

دراسة إمكانية استخدام حمض الازوت وحمض الكبريت كقالبى تعديل لعنصر الرصاص فى وسط من 0.5M NaCl فى مطيافية الامتصاص الذرى وفق تقانة التذرية الكهر حرارية.

الدكتور عصام محمد*

الدكتور محمد الشحنة**

نور الدين يوسف***

(تاريخ الإيداع 20 / 9 / 2007. قُبِل للنشر فى 28/2/2008)

□ الملخص □

تتناول هذه الدراسة إمكانية تخفيض من التداخلات التى يحدثها ملح كلوريد الصوديوم على إشارة الامتصاص الذرى لنزى عنصر الرصاص فى الأوساط المائية، عبر استخدام حمض الازوت وحمض الكبريت كقالبى تعديل (Matrix Modifiers)، وذلك من خلال دراسة تأثير سلسلة من التراكيز المتعددة لهذين الحمضين على إشارة الامتصاص الذرى للرصاص بتركيز 20ppb فى وسط من ملح كلوريد الصوديوم بتركيز 0.5M، وذلك باستخدام أنبوب الغرافيت المطلى (Coated-GF)، وأنبوب الغرافيت ذى الصفيحة (PFT-GF)، ومصححى الديتريوم (Deuterium Corrector) والعكس الذاتى (Self-Reversal Corrector)، وقد بينت النتائج أن تركيز حمض الازوت المناسب كقالب للتعديل هو 1.25M، فى حين لم يصلح استخدام حمض الكبريت كقالب تعديل لعنصر الرصاص فى وسط من ملح كلوريد الصوديوم بتركيز 0.5M.

تم فيما بعد تحضير محلول من عنصر الرصاص تركيزه 20ppb فى وسط من 0.5M NaCl بوجود قالب تعديل من حمض الازوت 1.25M، وأجريت الدراسة اللازمة لتثبيت الشروط الحرارية المثلى باستخدام الأنبوب المطلى، والأنبوب ذى الصفيحة. كما تم تجريب استخدام 0.30M من حمض الكبريت كقالب تعديل وأجريت الدراسة الحرارية اللازمة باستخدام الأنبوب ذى صفيحة فقط.

الكلمات المفتاحية: مطيافية الامتصاص الذرى-عنصر الرصاص-أنبوب غرافيت مطلى-أنبوب غرافيت ذو صفيحة-مصحح الديتريوم-مصحح العكس الذاتى-حمض الازوت-حمض الكبريت-قوالب تعديل.

*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.

Studying the Possibility of using Nitric and Sulfuric Acids as Matrix Modifiers for the Lead Element in 0.5NaCl by using Atomic Absorption Spectrometry with electro-Thermal Atomization (ETA-AAS)

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

(Received 20 / 9 / 2007. Accepted 28/2/2008)

□ ABSTRACT □

This study deals with the possibility of decreasing the interferences triggered by NaCl on the atomic absorption signal of the lead element trace in aqueous ambiances, using HNO₃ and H₂SO₄ as matrix modifiers. A series of concentrations of these acids is used to examine the effect of the two acids mentioned above on the atomic absorption signal of 20ppb Pb in 0.5 NaCl, using both coated graphite and platform tubes together with deuterium and self-reversal correctors. The results show that the appropriate concentration for nitric acid as matrix modifier is 1.25M, whereas H₂SO₄ is not suitable as a matrix modifier for lead in NaCl context of 0.5M. concentration. Then, a solution of 20ppb Pb in 0.5M NaCl presence of 1.25M HNO₃ as a matrix modifier has been prepared. this research is carried out in order to fix the optimal thermal conditions, using both coated and platform tubes. Also, we have tried to use 0.30M H₂SO₄ as a matrix modifier.

Keywords: Atomic absorption spectrometry, Lead element, Coated graphite tube, Platform graphite tube, Deuterium corrector, Self-Reversal Corrector, Sodium chloride, Nitric acid, Sulfuric acid, Matrix modifiers.

* 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:

تستخدم مطيافية الامتصاص الذري وفق تقانة التذرية الكهر حرارية (ETA-AAS) استخداماً واسعاً في مجال التحليل الكمي للعينات عموماً (بيئية، صناعية، طبية، زراعية... الخ) والعينات المائية خصوصاً [1]، وتعد الأفضل كونها تتمتع بانتقائية جيدة وحساسية تحليل مرتفعة، بالإضافة لكونها تقانة بسيطة نسبياً [2-5]. وقد استخدمت الأفران المولدة للبخار الذري استخداماً رئيساً في أجهزة مطيافية الامتصاص الذري لأول مرة عام 1961 من قبل العالم L'vov الذي طور هذه الطريقة فيما بعد مصمماً عام 1970 أول فرن يسخن كهربائياً ضمن جو من الغاز الخامل، واقترح العالم L'vov نفسه في عام 1978 استخدام صفائح غرافيتية ضمن أنبوب الغرافيت (Stabilized Temperature Platform Furnace) [5,6]، وتم حديثاً ربطها بتقانات أخرى مثل استخدام الليزر ومطيافية الكتلة [7-9]، وترافق ذلك مع تطور طرائق تحضير العينات (تهضيم، استخلاص) [10-12].

يصادف العمل بتقانة الـ(ETA-AAS) تداخلات طيفية وتداخلات ناجمة عن الركازة وتداخلات الذاكرة [13,14]، تعرّف التداخلات الطيفية بأنها امتصاص الفوتونات الواردة من المنبع الضوئي بواسطة الجزيئات (تداخل طيفي جزيئي) أو ذرات عناصر أخرى غير العنصر الدروس (تداخل طيفي عنصري)، وتعد التداخلات الطيفية الجزيئية الأوسع انتشاراً في تقانة الـ(ETA-AAS) حيث تتشكل عصابات امتصاص تمتد لعدة مئات من النانو مترات [14]. وتتسبب تداخلات الركازة بسبب ارتباط العنصر المدروس مع جزيئات أو عناصر مكونات العينة فتتشكل نتيجة لذلك مركبات صعبة التفكك أو مركبات سهلة التطاير [13,14]. وتظهر تداخلات الذاكرة بوضوح عند تعيين العناصر صعبة التطاير. يتم التغلب على هذه التداخلات باستخدام مصححات أرضية الإشارة (Background Correctors) والصفائح الغرافيتية (STPF)، وخلايا التعديل (Matrix Modifiers).

يوجد العديد من خلايا التعديل المستخدمة بقصد التغلب على التداخلات التي تواجه المحلل في تقانة التذرية الكهرحرارية، وتتعلق بنوع العنصر المحلل ونوع الركازة المرافقة له [15]، كما توجد طرائق جديدة لاستخدام خلايا التعديل حيث يتم طلي الجدران الداخلية لأنبوب الغرافيت بقوالب التعديل المناسبة أو بمزيج منها [16]. يوجد العديد من الدراسات التي تستخدم طرائق مختلفة، وقوالب تعديل متنوعة، للتخلص من التداخلات الناتجة عن الكلوريد عند تحديد الرصاص، مثل ربط مطيافية الامتصاص الذري وفق تقانة التذرية الكهرحرارية مع تقانة مطيافية الاصدار (graphite furnace atomic absorption/plasma emission spectrometer) بالإضافة لاستخدام قوالب تعديل كيميائية من حمض الأوكزاليك وحمض كلور الماء [17]، أو استخدام فلوريد الأمونيوم للتخلص من تداخلات كلوريد المنغنيزيوم [18]، أو استخدام نترات البلاديوم للحد من تداخلات كلوريد الصوديوم [19].

