93	5.13	0.710	11	3
0.065	0.070	0.123	0.102	1.62	1.74	3.07	2.54	2.000	25	4
0.107	0.408	0.300	0.278	0.96	3.67	2.70	2.50	5.900	9	5

جدول 3: تراكيز العناصر المدروسة ng/m^3 في دقائق الغبار المترسبة على الفلتر تبعاً لكل مرحلة والموجودة

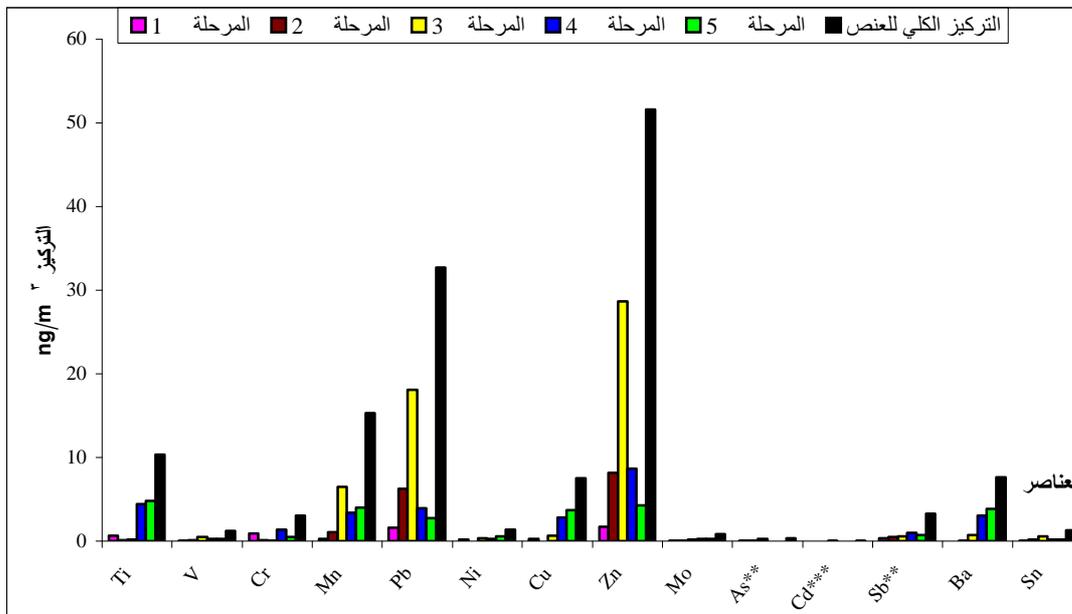
في 423 m^3 من الهواء تم جمعها خلال 8' 88h مابين 9-12/11/1998.

العنصر	المرحلة التركيز	1	2	3	4	5	التركيز الكلي للعنصر
Na	ng/m3	16.61	2.45	43.76	256.73	257.36	576.91
Mg	ng/m3	0.00	0.00	7.23	50.08	60.36	.67117
Al	ng/m3	0.00	0.00	5.05	75.76	100.10	91.180
Fe	ng/m3	7.47	9.42	38.28	188.18	292.26	535.61
K	ng/m3	19.83	13.10	42.34	37.49	44.94	157.70
Ca	ng/m3	0.00	0.00	8.42	142.46	192.66	343.54
S*	ng/m3	51.43	116.31	578.93	584.78	152.13	1483.58
Ti	ng/m3	0.65	0.16	0.24	4.46	4.83	10.34
V	ng/m3	0.05	0.13	0.52	0.30	0.26	1.26
Cr	ng/m3	0.94	0.15	0.09	1.38	0.48	3.04
Mn	ng/m3	0.31	1.09	6.49	3.44	4.01	15.34
Pb	ng/m3	1.60	6.26	18.10	3.95	2.77	32.68
Ni	ng/m3	0.20	0.00	0.33	0.30	0.55	1.38
Cu	ng/m3	0.31	0.00	0.65	2.86	3.71	7.53
Zn	ng/m3	1.74	8.21	28.66	8.70	4.33	51.64
Mo	ng/m3	0.05	0.09	0.21	0.26	0.29	0.90
As**	ng/m3	0.04	0.07	0.26	0.01	0.01	0.39
Cd***	ng/m3	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.06
Sb**	ng/m3	0.40	0.48	0.59	1.03	0.75	3.25
Ba	ng/m3	0.00	0.07	0.72	3.04	3.86	7.69
Sn	ng/m3	0.09	0.21	0.55	0.25	0.21	1.31

(GF-AAS) ETA-AAS :*** (Hydride generation-AAS) FIAS-AAS : ** ICP-AES :*



الشكل 1 : تراكيز نزر بعض العناصر المدروسة ng/m^3 في دقائق الغبار المترسبة على الفلتر تبعاً لكل مرحلة والموجودة في 423m^3 من الهواء تم جمعها خلال 8^h 88 ما بين 9-12/11/1998.



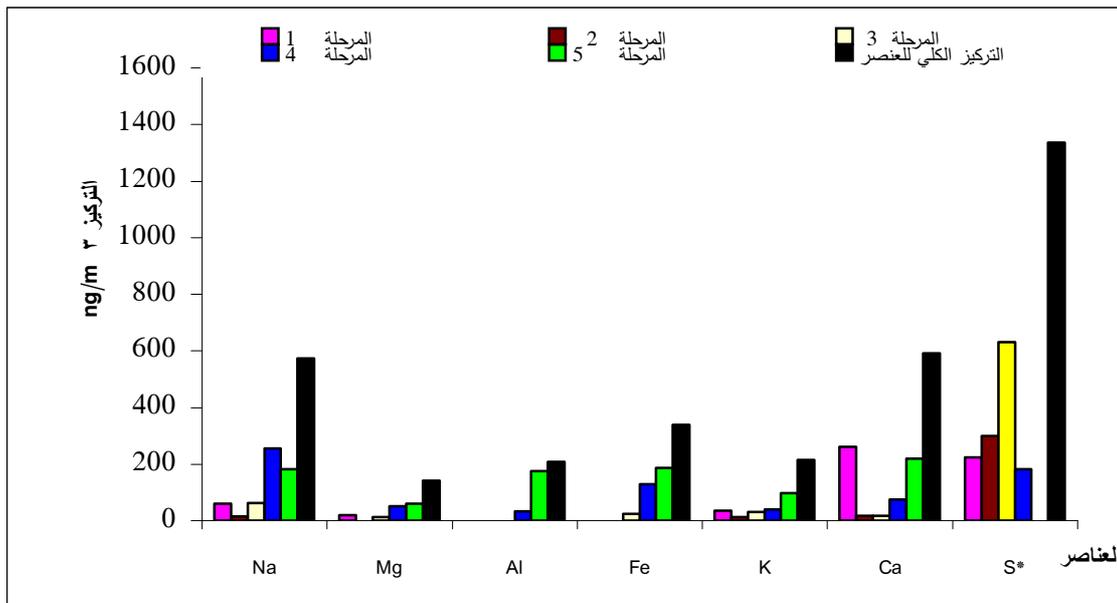
الشكل 2 : تراكيز نزر بعض العناصر المدروسة ng/m^3 في دقائق الغبار المترسبة على الفلتر تبعاً لكل مرحلة والموجودة في 423m^3 من الهواء تم جمعها خلال 8^h 88 ما بين 9-12/11/1998.