نحاول في هذه الدراسة التخلص من التداخلات الناتجة عن ملح كلوريد الصوديوم باستخدام قوالب تعديل كيميائية جديدة وبسيطة وهي حمض الازوت وحمض الكبريت. تم إجراء هذا البحث في مخابر قسم مراقبة نوعية المياه - مديرية الموارد المائية باللاذقية، ومخابر كلية العلوم-جامعة تشرين، خلال الفترة الواقعة ما بين 1/1/2006 و 1/6/2007.

أهمية البحث وأهدافه:

- محاولة البحث عن إمكانية استخدام حمض الازوت وحمض الكبريت كقالبى تعديل لعنصر الرصاص في وسط من 0.5M NaCl.
- تحديد تركيز حمض الازوت وحمض الكبريت المناسبين للاستخدام كقالبى تعديل في تحديد نزر عنصر الرصاص في وسط من 0.5M NaCl وذلك باستخدام الأنبوب المطلي والأنبوب ذي صفيحة مع مصححي الديتريوم (Deuterium Corrector) والعكس الذاتي (Self-Reversal Corrector).
- إجراء دراسة حرارية لعنصر الرصاص ضمن وسط من 0.5M NaCl وباستخدام قالبى تعديل من HNO₃ و H₂SO₄ مع الأنبوب المطلي والأنبوب ذي صفيحة، بغية تحديد درجات حرارة الترميد والتذير المثلئ.
- إجراء مقارنة بين مصححي الديتريوم (Deuterium Corrector) والعكس الذاتي (Self-Reversal Corrector) SR من حيث قدرتهما على التصحيح.

الأجهزة والمواد المستخدمة:

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

النتائج والمناقشة:

1. استخدام حمض الازوت كقالب تعديل:

1.1. تأثير تركيز حمض الازوت في إشارة الامتصاصية النوعية و اللانوعية:

تم تحضير محلول لعنصر الرصاص بتركيز 20ppb ضمن وسط من ملح كلوريد الصوديوم 0.5M ، ثم درس تأثير تركيز حمض الازوت في تحسين إشارة الامتصاص الذري. ولتحقيق هذه الغاية حضرنا سلسلة من التراكيز المتعددة للحمض 2.0M ، 1.75 ، 1.5 ، 1.25 ، 1.0 ، 0.75 ، 0.5 ، 0.25 ، 0.0 ، وتم بدايةً استخدام درجات الترميد والتذير (Coat: 650°C, 1700°C . PFT: 750°C, 1900°C) التي حصلنا عليها من خلال دراسة سابقة للمنحنيات الحرارية لعنصر الرصاص في وسط من حمض الازوت، وباستخدام أنبوب الغرافيت المطلي وأنبوب الغرافيت ذي صفيحة [20]. وفق البرنامج الحراري المبين بالجدول (1).

(الجدول 1): البرنامج الحراري المستخدم عند دراسة تأثير تركيز حمض الازوت كقالب تعديل لعنصر الرصاص ذي التركيز 20ppb

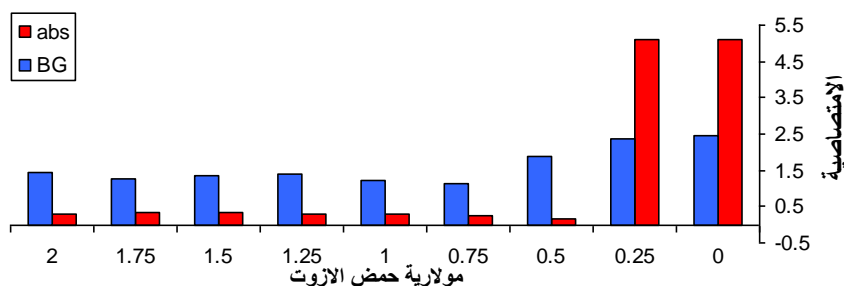
في وسط من 0.5M NaCl باستخدام الأنبوب المطلي والأنبوب ذي صفيحة.

Flow Rate	Heat Mode	Time(sec)	Temp(C°)
-----------	-----------	-----------	----------

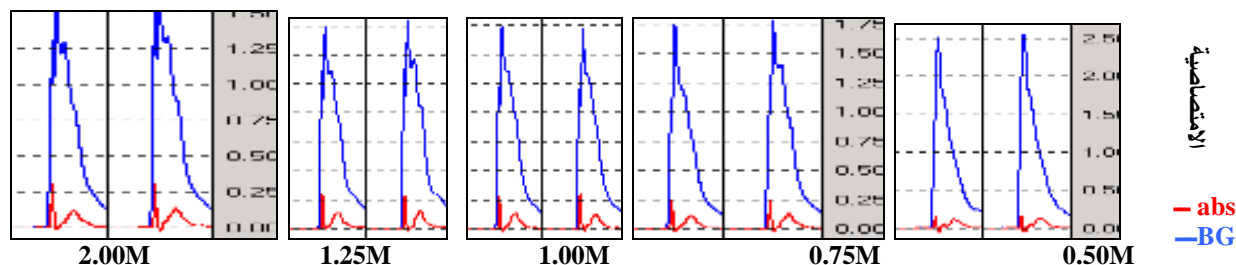
(l/min)		PFT	Coated	PFT	Coated
0.10	RAMP	10	10	85	85
1.00	RAMP	20	20	120	120
0.10	RAMP	15	10	750	650
0.00	SET	5	5	750	650
0.00	SET	3	3	1900	1700
1.00	SET	2	2	2600	2400

1.1.1.1 استخدام أنبوب مطلي ومصحح الديتريوم:

لم يقدر مصحح الديتريوم على إجراء التصحيح حتى التركيز 0.25M من حمض الازوت، بسبب التداخلات الشديدة الناتجة عن تطاير ملح كلوريد الصوديوم في مرحلة التذير (الشكل 1)، وتأخذ قدرته على التصحيح بالظهور بدءاً من التركيز 0.5M لـ HNO_3 مع انخفاض في قيمة الامتصاصية النوعية، وتبدو قيم كل من الامتصاصية النوعية واللا نوعية متقاربة بعد هذا التركيز.



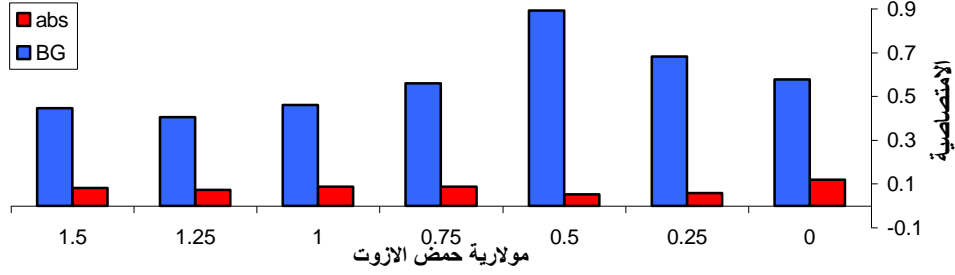
الشكل 1: دراسة تأثير حمض الازوت كقالب تعديل لـ 20ppb Pb في وسط من 0.5M NaCl باستخدام أنبوب مطلي ومصحح الديتريوم. تزداد قيم الامتصاصية النوعية حتى التركيز 1.0M من حمض الازوت، لتصبح بعدها القيم متقاربة حتى التركيز 2M (الشكل 2)، كما يلحظ ظهور قمة تشويش كبيرة، ويلحظ تعذر الفصل بين قمة الامتصاصية النوعية و قمة الامتصاصية اللا نوعية في مرحلة التذير، كما أن تطاير الركازة يتناقص عموماً تنافصاً يترافق مع ازدياد تركيز حمض الازوت المستخدم حتى 0.75M، مما يدل على أن حمض الازوت يساهم إلى حد ما في التخلص من الركازة خلال مرحلة الترميد. كما يلحظ إلى جانب ذلك تشكل قمة تشويش بعد قمة الامتصاصية النوعية وفي قلب قمة الامتصاصية اللا نوعية.



الشكل 2: قيم الامتصاصية النوعية واللا نوعية عند استخدام حمض الازوت كقالب تعديل ضمن مجال تراكيز 0.50 - 2.0M.

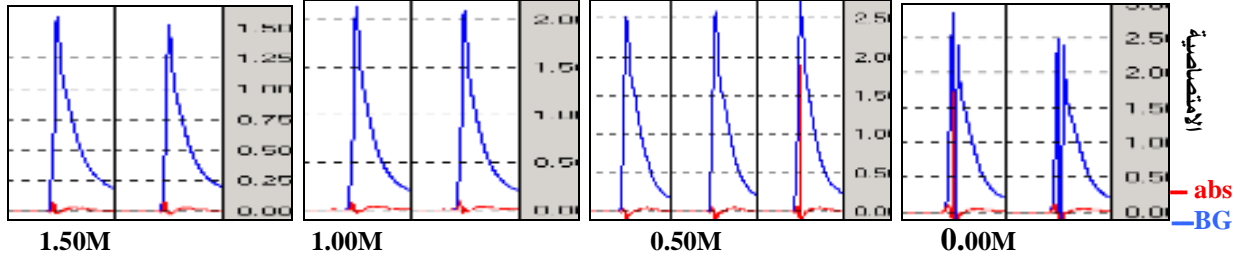
2.1.1 استخدام أنبوب مطلي ومصحح SR:

يتمتع مصحح SR بفعالية أكبر من مصحح الديتريوم من حيث قدرته على التصحيح بدءاً من التراكيز المنخفضة لحمض الازوت، إلا أن التقارب والثبات في قيم الامتصاصية النوعية لا يظهران بوضوح قبل التركيز 0.75M (الشكل 3)، في حين تأخذ قيم الامتصاصية اللانوعية بالارتفاع حتى التركيز 0.5M، ثم تنخفض وتميل للتقارب بعد هذا التركيز. وتجدر الإشارة إلى أن الانخفاض الحاصل في قيم الامتصاصية النوعية عند استخدام مصحح الـ SR مرده إلى تقانة التصحيح نفسها.



الشكل 3: دراسة تأثير حمض الازوت كقالب تعديل لـ 20ppb Pb في وسط من 0.5M NaCl باستخدام أنبوب مطلي ومصحح الـ SR

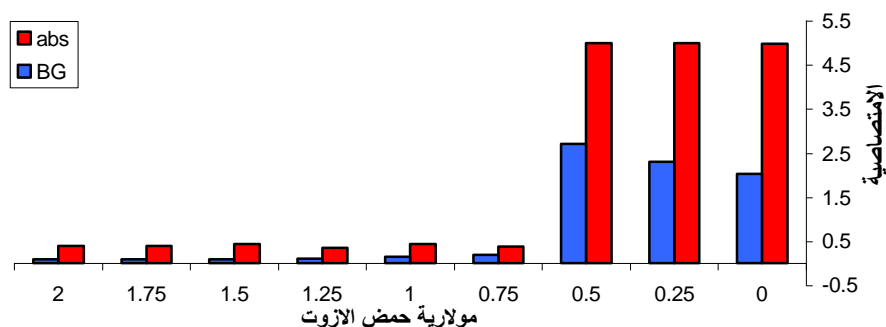
نتبين من قراءة الشكل (4) انخفاض قيم الامتصاصية النوعية بشكل عام، و تذبذبها حتى التركيز 0.5M من حمض الازوت، كما يلحظ ظهور قمم تشويش عالية بعد قمم الامتصاصية النوعية على طول مجال التراكيز المستخدمة، ويظهر التناقص الحاصل في قيم الامتصاصية اللانوعية والمترافق مع ازدياد تركيز حمض الازوت المستخدم كقالب تعديل.



الشكل 4: قمم الامتصاصية النوعية واللانوعية عند استخدام حمض الازوت كقالب تعديل ضمن مجال تراكيز 0.0 – 1.5M .

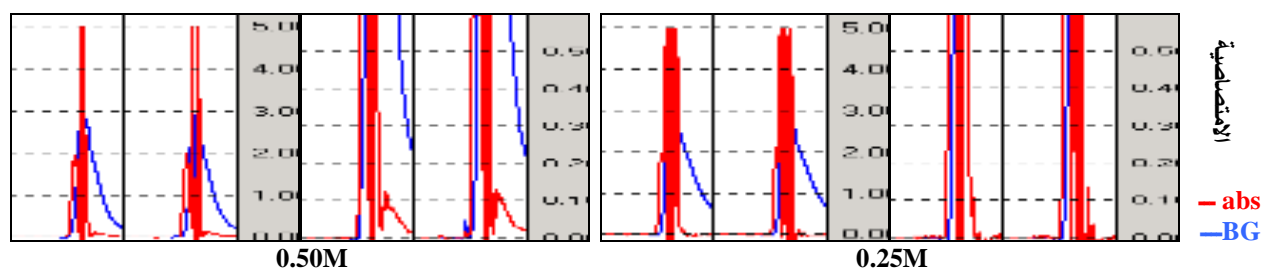
3.1.1. استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة ومصحح الديتريوم:

تأخذ الامتصاصية النوعية قيماً متقاربة بدءاً من التركيز 0.75M وحتى 2.0M من حمض الازوت (الشكل 5)، ولم يكن التصحيح مجدياً قبل هذا التركيز، كما يبدو أن الامتصاصية اللانوعية تأخذ قيماً صغيرة نسبياً ومتناقصة ابتداءً من 0.75M.



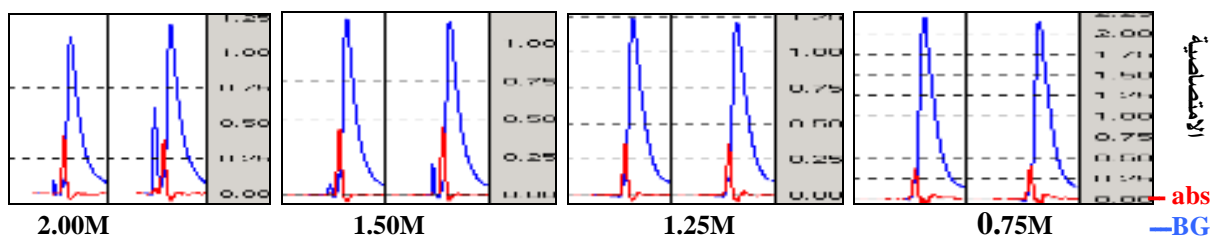
الشكل 5: دراسة تأثير حمض الازوت كقالب تعديل لـ 20ppb Pb في وسط من 0.5M NaCl باستخدام أنبوب ذي صفيحة ومصحح الديتريوم.

يحدث ملح كلوريد الصوديوم تشويشاً كبيراً عند استخدام حمض الازوت كقالب تعديل ضمن المجال 0.00 – 0.50M كما هو مبين في الشكل (6)، مما يفسر عدم تمتع حمض الازوت المستخدم كقالب تعديل بقدرة كافية حتى التركيز 0.5M على إجراء التخفيض اللازم للتداخلات الحاصلة.



الشكل 6: قمم الامتصاصية النوعية واللانوعية عند استخدام حمض الازوت كقالب تعديل عند التركيزين 0.25M و 0.50M.