جدول 4 : تراكيز العناصر المدروسة ng/m^3 في دقائق الغبار المترسبة على الفلتر تبعاً لكل مرحلة والموجودة في 446.4m^3 من الهواء تم جمعها خلال 93h ما بين 21-52/5/1999.

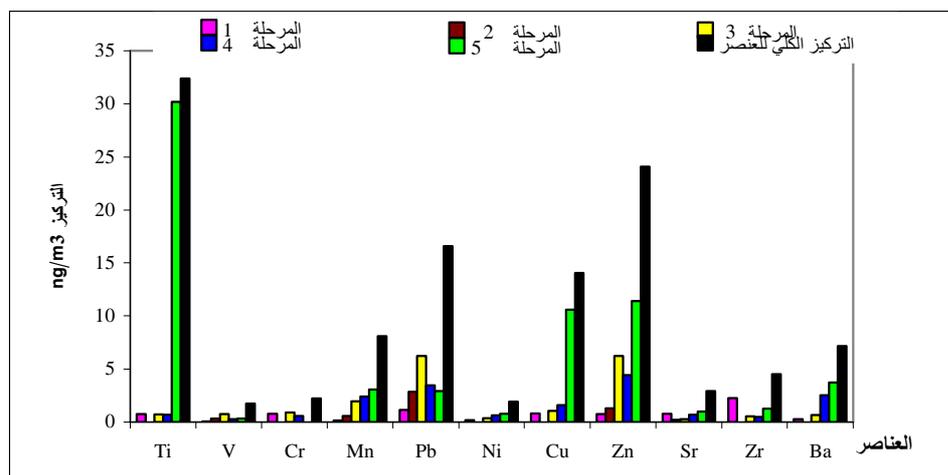
العنصر	المرحلة 1	المرحلة 2	المرحلة 3	المرحلة 4	المرحلة 5	التركيز الكلي للعنصر
Na	58.93	16.22	61.79	253.86	182.34	573.13
Mg	18.98	0.00	13.58	49.99	60.26	142.81
Al	0.00	0.00	0.00	34.28	175.07	209.35
Fe	0.00	0.00	24.31	128.00	186.55	338.85

214.78	98.06	39.42	30.29	12.51	34.51	ng/m ³	K
592.26	220.49	75.45	17.97	17.83	260.52	ng/m ³	Ca
1336.82	0.00	182.17	630.89	298.84	224.92	ng/m ³	S*
32.39	30.21	0.69	0.73	0.00	0.76	ng/m ³	Ti
1.73	0.33	0.26	0.75	0.33	0.06	ng/m ³	V
2.23	0.00	0.56	0.88	0.00	0.79	ng/m ³	Cr
8.10	3.06	2.39	1.94	0.56	0.15	ng/m ³	Mn
16.58	2.93	3.45	6.22	2.85	1.13	ng/m ³	Pb
1.92	0.78	0.61	0.36	0.00	0.17	ng/m ³	Ni
14.06	10.60	1.59	1.07	0.00	0.80	ng/m ³	Cu
24.08	11.41	4.43	216.	1.28	0.75	ng/m ³	Zn
2.90	0.97	.700	.260	0.19	0.78	ng/m ³	Sr
4.52	1.26	0.48	0.53	0.00	2.25	ng/m ³	Zr
7.16	3.75	2.52	0.65	0.00	0.25	ng/m ³	Ba

ICP-AES:*



الشكل 3 : تراكيز نزر بعض العناصر المدروسة ng/m³ في دقائق الغبار المترسبة على الفلتر تبعاً لكلمرحلة والموجودة في 446.4m³ من الهواء تم جمعها خلال 93h ما بين 21- 25/5/1999.



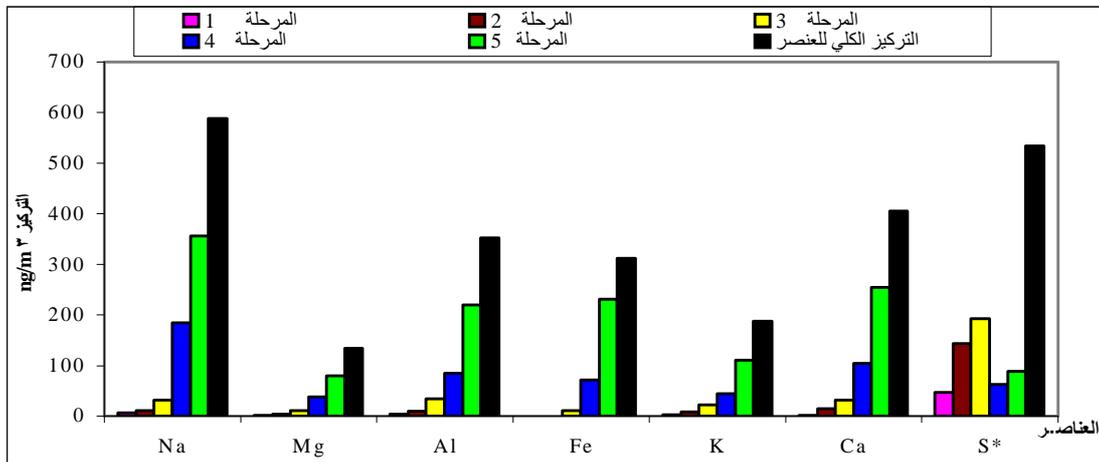
الشكل 4: تراكيز نزر بعض العناصر المدروسة ng/m^3 في دقائق الغبار المترسبة على الفلتر تبعاً لكل مرحلة والموجودة في 446.4m^3 من الهواء تم جمعها خلال 93h ما بين 21-25/5/1999.

جدول 5 : تراكيز العناصر المدروسة ng/m^3 في دقائق الغبار المترسبة على الفلتر تبعاً لكل مرحلة والموجودة في 460.8 m^3 من الهواء تم جمعها خلال 96h ما بين 9-13/8/1999.