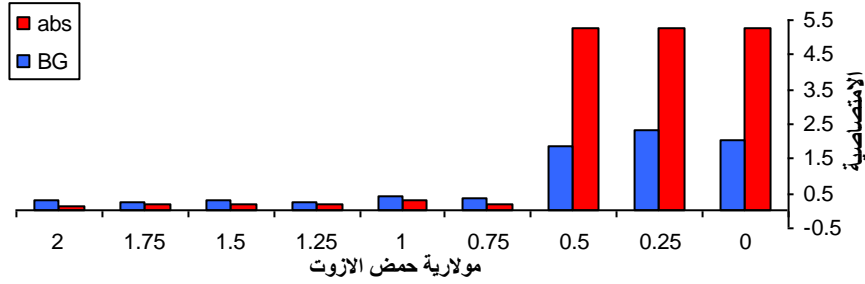
يصبح إجراء التصحيح عند استخدام حمض الازوت كقالب تعديل ممكناً بدءاً من التركيز 0.75M (الشكل 7)، ويبدو التشويش الحاصل بعد قمة الامتصاصية النوعية كبيراً في التراكيز المنخفضة لحمض الازوت ثم ينخفض تدريجياً مع ازدياد تركيز الحمض لينعدم عند 1.5M وبعده، وهذا يشير إلى انخفاض الركازة المتطابرة في مرحلة التذيرير مع ازدياد تركيز حمض الازوت، كما يظهر تناقص قمم الامتصاصية اللانوعية مع زيادة تركيز حمض الازوت المستخدم حتى التركيز 1.5M، ويشير هذا إلى أن تطاير القالب في مرحلة التذيرير وصل إلى أدنى مستو له عند استخدام حمض الازوت ضمن مجال التراكيز 1.5 – 2.0M ، ويفسر هذا بدوره انعدام التشويش الذي كان واضحاً بعد قمة الامتصاصية النوعية.



الشكل 7: قمم الامتصاصية النوعية واللانوعية عند استخدام حمض الازوت كقالب تعديل ضمن مجال تراكيز 0.75 – 2.0M .

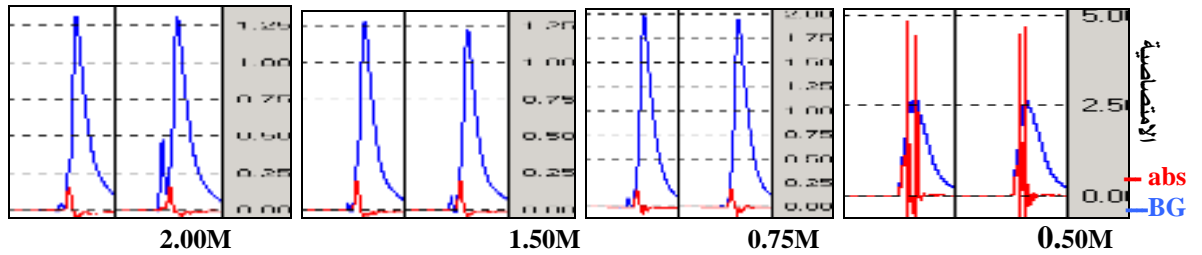
4.1.1. استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة ومصحح الـ SR:

تظهر قدرة مصحح الـ SR على إجراء التصحيح باستخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة بعد التركيز 0.5M من حمض الازوت (كما هو الحال باستخدام مصحح الديتريوم)، حيث تأخذ الامتصاصية النوعية قيمةً متقاربة (يوجد شذوذ عند التركيز 1M)، مع التنويه إلى أن هذه القيم أقل من القيم التي حصلنا عليها باستخدام مصحح الديتريوم (الشكل 8).



الشكل 8: دراسة تأثير حمض الازوت كقالب تعديل لـ 20ppb Pb في وسط من 0.5M NaCl باستخدام أنبوب ذي صفيحة ومصحح الـ SR

تسبب دقائق ملح كلوريد الصوديوم المتطايرة في مرحلة التذير تداخلات تساهم في كبح عمل مصحح أرضية الإشارة، وهذا يفسر بدوره ظهور تشويش شديد مترافق مع استخدام تراكيز من حمض الازوت كقالب تعديل ضمن المجال 0.5M - 0.0، ويختفي التشويش كلياً بعد التركيز 0.75M (الشكل 9)، كما يلحظ انخفاض تطاير الركازة في مرحلة التذير مع ازدياد تركيز HNO_3 المستخدم كقالب تعديل وحتى التركيز 1.5M، لتأخذ قيم الامتصاصية اللانوعية بعد ذلك قيمةً متقاربة فيما بينها وحتى التركيز 2.0M، ويعزى اختفاء التشويش عند استخدام HNO_3 بتركيز أكبر من 0.75M إلى انخفاض قيم الامتصاصية اللانوعية بفعل تأثير HNO_3 .



الشكل 9: قيم الامتصاصية النوعية واللانوعية عند استخدام حمض الازوت كقالب تعديل ضمن مجال تراكيز 0.50 - 2.0M.

يظهر الجدول (2) الامتصاصية النوعية واللانوعية والانحراف النسبي المئوي لقراءتين أو ثلاث قراءات متتالية للامتصاصية النوعية (قراءتين في حال الـ RSD% أقل من 7 وثلاث قراءات في حال الـ RSD% أكبر من 7)، عند دراسة إشارة الامتصاص الذري لـ 20ppb Pb في وسط من 0.5M NaCl وبوجود سلسلة من التراكيز المتعددة لحمض الازوت كقالب تعديل، باستخدام أنبوبي الغرافيت المطلي و ذي الصفيحة، مع مصححي الديتريوم والعكس الذاتي.

الجدول 2: الامتصاصية النوعية واللانوعية والانحراف المعياري النسبي المنوي لـ 20ppb Pb ضمن وسط من 0.5M NaCl بوجود سلسلة من التراكيز المتعددة لحمض الازوت كقالب تعديل، باستخدام أنبوبي الغرافيت المطلي وذي الصفيحة مع مصححي الديتريوم والSR.

		تركيز HNO ₃ (مول/لتر)	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.5	1.75	2.00
Coated	D	Specific	5.08	5.08	0.158	0.248	0.296	0.291	0.334	0.320	0.306
		nonspecific	2.45	2.35	1.903	1.128	1.228	1.379	1.364	1.278	1.447
		RSD%	0.03	0.03	0.98	1.14	5.2	3.7	1.60	5.4	1.2
	SR	Specific	0.118	0.056	0.052	0.087	0.086	0.073	0.080	-	-
		nonspecific	0.578	0.681	0.891	0.559	0.459	0.405	0.447	-	-
		RSD%	9.7	2.4	7.9	7.1	2.3	5.8	0.26	-	-
PFT	D	Specific	4.98	4.98	4.99	0.383	0.436	0.360	0.445	0.399	0.398
		nonspecific	2.02	2.30	2.71	0.195	0.146	0.109	0.096	0.090	0.095
		RSD%	0.099	0.004	4.24	4.24	4.04	0.707	2.67	0.71	4.96
	SR	Specific	5.29	5.29	5.29	0.185	0.319	0.176	0.196	0.178	0.155
		nonspecific	2.01	2.32	1.86	0.358	0.404	0.258	0.295	0.276	0.291
		RSD%	0.03	0.06	0.02	6.23	0.155	4.94	1.91	1.47	1.41

الخط المائل يمثل قيم وهمية لامتصاصية النوعية بسبب التشويش.

2.1. دراسة المنحنيات الحرارية لعنصر الرصاص بوجود حمض الازوت كقالب تعديل:

تم إجراء دراسة حرارية لطوري الترميد والتذير عند استخدام HNO₃ كقالب تعديل بتركيز 1.25M، وتم استخدام درجتي حرارة التذير (Coat: 1700°C . PFT: 1900°C) اللتين حصلنا عليهما من خلال دراسة حرارية سابقة لنزر عنصر الرصاص في وسط من NaCl [20]، وفق البرنامج الحراري المبين بالجدول (3).

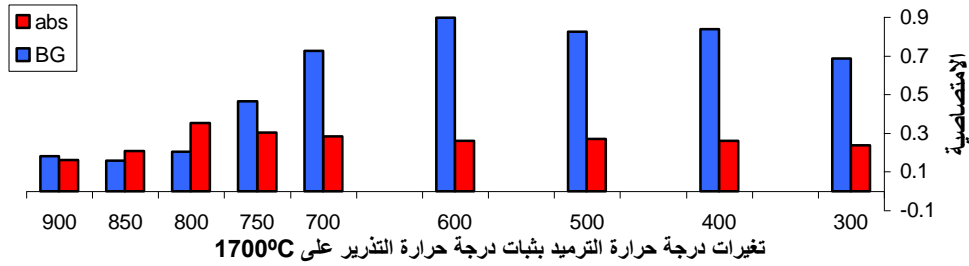
الجدول 3: البرنامج الحراري المستخدم عند دراسة المنحنيات الحرارية لـ 20ppb Pb في وسط من 0.5M NaCl و 1.25M من HNO₃ كقالب تعديل، باستخدام الأنبوب المطلي والأنبوب ذي صفيحة.

Flow Rate (l/min)	Heat Mode	Time(sec)		Temp(C°)	
		PFT	Coated	PFT	Coated
0.10	RAMP	10	10	85	85
1.00	RAMP	20	20	120	120
0.10	RAMP	15	10	400 - 1000	300 - 900
0.00	SET	5	5	1300 - 2000	1300 - 1900
0.00	SET	3	3	1900	1700
1.00	SET	2	2	2600	2400

1.2.1. حالة الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم:

1.1.2.1. دراسة درجة حرارة طور الترميد: تم تثبيت درجة حرارة التذير على 1700°C، وتغيير درجة

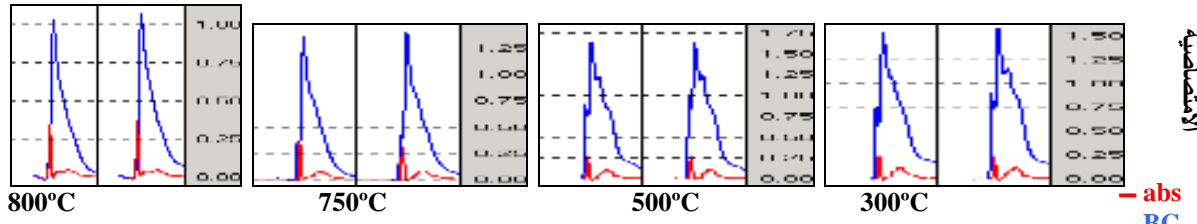
حرارة الترميد ضمن المجال 300-900 °C. ويبين الشكل (10) أن الامتصاصية النوعية تأخذ قيمةً متقاربة حتى 600°C ثم ترتفع حتى 800°C ليبدأ بعدها تطاير الرصاص في مرحلة الترميد، كما يلحظ انخفاض قيم الامتصاصية اللانوعية بعد 700°C مع ارتفاع درجة حرارة الترميد المستخدمة.



الشكل 10: دراسة درجة حرارة الترميد لـ 20ppb Pb في وسط من 0.5M NaCl و 1.25M HNO₃

باستخدام الأنوب المظلي ومصحح الديتريوم

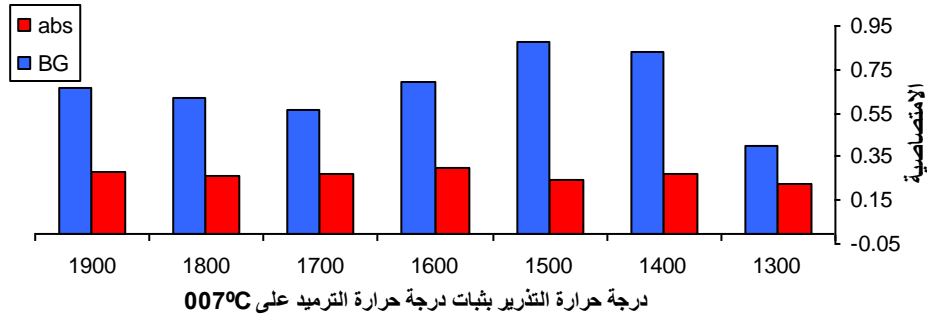
يلحظ أن التشويش الحاصل بعد قمة الامتصاصية النوعية كبير عموماً، إلا أنه يأخذ أصغر قيمة له عند درجة حرارة الترميد 800°C (الشكل 11)، كما أن قمة الامتصاصية اللانوعية الناتجة عن تطاير الركازة في مرحلة التذير تأخذ عند درجة حرارة الترميد 800°C قيمة منخفضة نسبياً، وهذا ما يفسر انخفاض التشويش عند هذه الدرجة من الحرارة.



الشكل 11: قم الامتصاصية النوعية واللانوعية عند تغيير درجة حرارة الترميد مع ثبات درجة حرارة التذير عند 1700°C

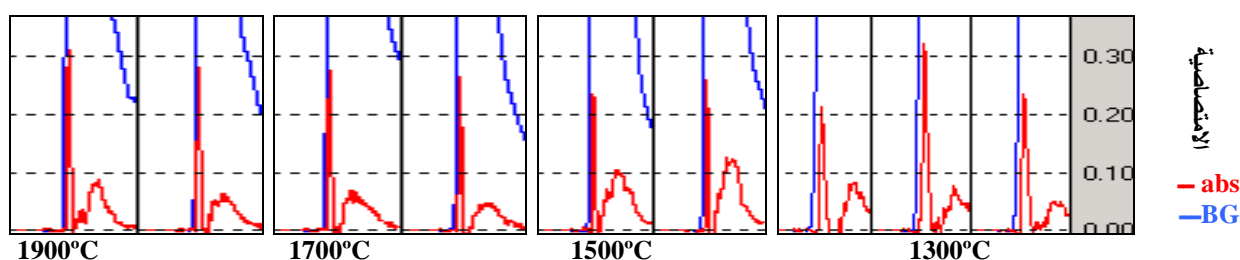
2.1.2.1. دراسة درجة حرارة طور التذير: تبين بعد إجراء الدراسة الحرارية لطور التذير أن إشارة

الامتصاصية النوعية غير مكتملة عند 1300°C (الشكل 12)، أما فيما يخص إشارة الامتصاصية اللانوعية فبذت قيمها مرتفعة عموماً مما يشير إلى ترافق تطاير الركازة في مرحلة التذير مع تذير عنصر الرصاص مما يؤدي إلى تداخل القمتين مع بعضهما.



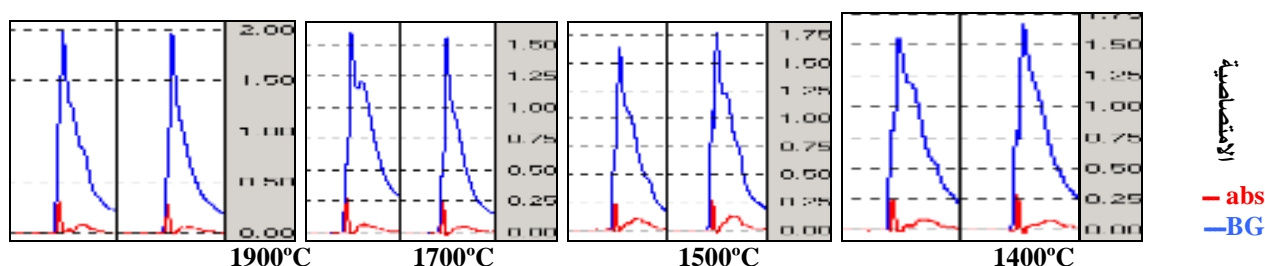
الشكل 12: دراسة درجة حرارة التذير لـ 20ppb Pb في وسط من 0.5M NaCl و 1.25M HNO₃ وباستخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم

يظهر التداخل الحاصل بين قمتي الامتصاصية النوعية واللانوعية ، والتشويش الكبير الحاصل بعد قمة الامتصاصية النوعية (الشكل 13).