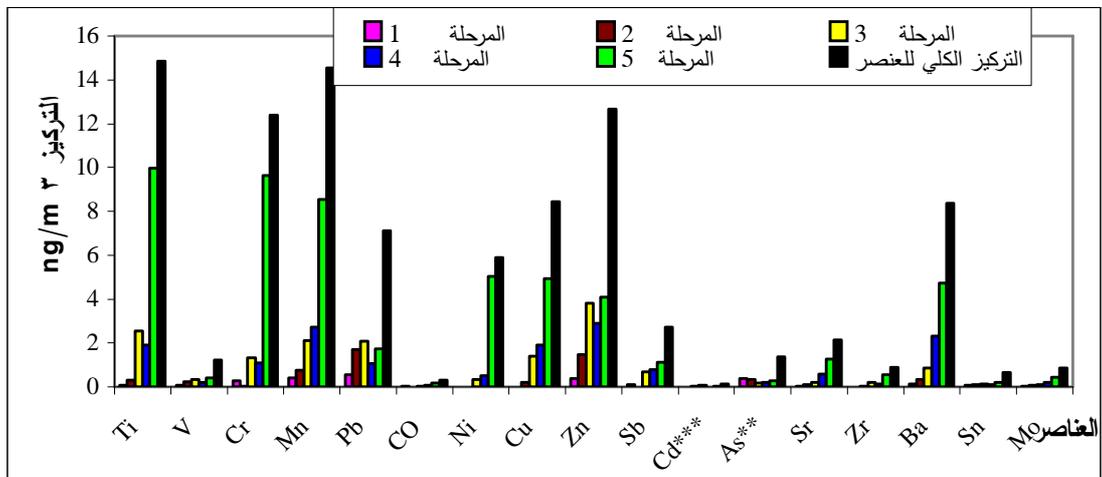
العنصر	المرحلة التركيز	1	2	3	4	5	التركيز الكلية للعنصر
Na	ng/m^3	5.58	10.61	31.51	184.05	356.08	587.83
Mg	ng/m^3	1.69	3.49	11.03	37.71	79.69	133.61
Al	ng/m^3	3.64	10.04	34.31	84.66	219.62	352.27
Fe	ng/m^3	0.00	0.00	10.60	70.69	230.54	311.83
K	ng/m^3	2.46	8.35	22.12	44.36	110.43	187.72
Ca	ng/m^3	0.78	14.88	32.10	103.79	253.93	405.48
S*	ng/m^3	46.06	143.75	192.38	62.70	88.83	533.72
Ti	ng/m^3	0.07	0.29	2.57	1.92	9.98	14.83
V	ng/m^3	0.06	0.24	0.33	0.19	0.40	1.22
Cr	ng/m^3	0.28	0.05	1.33	1.10	9.64	12.40
Mn	ng/m^3	0.40	0.75	2.11	2.72	8.54	14.52
Pb	ng/m^3	0.55	1.69	2.06	1.07	1.73	7.10
CO	ng/m^3	0.04	0.01	0.03	0.06	0.17	0.31
Ni	ng/m^3	0.00	0.00	0.35	0.51	5.03	5.89
Cu	ng/m^3	0.00	0.20	1.39	1.92	4.93	8.44
Zn	ng/m^3	0.38	1.46	3.81	2.91	4.09	12.65
Sb**	ng/m^3	0.16	0.00	0.67	0.78	1.11	2.72
Cd***	ng/m^3	0.00	0.02	0.08	0.00	0.04	0.14
As**	ng/m^3	0.38	0.35	0.17	0.19	0.26	1.35

2.15	1.27	0.57	0.19	0.09	0.03	ng/m ³	Sr
0.88	0.54	0.12	0.20	0.02	0.00	ng/m ³	Zr
8.36	4.72	2.31	0.86	0.34	0.13	ng/m ³	Ba
0.63	0.20	0.11	0.15	0.11	0.06	ng/m ³	Sn
0.84	0.43	0.21	0.09	0.06	0.05	ng/m ³	Mo

(GF-AAS) ETA-AAS :*** (Hydride generation-AAS) FIAS-AAS : ** ICP-AES:*



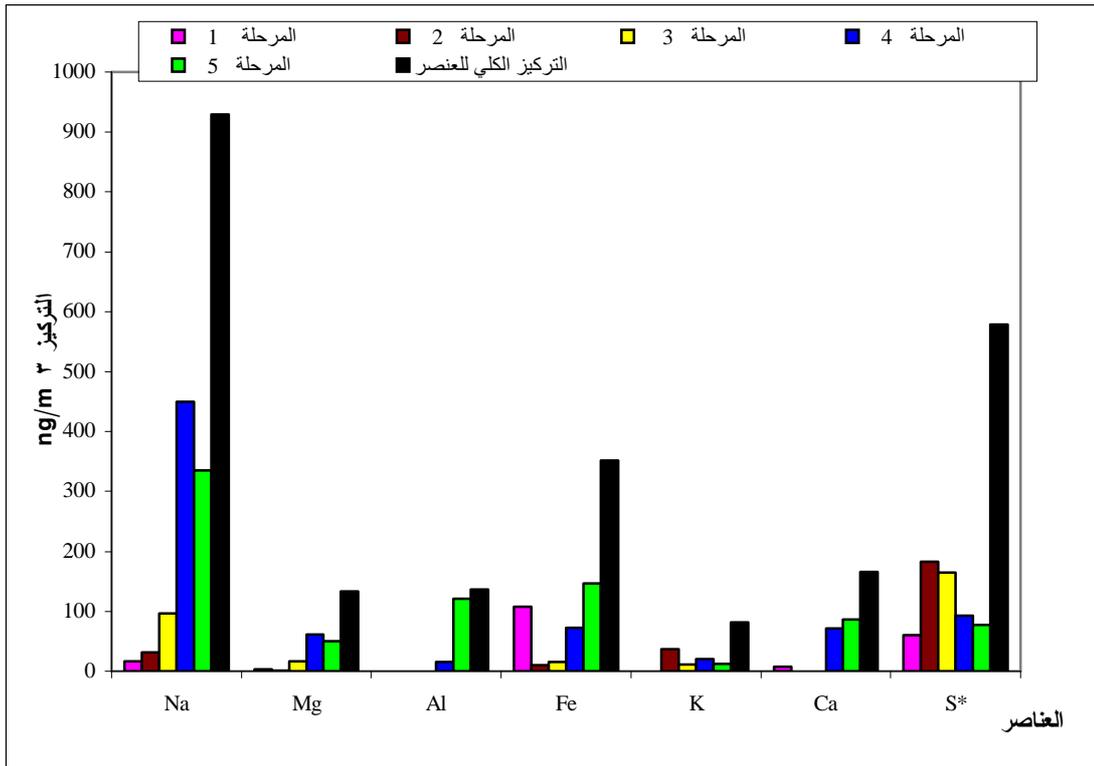
الشكل 5: تراكيز نزر بعض العناصر المدروسة ng/m^3 في دقائق الغبار المترسبة على الفلتر تبعاً لكل مرحلة والموجودة في 460.8m^3 الهواء تم جمعها خلال 96h ما بين 9-13/8/1999 .



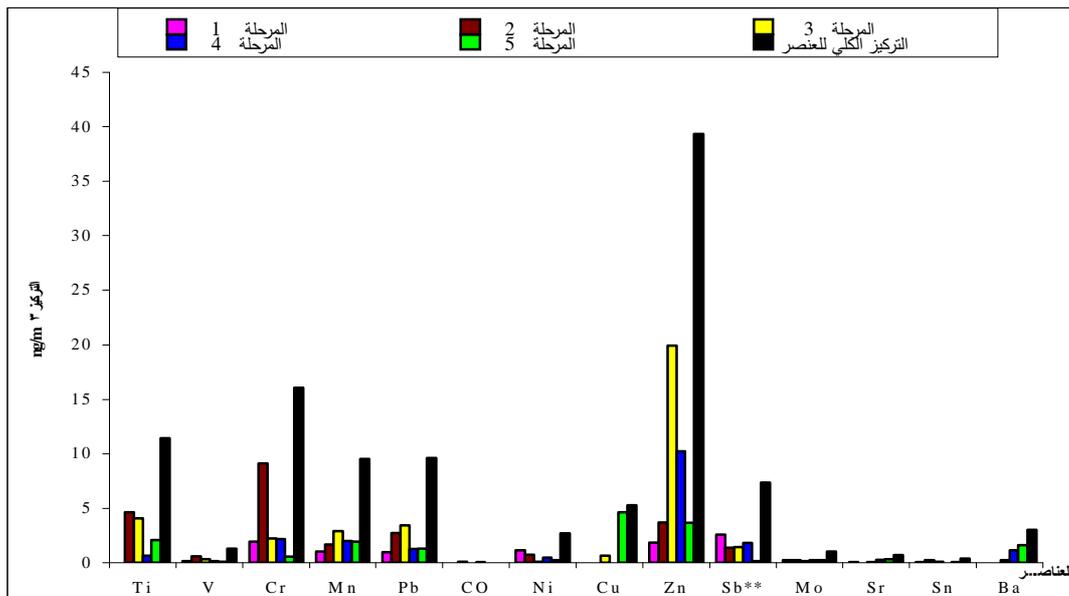
الشكل 6: تراكيز نزر بعض العناصر المدروسة ng/m^3 في دقائق الغبار المترسبة على الفلتر تبعاً لكل مرحلة والموجودة في 460.8m^3 من الهواء تم جمعها خلال 96h ما بين 9-13/8/1999 .