الشكل 13: قمم الامتصاصية النوعية عند تغيير درجة حرارة التذير مع ثبات درجة حرارة الترميد عند 700°C

تترافق قمتي الامتصاصية النوعية واللانوعية عند كل درجات حرارة التذير المستخدمة (الشكل 14)، والصفة العامة لقمم الامتصاصية اللانوعية هو الارتفاع مما يؤدي إلى ظهور التشويش بعد قمة الامتصاصية النوعية.



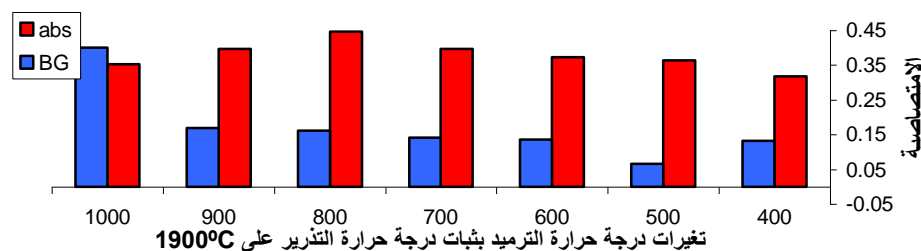
الشكل 14: قمم الامتصاصية النوعية واللانوعية عند تغيير درجة حرارة التذير مع ثبات درجة حرارة الترميد عند 700°C

2.2.1. حالة أنبوب غرافيت ذي صفيحة ومصحح الديتريوم:

1.2.2.1. دراسة درجة حرارة طور الترميد: تم تثبيت درجة حرارة التذير عند 1900°C، وجرى تغيير درجة

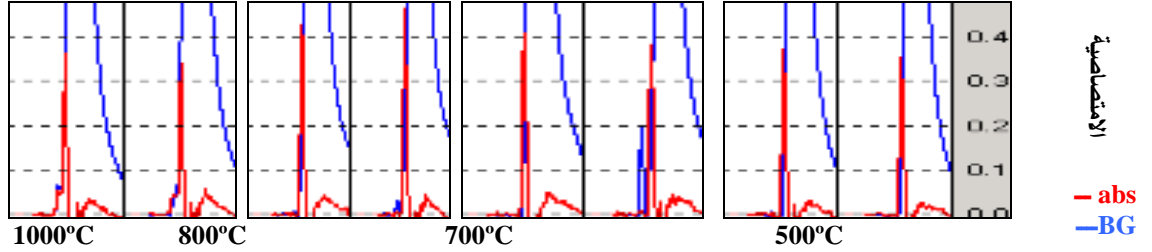
حرارة الترميد من 1000°C - 400.

تأخذ الامتصاصية النوعية قيماً متزايدة حتى 800°C، يبدأ بعدها تطاير الرصاص في مرحلة الترميد (الشكل 15)، أما قيم الامتصاصية اللانوعية فهي منخفضة نسبياً وقيمها متقاربة مع ارتفاع درجة حرارة الترميد، لتأخذ قيمة مرتفعة عند درجة حرارة الترميد 1000°C.



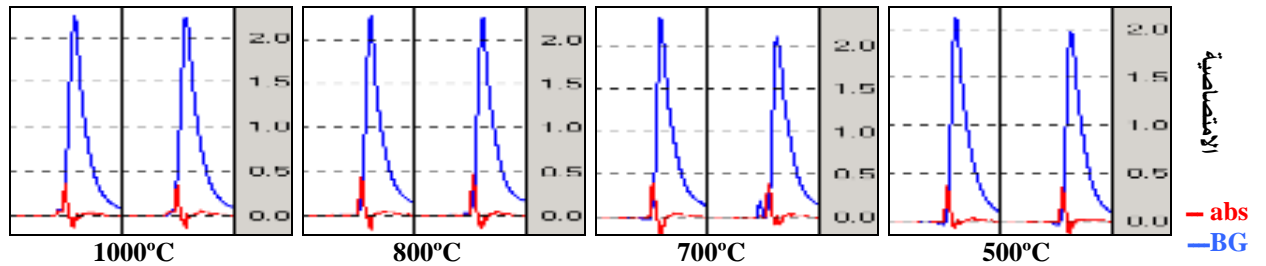
الشكل 15: دراسة درجة حرارة الترميد لـ 20ppb Pb في وسط من 0.5M NaCl و 1.25M HNO₃ باستخدام أنبوب ذي صفيحة ومصحح الديتريوم

يبقى التشويش الحاصل دون تغيير عند كل درجات حرارة الترميد المدروسة (الشكل 16).



الشكل 16: قمم الامتصاصية النوعية عند تغيير درجة حرارة الترميد مع ثبات درجة حرارة التذير عند 1900°C

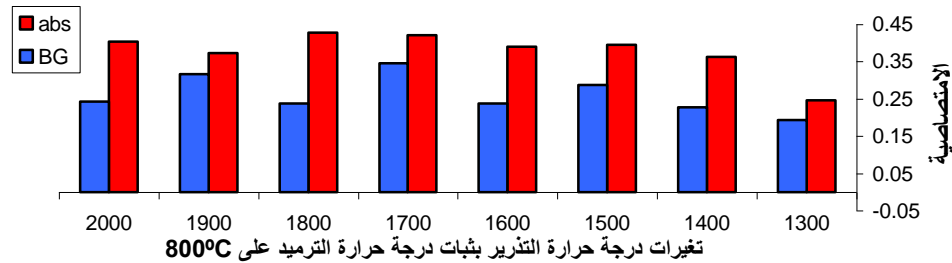
تأخذ قمم الامتصاصية اللانوعية قيماً متقاربة عند كافة درجات حرارة الترميد المستخدمة وفق هذه الدراسة، كما يبين الشكل (17)، مما يشير إلى أن رفع درجة حرارة طور الترميد لا يساهم بطرد الركازة، وهذا ما يفسر ظهور التشويش بعد قمم الامتصاصية النوعية على طول المجال الحراري المستخدم، وقد تبين سابقاً أن زيادة تركيز حمض الازوت هو من ساهم في طرد الركازة في مرحلة الترميد وبالتالي التخلص من التشويش.



الشكل 17: قمم الامتصاصية النوعية واللانوعية عند تغيير درجة حرارة الترميد مع ثبات درجة حرارة التذير عند 1900°C

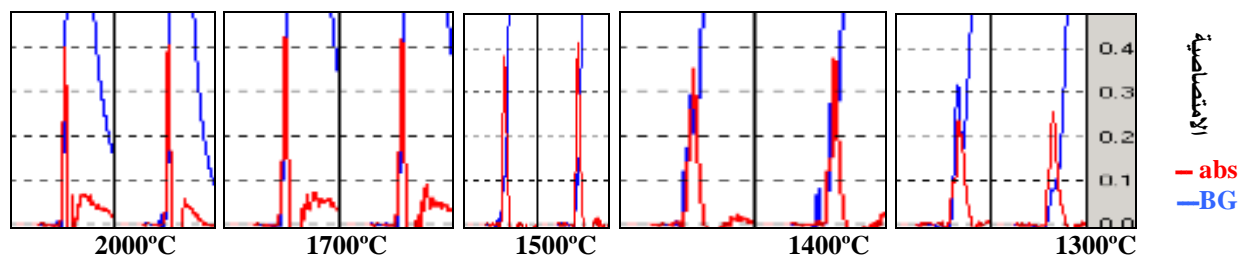
2.2.2.1 دراسة درجة حرارة طور التذير: تنخفض إشارة الامتصاصية اللانوعية عند درجات حرارة التذير

المحصورة بين 1500 - 2000°C عموماً (الشكل 18)، أما إشارة الامتصاصية النوعية فقيمها متقاربة نسبياً.