جدول 6: تراكيز العناصر المدروسة ng/m^3 في دقائق الغبار المترسبة على فلتر تبعاً لكل مرحلة والموجودة في 460.8m^3 من الهواء تم جمعها خلال 96 h ما بين 3-7/ 9/1999 .

العنصر	المرحلة	1	2	3	4	5	التركيز الكلي للعنصر
Na	ng/m^3	16.61	31.77	96.71	449.62	334.71	929.4 2
Mg	ng/m^3	3.92	1.11	16.42	61.83	50.37	133.6 5
Al	ng/m^3	0.00	0.00	0.00	15.82	121.24	137.0 6
Fe	ng/m^3	107.27	9.61	15.90	72.81	146.54	352.1 3
K	ng/m^3	0.00	37.10	11.65	20.38	12.45	81.58
Ca	ng/m^3	7.73	0.00	0.00	72.10	85.90	165.7 3
S*	ng/m^3	60.74	182.70	164.77	92.98	76.86	578.0 5
Ti	ng/m^3	0.00	4.61	4.09	0.64	2.10	11.44
V	ng/m^3	0.15	0.59	0.31	0.16	0.09	1.30
Cr	ng/m^3	1.96	9.09	2.24	2.18	0.56	16.03
Mn	ng/m^3	1.03	1.67	2.93	1.97	1.95	9.55
Pb	ng/m^3	0.98	2.71	3.43	1.23	1.29	9.64
Co	ng/m^3	0.00	0.07	0.00	0.06	0.02	0.15
Ni	ng/m^3	1.14	0.76	0.09	0.47	0.24	2.70
Cu	ng/m^3	0.00	0.00	0.65	0.00	4.63	5.28
Zn	ng/m^3	1.84	3.70	19.95	10.22	3.67	39.38
Sb**	ng/m^3	2.59	1.39	1.44	1.81	0.14	7.37
Mo	ng/m^3	0.21	0.22	0.12	0.23	0.24	1.02
Sr	ng/m^3	0.03	0.00	0.05	0.26	.340	0.68
Sn	ng/m^3	0.04	0.22	0.08	0.02	0.03	0.39
Ba	ng/m^3	0.02	0.00	0.21	1.15	1.64	3.02



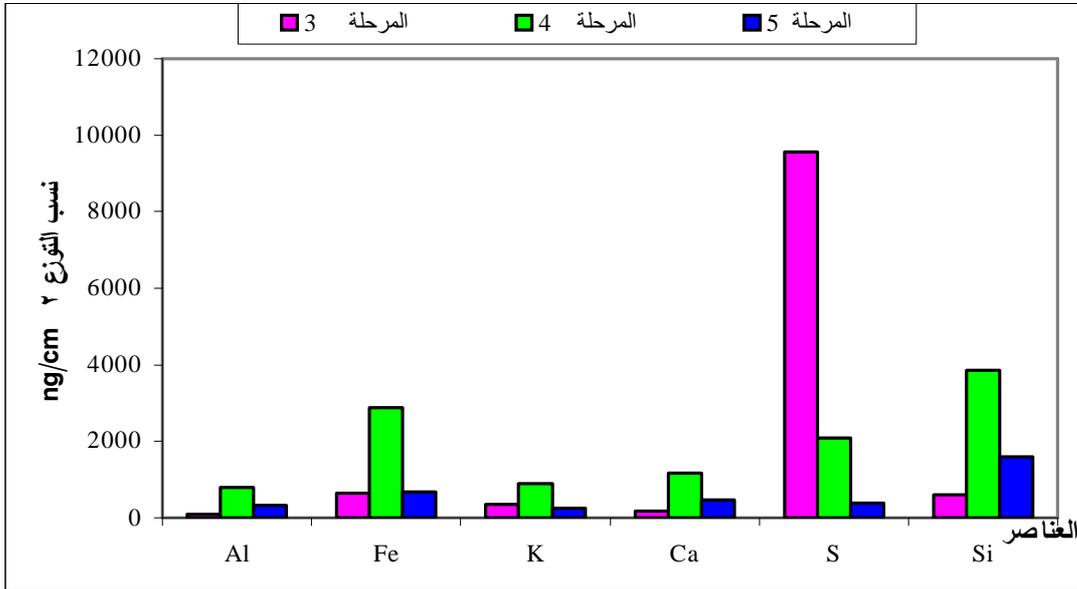
الشكل 7: تراكيز نزر بعض العناصر المدروسة ng/m^3 في دقائق الغبار المترسبة على الفلتر تبعاً لكل مرحلة والموجودة في 460.8m^3 من الهواء تم جمعها خلال 96h ما بين 3-7/9/1999 .



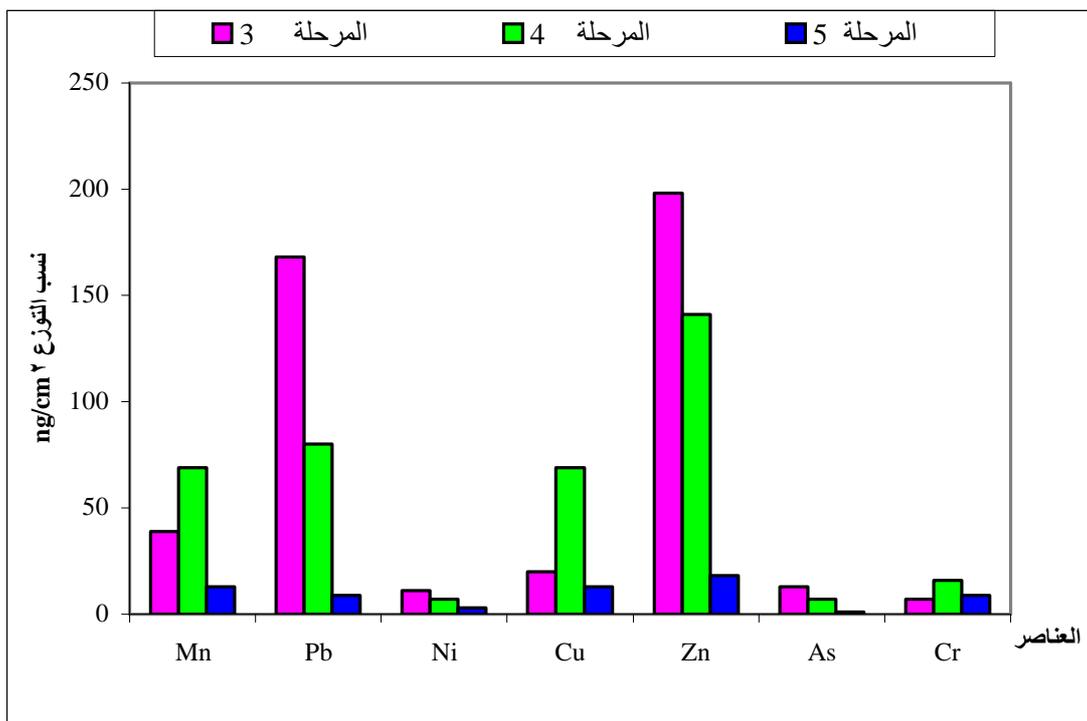
الشكل 8: تراكيز نزر بعض العناصر المدروسة ng/m^3 في دقائق الغبار المترسبة على الفلتر تبعاً لكل مرحلة والموجودة في 460.8m^3 من الهواء تم جمعها خلال 96h ما بين 3-7/9/1999 .

جدول 7: توزيع العناصر المدروسة ng/cm^2 في دقائق الغبار المترسبة على الفلتر تبعاً لكل مرحلة من مراحل الحاضن والتي تم جمعها ما بين 21-25/5/1999.

العنصر	المرحلة التركيز	3	4	5
Al	ng/cm^2	90.00	802.00	325.00
Fe	ng/cm^2	635.00	2882.00	681.00
K	ng/cm^2	359.00	887.00	247.00
Ca	ng/cm^2	173.00	1176.00	466.00
S	ng/cm^2	9563.00	2085.00	389.00
Cr	ng/cm^2	7.00	16.00	9.00
Mn	ng/cm^2	39.00	69.00	13.00
Pb	ng/cm^2	168.00	80.00	9.00
Ni	ng/cm^2	11.00	7.00	3.00
Cu	ng/cm^2	20.00	69.00	13.00
Zn	ng/cm^2	198.00	141.00	18.00
Si	ng/cm^2	604.00	3854.00	1598.00
As	ng/cm^2	13.00	7.00	1.00



الشكل 9: توزيع نزر بعض العناصر المدروسة ng/cm^2 في دقائق الغبار المترسبة على الفلتر تبعاً لكل مرحلة والتي تم جمعها ما بين 21-25/5/1999.

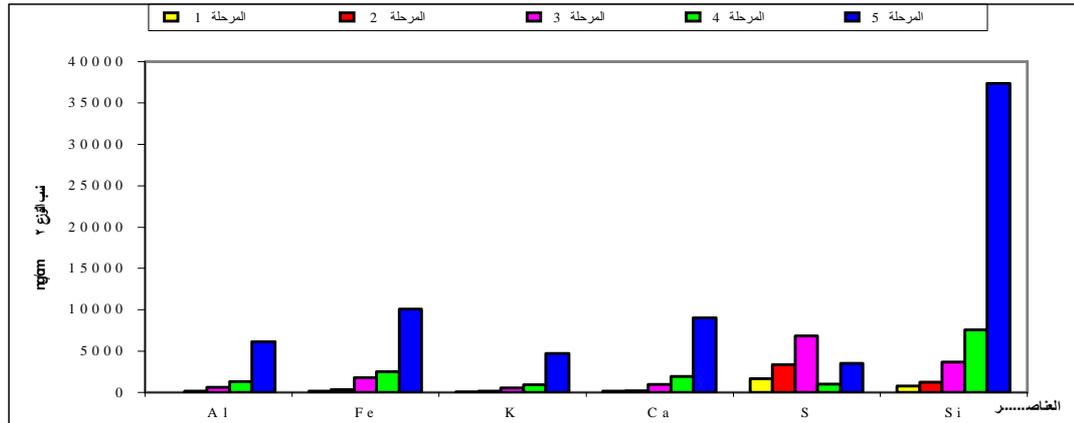


الشكل 10: توزيع نزر بعض العناصر المدروسة ng/cm^2 في دقائق الغبار المترسبة على الفلتر تبعاً لكل مرحلة والتي تم جمعها ما بين 21-25/5/1999.

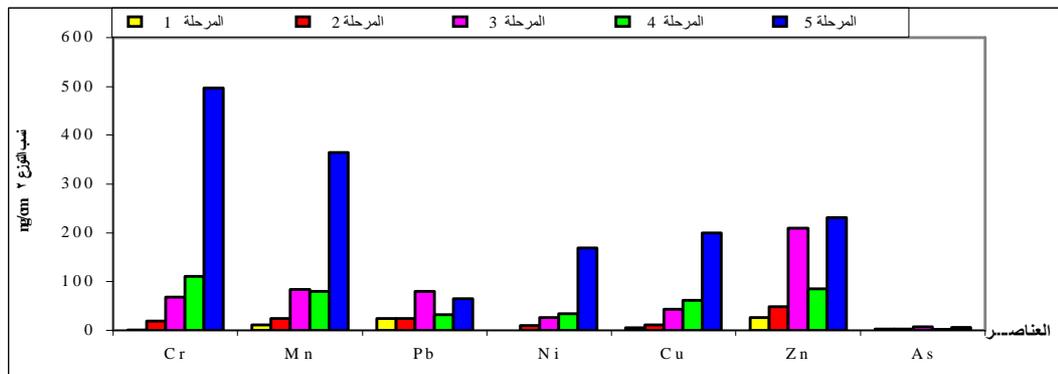
جدول 8 : توزيع العناصر المدروسة ng/cm^2 في دقائق الغبار المترسبة على الفلتر تبعاً لكل مرحلة من مراحل الحاضن والتي تم جمعها ما بين 9-13/8/1999 .

العنصر	المرحلة / التركيز	1	2	3	4	5
Al	ng/cm^2	0.00	162.00	619.00	1352.00	6109.00
Fe	ng/cm^2	169.00	350.00	1801.00	2518.00	10076.00
K	ng/cm^2	55.00	160.00	576.00	904.00	4695.00
Ca	ng/cm^2	144.00	187.00	966.00	1946.00	9033.00
S	ng/cm^2	1671.00	3369.00	6838.00	999.00	3512.00
Cr	ng/cm^2	1.30	19.00	68.40	110.60	496.30
Mn	ng/cm^2	11.30	24.30	83.70	80.10	364.80
Pb	ng/cm^2	24.40	24.00	80.10	32.50	64.80
Ni	ng/cm^2	0.00	9.90	26.20	34.60	169.30
Cu	ng/cm^2	4.70	11.00	43.40	62.30	199.70
Zn	ng/cm^2	26.20	48.90	209.60	85.30	231.30

37340.00	7540.00	3655.00	1207.00	744.00	ng/cm ²	Si
5.80	2.10	7.20	2.80	2.90	ng/cm ²	As



الشكل 11: توزيع نزر بعض العناصر المدروسة ng/cm^2 في دقائق الغبار المترسبة على الفلتر تبعاً لكل مرحلة والتي تم جمعها ما بين 9-13/8/1999.