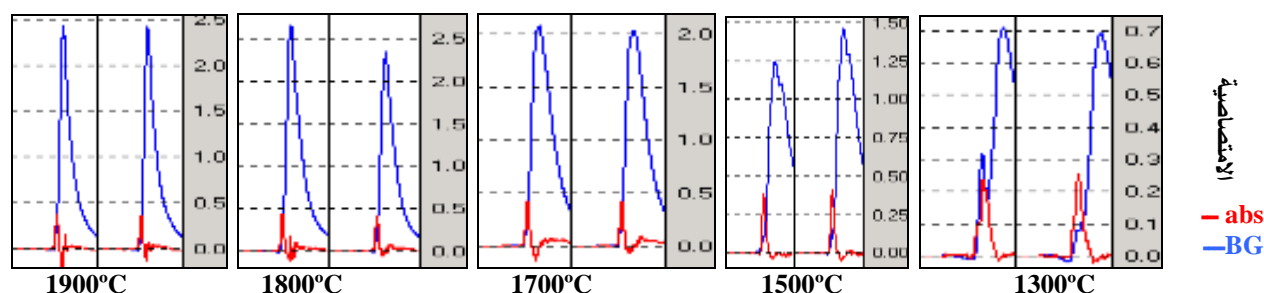
الشكل 18: دراسة درجة حرارة التذير لـ 20ppb Pb في وسط من 0.5M NaCl و 1.25M HNO₃ باستخدام الأنبوب ذي الصفيحة ومصحح الديتريوم

تبين أن درجات حرارة التذير الأصغر من 1400°C غير كافية لإجراء عملية التذير (الشكل 19)، أما التشويش فيأخذ قيمة مرتفعة في درجات الحرارة العالية ويكون شبه معدوم عند درجة حرارة التذير 1500°C وما دون.



الشكل 19: قيم الامتصاصية النوعية عند تغيير درجة حرارة التذير مع ثبات درجة حرارة الترميد عند 800°C

تأخذ قيم الامتصاصية اللانوعية تدريجياً بالارتفاع مع ازدياد درجة حرارة التذير حتى 1800°C لتستقر بعد هذه الدرجة (الشكل 20)، ويمكن تقسيم المجال الحراري المستخدم كطور للتذير إلى ثلاثة مجالات، يقع الأول عند درجات التذير المنخفضة 1300°C و 1400°C ، حيث تكون درجة الحرارة غير كافية لتذير نزر عنصر الرصاص من جهة، ويحدث تطاير جزئي للركازة المتبقية من طور الترميد من جهة أخرى، ويمتد المجال الحراري الثاني من 1500°C حتى 1800°C يتم خلاله تذير نزر عنصر الرصاص بحدده الأعلى، حيث تأخذ الامتصاصية النوعية قيمةً مقاربة في حين يبدو تطاير الركازة غير مكتمل بعد، ويبقى المجال الحراري الثالث $1900 - 2000^{\circ}\text{C}$ ، حيث يكون تذير نزر عنصر الرصاص مكتمل وتطاير الركازة المتبقية من مرحلة الترميد مكتمل أيضاً. نستنتج من ذلك أن درجة حرارة التذير الأفضل هي 1500°C حيث تذير الرصاص مكتمل وقيمة الامتصاصية اللانوعية منخفضة مما يحد من ظهور التشويش بعد قمة الامتصاصية النوعية.



الشكل 20: قيم الامتصاصية النوعية واللانوعية عند تغيير درجة حرارة التذير مع ثبات درجة حرارة الترميد عند 800°C

2. استخدام حمض الكبريت كقالب تعديل:

1.2. تأثير تركيز حمض الكبريت في إشارة الامتصاصية النوعية و اللانوعية:

تم تحضير محلول لعنصر الرصاص بتركيز 20ppb ضمن وسط من 0.5M NaCl، ثم درس تأثير تركيز حمض الكبريت في تحسين إشارة الامتصاص الذي، ولتحقيق هذه الغاية حضرنا سلسلة من التراكيز المتعددة للحمض $0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0\text{M}$ ، وتم بدايةً استخدام درجات حرارة الترميد والتذير التي حصلنا عليها من خلال دراسة سابقة للمنحنيات الحرارية لعنصر الرصاص في وسط من حمض الكبريت باستخدام

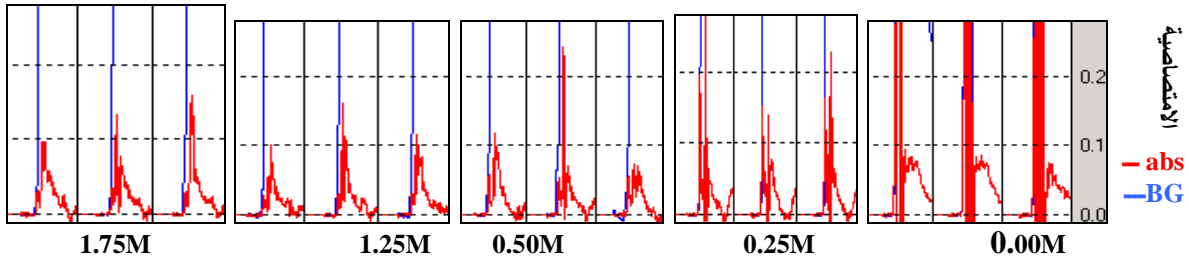
أنبوبي الغرافيت المطلي، وذي الصفيحة (Coat: 650°C, 1700°C . PFT: 750°C, 1900°C) [20]، وفق البرنامج الحراري المبين بالجدول (4).

الجدول 4 : البرنامج الحراري المستخدم عند دراسة تأثير تركيز حمض الكبريت كقالب تعديل لعنصر الرصاص ذي التركيز 20ppb في وسط من 0.5M NaCl باستخدام الأنبوب المطلي والأنبوب ذي الصفيحة.

Flow Rate (l/min)	Heat Mode	Time(sec)		Temp(C°)	
		PFT	Coated	PFT	Coated
0.10	RAMP	10	10	85	85
1.00	RAMP	20	20	120	120
0.10	RAMP	20	10	750	650
0.00	SET	5	5	750	650
0.00	SET	3	3	1900	1700
1.00	SET	2	2	2600	2400

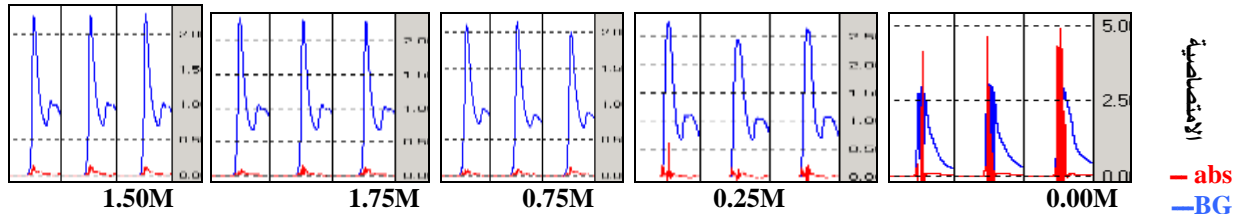
1.1.2. استخدام أنبوب مطلي ومصحح الديتريوم:

يلحظ عند استخدام حمض الكبريت كقالب تعديل أن قمم الامتصاصية النوعية متعرضة ومشوهة وذات تكرارية سيئة، كما هو ظاهر في الشكل (21).