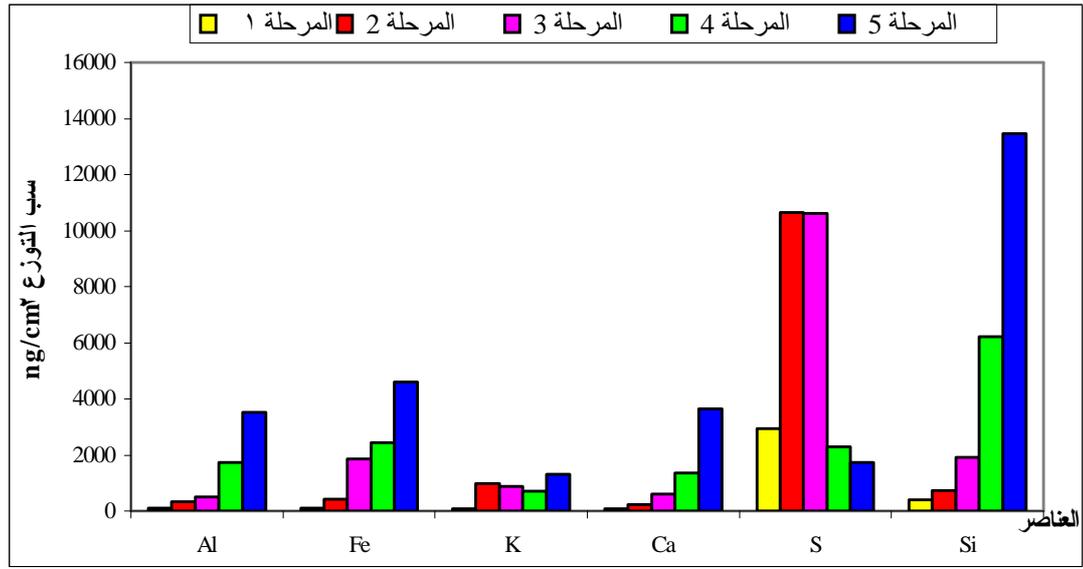


الشكل 12: توزيع نزر بعض العناصر المدروسة (ng/cm^2) في دقائق الغبار المترسبة على الفلتر تبعاً لكل مرحلة والتي تم جمعها ما بين 9-13/8/1999.

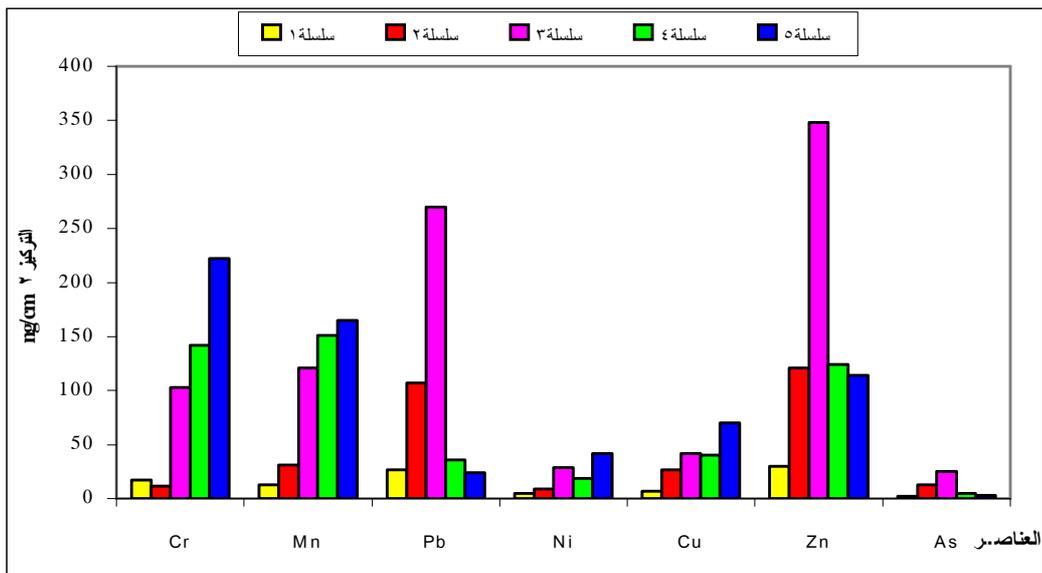
جدول 9: توزيع العناصر المدروسة ng/cm^2 في دقائق الغبار المترسبة على الفلتر تبعاً لكل مرحلة من مراحل الحاضن والتي تم جمعها ما بين 3-7/9/1999.

العنصر	المرحلة التركيز	1	2	3	4	5
Al	ng/cm ²	110.00	326.00	506.00	1727.00	3532.00
Fe	ng/cm ²	110.00	425.00	1855.00	2449.00	4603.00
K	ng/cm ²	81.00	991.00	868.00	710.00	1299.00
Ca	ng/cm ²	83.00	235.00	593.00	1351.00	3652.00
S	ng/cm ²	2946.00	10637.00	10616.00	2284.00	1728.00
Cr	ng/cm ²	17.00	12.00	103.00	142.00	222.00
Mn	ng/cm ²	13.00	31.00	121.00	151.00	165.00
Pb	ng/cm ²	27.00	107.00	270.00	36.00	24.00
Ni	ng/cm ²	5.00	9.00	29.00	19.00	42.00
Cu	ng/cm ²	7.00	27.00	42.00	40.00	70.00
Zn	ng/cm ²	30.00	121.00	348.00	124.00	114.00

13465.00	6211.00	1924.00	735.00	411.00	ng/cm ²	Si
3.00	5.00	25.00	13.00	2.00	ng/cm ²	As



الشكل 13: توزيع نزر بعض العناصر المدروسة في ng/cm^2 في دقائق الغبار المترسبة على الفلتر تبعاً لكل مرحلة تم جمعها ما بين 3-7/9/1999.



الشكل 14: توزيع نزر بعض العناصر المدروسة في ng/cm^2 في دقائق الغبار المترسبة على الفلتر تبعاً لكل مرحلة والتي تم جمعها ما بين 3-7/9/1999.

المناقشة:

تلعب الخواص النوعية لدقائق الغبار المعلق تبعاً لسلوك التفاعلات الفيزيائية والكيميائية الجارية أثناء إنتاج هذه الدقائق ونقلها دوراً رئيسياً في تركيب الهواء الجوي. وتشكل ذرات دقائق الغبار إحدى المواد الرئيسية المحمولة مع الهواء في دورته الطبيعية ومصدراً رئيسياً لمشاكل تلوث الهواء [11].

تساهم دراسة العناصر الثقيلة المتواجدة في الدقائق الصغيرة والتي قطر حركتها الديناميكية في الهواء $> 5\text{mm}$ في إعطاء فكرة واضحة عن المدة الزمنية لعمليات نقل وتحول هذه الدقائق، ومصدرها بشقيه الطبيعي والبشري. وتقدم الدراسة المنفصلة والمستقلة لأنواع مختلفة من الدقائق معلومات تفصيلية عن عمر ومصير هذه الدقائق [14].

تضمنت هذه الدراسة التحديد الكمي لتراكيز بعض العناصر المعدنية الثقيلة في دقائق الغبار المعلق إضافةً إلى توزيعها في cm^2 وذلك على فلتر يوضع ضمن حاضن مقسم إلى خمس مراحل. وقد أظهرت الجداول (3,4,5,6) ارتفاعاً في تراكيز العناصر المدروسة في دقائق الغبار خلال شهر آب وانخفاضاً في تراكيزها خلال شهر أيلول تبعاً للمرحلة الخامسة من الحاضن حيث تتمتع الدقائق في هذه المرحلة بأكبر قيمة للقطر $5.9\mu\text{m}$ ، ويعود سبب ذلك إلى ارتفاع وزن الدقائق المتجمعة في هذه المرحلة خلال شهر آب 0.408mg (جدول 2) بالمقارنة مع الدقائق الأخرى المتجمعة في المرحلة نفسها خلال الأشهر الأخرى من الدراسة. أما بالنسبة للمراحل الأخرى من الحاضن فقد أظهرت العناصر المتواجدة بتراكيز مرتفعة تبايناً في تراكيزها من مرحلة إلى أخرى ومن شهر إلى آخر، أما العناصر ذات التراكيز المنخفضة فقد أبدت تقارباً في تراكيزها من شهر إلى آخر ومن مرحلة إلى أخرى وذلك تبعاً لمصادر التلوث البشري المختلفة والتي تلعب دوراً رئيسياً في تغيير النسب الكمية لنزر العناصر الثقيلة في دقائق الغبار المحمولة مع التيارات الهوائية.

نلاحظ من الجداول (3,4,5,6) ارتفاعاً في تراكيز العناصر (Na, Mg, Al, Fe, K, Ca) ذات المصدر الترابي في المرحلتين الرابعة والخامسة من الحاضن، كون هذه العناصر تشارك بشكل رئيسي في دقائق الغبار الخسنة والتي قطر حركتها الديناميكية أكبر من 2mm [15]. أما فيما يخص العناصر ذات المصدر البشري فقد بينت الدراسة سيطرة لعنصر الكبريت ضمن العينات التي تم جمعها ضمن الحاضن خلال شهري تشرين الثاني وأيار المترافقين بطقس ماطر إلى عاصف والذي مصدره بالدرجة الأولى نواتج الاحتراق بمختلف أنواعه، في حين يأتي في المرتبة الثانية كلاً من عنصري Fe, Zn يليها كلاً من [16] Ti, Cr, Mn, Cu, Pb.

يرافق الارتفاع في تراكيز العناصر الثقيلة المدروسة وبشكل مستقل عن بعضها البعض تغيراً متفاوتاً إلى حد معين داخل الحاضن ومرتبباً بالحجم النوعي لدقائق الغبار، نظراً لأن الأجزاء المنقولة من المصدر تسيطر عليها الدقائق التي أقطارها ما بين $(6-2)\text{mm}$ ، أما الدقائق المترسبة فتسيطر عليها الدقائق التي أقطارها أصغر من 2mm . فعلى الرغم من افتراض وجود علاقة ما بين نوعية الدقائق وتوزيعها داخل حجرات الحاضن، تفرض الجداول (3,4,5,6) ضرورة طرح فرضية تتضمن استقلالية نوعية الدقائق عن حجمها بعد الأخذ بعين الاعتبار سيطرة المواد العضوية والكربوناتيّة الحاوية على تراكيز منخفضة للعناصر الثقيلة المرتبطة مع الدقائق المتشكلة [17].

من أجل تقييم أفضل لإمكانية تأثير بعض العناصر السامة المحتملة على الصحة العامة، تم البدء بإجراء دراسة تمهيدية لمعرفة نسب توزع العناصر المدروسة بين دقائق الغبار القابلة للاستنشاق والمتوزعة على النحو التالي: $(1-0)\text{mm}$ في الحويصلات الرئوية، $(4-1)\text{mm}$ في القصبة الهوائية، أكبر من 4mm في الأنف والبلعوم والحجرة [5]. وتبين الجداول (10,11) التركيز الكلي والنسب المئوية لتراكيز العناصر المدروسة تبعاً لأنصاف أقطار دقائق الغبار القابلة للاستنشاق.

جدول 10: التركيز الكلي والنسب المئوية لتراكيز بعض العناصر المدروسة تبعاً لأنصاف أقطار دقائق الغبار القابلة للاستنشاق.

21-25/5/1999				9-12/11/1998				العنصر
حصّة البلعوم والحنجرة %	حصّة القصبة الهوائية %	حصّة الحويصلات الرئوية %	التركيز الكلي ng/m ³	حصّة البلعوم والحنجرة %	حصّة القصبة الهوائية %	حصّة الحويصلات الرئوية %	التركيز الكلي ng/m ³	
83.63	16.37	0.00	209.35	55.33	41.88	2.79	180.91	Al
55.05	37.77	7.17	338.85	54.57	35.13	10.30	535.61	Fe
0.00	13.63	86.37	1336.82	25.01	39.42	50.33	1483.58	S
93.27	2.13	4.60	32.39	46.71	43.13	10.15	10.34	Ti
19.07	15.03	65.90	1.73	20.63	23.81	55.56	1.26	V
0.00	25.11	74.89	2.23	15.79	45.39	38.82	3.04	Cr
37.78	29.51	32.72	8.10	26.14	22.43	51.43	15.34	Mn
17.67	20.81	61.52	16.58	8.48	12.09	79.44	32.68	Pb
40.63	31.77	27.60	1.92	39.86	21.74	38.41	1.38	Ni
75.39	11.31	13.30	14.06	49.27	37.98	12.75	7.53	Cu
47.38	18.40	34.22	24.08	8.38	16.85	74.77	51.64	Zn
-	-	-	-	2.56	2.56	94.87	0.39	As
-	-	-	-	23.08	31.69	45.23	3.25	Sb

جدول 11: التركيز الكلي والنسب المئوية لتراكيز بعض العناصر المدروسة تبعاً لأنصاف أقطار دقائق الغبار القابلة للاستنشاق.

3-7/9/1999				9-13/8/1999				العنصر
حصّة البلعوم والحنجرة %	حصّة القصبة الهوائية %	حصّة الحويصلات الرئوية %	التركيز الكلي ng/m ³	حصّة البلعوم والحنجرة %	حصّة القصبة الهوائية %	حصّة الحويصلات الرئوية %	التركيز الكلي ng/m ³	
88.46	11.54	0.00	137.06	62.34	24.03	13.62	352.27	Al
41.62	20.68	37.71	352.13	73.93	22.67	3.40	311.83	Fe

13.30	16.09	70.62	578.05	16.64	11.75	71.61	533.7 2	S
18.36	5.59	76.05	7.24	67.30	12.95	19.76	14.83	Ti
6.92	12.31	80.77	1.30	32.79	15.57	51.64	1.22	V
3.49	13.60	82.91	14.91	77.74	8.87	13.39	12.40	Cr
20.42	20.63	58.95	9.55	58.82	18.73	22.45	14.52	Mn
13.38	12.76	73.86	9.64	24.37	15.07	60.56	7.10	Pb
8.89	17.41	73.70	2.70	85.40	8.66	5.94	5.89	Ni
87.69	0.00	12.31	5.28	58.41	22.75	18.84	8.44	Cu
9.32	25.95	64.73	39.38	32.33	23.00	44.66	12.65	Zn
-	-	-	-	19.26	14.07	66.67	1.35	As
1.90	24.56	73.54	7.37	40.81	28.68	30.51	2.72	Sb

تبين النتائج المترتبة عن الجدولين (10,11) ارتفاعاً في حصة الحويصلات الرئوية من النسب المئوية للعناصر المعدنية (S, V, Pb, Zn, As, Sb) في دقائق الغبار التي تمتلك أنصاف أقطار أصغر من 1mm وذلك خلال جميع أشهر الجمع، مما يؤكد الفرضية القائلة بأن هذه الدقائق هي دقائق مترسبة ذات مصدر محلي متشابه [17]. أما بالنسبة لعناصر (Al, Fe, Cu) الممتازة على سطوح دقائق الغبار ذات أقطار أكبر من 2mm، فقد لوحظ ارتفاع حصة البلعوم والحجيرة من النسب المئوية لهذه العناصر بالمقارنة مع حصة الحويصلات الرئوية، مما يعطي مؤشراً واضحاً على أن هذه الدقائق ما هي إلا دقائق منقولة مختلفة المصدر [17]. أما فيما يخص العناصر المتبقية (Ti, Cr, Mn, Ni) فقد تباينت نسب تواجدها ضمن دقائق الغبار مختلفة الأقطار تبعاً لاختلاف الأحوال الجوية السائدة خلال أشهر الجمع المختلفة من جهة ولكونها عناصر ممتازة على سطوح دقائق منقولة أحياناً ومترسبة أحياناً أخرى.

من أجل إعطاء صورة أوضح عن نسب توزع هذه العناصر الممتازة على سطوح الدقائق مختلفة الأقطار، تم استخدام أشعة رو نتجن من أجل تحديد المحتوى الكمي لتوزع هذه العناصر بالـ ng/cm^2 ، وتبين الجداول (7،8،9) إمكانية تقسيم العناصر المدروسة إلى ثلاث مجموعات، ضمت المجموعة الأولى العناصر التالية: (S, As, Pb, Zn) والتي أبدت ارتفاعاً ملحوظاً خلال المراحل الثلاثة الأولى من الحاضن أي ضمن الدقائق التي أقطارها أصغر من 1mm، وهي دقائق قابلة بمجملها للاستنشاق والنفوذ إلى الحويصلات الرئوية، فيما أبدت العناصر المجموعة الثانية: (Al, Si, Ca, Cr, Fe,) ارتفاعاً واضحاً في المرحلتين الرابعة والخامسة من الحاضن والحاوية على دقائق أقطارها أكبر من 2 mm وهي دقائق قابلة للاستنشاق والعبور في جزء منها إلى البلعوم والحجيرة أما بقية العناصر (K, Ni, Cu) فقد أبدت ارتفاعاً في المرحلة الخامسة التي أقطارها دقائقها أكبر من 4 mm بالمقارنة مع المراحل الأولى من الحاضن.

كما سبق نستنتج مايلي:

- 1-تعد تقانة RFA جيدة لدراسة المحتوى الكمي لتوزع العناصر ضمن دقائق الغبار المعلق.
- 2-تعد تقانة ICP-MS مناسبة لإعطاء معلومات جيدة عن المحتوى الكمي لتراكيز معظم العناصر في دقائق الغبار المعلق.
- 3-ارتفاع في التركيز الكلي للعناصر ذات المنشأ الترابي والصناعي.
- 4-ارتفاع تراكيز العناصر ذات المنشأ الترابي الأرضي في دقائق الغبار التي أقطارها $< 2\text{ mm}$.
- 5-ارتفاع تراكيز العناصر ذات المنشأ الصناعي في دقائق الغبار التي أقطارها $> 1\text{ mm}$ وهي في معظمها عناصر سامة مثل (As, Pb, S, Sb)، كونها دقائق قادرة على النفوذ إلى الحويصلات الرئوية خلال عملية الشهيق، مما يتطلب

معالجة مسبقة للغازات المنفوثة من فوهات أعمدة دخان المصانع قبيل تسربها إلى الهواء الجوي.

6-تعد الدقائق التي أقطارها $< 5 \text{ mm}$ دقائق منقولة مع تيارات الهواء الجوي.

7-تعد الدقائق التي أقطارها $> 1 \text{ mm}$ دقائق مترسبة، ذات مصدر محلي.

8-تلعب الأحوال الجوية السائدة دوراً هاماً في النسب الكمية لتراكيز العناصر ضمن دقائق الغبار مختلفة الأقطار.

9-يختلف المحتوى الكمي لتراكيز العناصر في دقائق الغبار المعلق من شهر إلى آخر تبعاً لمصادر النشاط البشري.

المراجع:

.....

[1]: Talebi M. S., (1998) “determination of lead associated with airborne particulate matter by flame atomic absorption and wave-length dispersive X-Ray Fluorescence spectrometry”. Intern. J. Environ. Anal. Chem., Vol. 72 (1), p.p. 1-9.

[2]: Lüdke C., Hoffmann E., Skole J., (1997) “determination of trace metal concentrations in size- classified atmospheric particles by ETV-ICP-MS” Fresenius J. Anal. Chem. 359, p.p.399-403.

[3]: Pacyna J. M., (1995) In: Kouimtris T., Samara C., (eds.) sources, “particle size distribution and transport of aerosols”. The Handbook of environmental chemistry, vol. 4D, springer, Berlin Heidelberg New York , p. 69.

[4]: Querol X., Alastuey A., López-Soler A., Boix A., Sanfeliu T., Martynov V.V., Piven I. P., Kabina P. L., Souschov A. P., (1997) “Trace element contents in atmospheric suspended particles: inferences from instrumental neutron activation analysis”. Fresenius J. Anal. Chem.357, p.p.934-940.

[5]: Gallorini M., Borroni A. P., Bonardi M., Rolla A., (1998) “Trace elements in the atmospheric particulate of Milan and suburban areas: A study carried out by INAA”. Journal of Radioanalytical and Nuclear chemistry, Vol. 235, No. (1-2) p.p.241-247.

[6]: Clarke L. B., (1993) “the behavior of trace elements during coal Combustion and gasification: An overview”. In: Chow W., Connor K. K., (eds.) Managing hazardous air pollutants, CRC press, Boca Raton , Florida, p.p. 358-370.

[7]: Lüdke c., Hoffmann E., Skole J., Artelt S., (1996) “Particle analysis of car exhaust by ETV-ICP-MS”. Fresenius J. Anal. Chem 355 .p.p.261-263.

[8]: Spurny R. K., (1986), (Ed.), “Physical and chemical characterization of individual airborne particles”. Ellis Horwood, Chichester, U.K.

- [9]Kneip J. T., Kleinman T. M., (1982) “ Analysis of airborne particles in the workplace and ambient atmospheres”. In: (edi.) Cantle J. E., Elsevier scientific publishing company., Amsterdam, Netherlands, p.p.123-138.
- [10]: Hauke ., “ Lowpressure impactor type LPI 80/0.05”. Ges. m.b.H.& Co. K. G. A4810 Gmunden Austria, Ab9819.
- [11]: ludke c . ,Hoffmann E., Skole J., (1999) “ Determination of trace-metal concentrations in single atmospheric particles by ETV-ICP-MS”. Institute of spectrochemistry and applied spectroscopy, Berlin, isas-Dortmund.
- [12]: Wang C. F., chang Y. C., chin J. C., Men C. L., (1999) “determination of arsenic and Vanadium in airborne related reference materials by inductively Coupled plasma-mass spectrometry”. Analytical Chimica Acta, 392,p.p.299-306.
- [13]: Kleve ., “ spectroflame P/M”. spectro. A. I. Germany.
- [14]: Xhoffer C., Wouters P., Artaxo P., Van Put A., Van Grieken R., (1992). In: Buffle J., Van Leeuwen HP (eds.), “Characterization of individual environmental particles by beam techniques”. Environmental particles, vol.1, Lewis publishers Inc. Chelsea, p.p.107-143.
- [15]:Maenhaut W., Ducastel G., Hillamo E. R., Pakkanen A. T., Pacyna M. J., (1993) “Atmospheric aerosol studies in southern Norway using size-fractionating sampling devices and nuclear analytical techniques”. J. Radioanal. And Nuclear chem. Articles, vol.167, No.2 p.p.271-281.
- [16]: Groeneveld O. K., Hofmann D., Georgii W. H., (1993) “ PIXE analysis of atmospheric aerosol and hydrometer particles”. Nuclear Instruments and Methods in physics Research B79, p.p.397-400.
- [17]: Charlesworth S.M., LeesA.J., (1999) “particulate-associated heavy metals in the urban environment: their transport from source to deposit, Coventry, UK”. Chemosphere, vol.39, No.5, p.p.833-848.