الشكل 21: قمم الامتصاصية النوعية عند استخدام حمض الكبريت كقالب تعديل ضمن مجال تراكيز 0.00 - 1.75M

تأخذ قمم الامتصاصية اللانوعية قيماً متقاربة فيما بينها ابتداءً من التركيز 0.75M لـ H₂SO₄ (الشكل 22)، كما يلحظ ظهور قمة الامتصاصية النوعية ضمن قمة الامتصاصية اللانوعية وليس بجانبها كما هو الحال عند استخدام حمض الازوت كقالب تعديل، وقد ساهم هذا التموضع في تشويه قمة الامتصاصية النوعية.



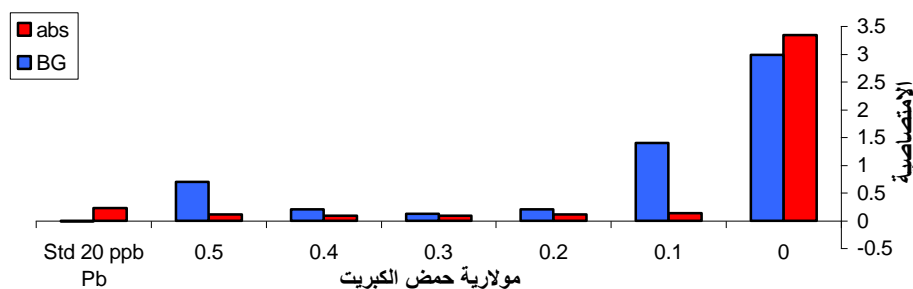
الشكل 22: قمم الامتصاصية النوعية واللانوعية عند استخدام حمض الكبريت كقالب تعديل ضمن مجال تراكيز 0.00-1.75M

نستنتج من خلال النتائج التي حصلنا عليها في هذه الدراسة أنه من غير المناسب استخدام حمض الكبريت كقالب تعديل للتخلص من التداخلات التي يحدثها كلوريد الصوديوم عند تحديد الرصاص باستخدام أنبوب الغرافيت

المطلي، فعلى الرغم من قدرته على خفض قمة الامتصاصية اللانوعية وجعل مصحح الديتريوم قادراً على إجراء التصحيح، إلا أننا لم نشهد أي تحسين في إشارة الامتصاصية النوعية عند إضافة حمض الكبريت بتركيز متعددة.

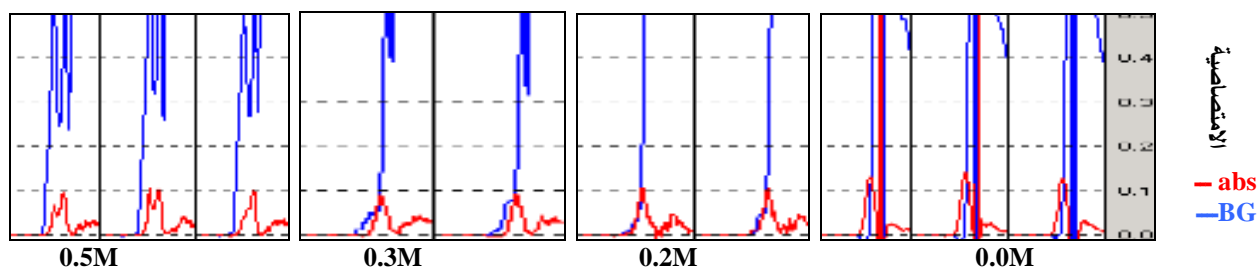
2.1.2. استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة ومصحح الديتريوم:

تم في أثناء هذه الدراسة اعتماد البرنامج الحراري المبين بالجدول (4). ويبدو من الشكل (23) أن الامتصاصية النوعية تأخذ قيمةً متقاربة ضمن مجال التركيز $0.1-0.5M H_2SO_4$ ، في حين لم يقدر مصحح الديتريوم على إجراء التصحيح بدون استخدام حمض الكبريت. ويبدو واضحاً أن الامتصاصية اللانوعية تأخذ قيمة مرتفعة عند التركيز $0.1M$ لتتخفض بعد هذا التركيز وتأخذ أصغر قيمة لها عند التركيز $0.3M$ لتعاود الارتفاع من جديد.



الشكل 23: دراسة حمض الكبريت كقالب تعديل لـ 20ppb Pb في وسط من 0.5M NaCl وباستخدام أنبوب ذي صفيحة ومصحح الديتريوم

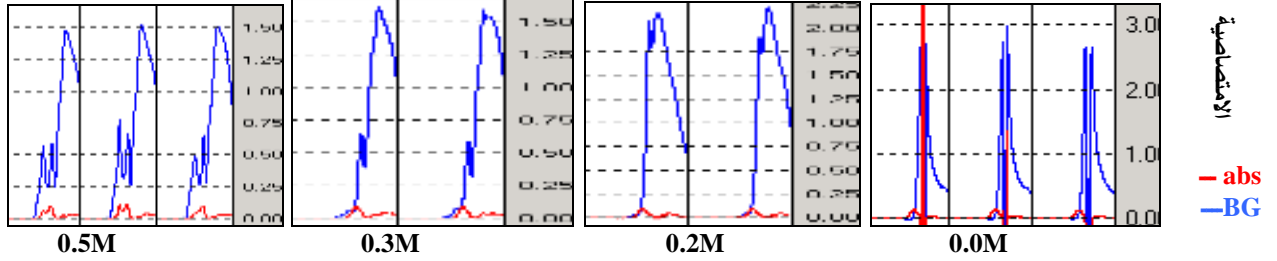
تظهر قمم التشويش على طول مجال التراكيز المستخدمة من H_2SO_4 (الشكل 24)، وتبدو قمم الامتصاصية النوعية مشوهة ومتعرضة من الأسفل، أي حمض الكبريت يلعب دور سلبي في تدمير عنصر الرصاص بوجود الـ NaCl.



الشكل 24: قمم الامتصاصية النوعية عند استخدام حمض الكبريت كقالب تعديل ضمن مجال تراكيز 0.00 - 0.50M

تتناقص قمة الامتصاصية اللانوعية مع ازدياد تركيز حمض الكبريت المستخدم حتى التركيز $0.5M$ (الشكل 25)، كما يلحظ أن قمة الامتصاصية اللانوعية تظهر بعد قمة الامتصاصية النوعية عند استخدام حمض الكبريت بتركيز $0.00 - 0.20M$. ويبدأ عند التركيز $0.30M$ ظهور قمة امتصاصية لانوعية ثانية مترابطة مع قمة الامتصاصية النوعية، ويرافق ظهورها انخفاض في قمة الامتصاصية اللانوعية الأولى، ويلحظ ازدياد في ارتفاع قمة الامتصاصية اللانوعية الثانية مع ازدياد تركيز حمض الكبريت واستمرار الانخفاض في ارتفاع قمة الامتصاصية اللانوعية الأولى حتى التركيز $0.5M$ من حمض الكبريت.

يلحظ أيضاً وجود تشويش بعد قمة الامتصاصية النوعية ويتطابق هذا التشويش مع قمة الامتصاصية اللانوعية الأولى، كما يلحظ وجود تشوه في قمة الامتصاصية اللانوعية يرافقه تشوه في قمم الامتصاصية النوعية.



الشكل 25: قمم الامتصاصية النوعية واللانوعية عند استخدام حمض الكبريت كقالب تعديل ضمن مجال تراكيز 0.00-0.50M

2.2. دراسة المنحنيات الحرارية للرصاص بوجود حمض الكبريت كقالب تعديل:

اقتصرت الدراسة الحرارية على استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة مع مصحح الديتريوم فقط كون النتائج التي حصلنا عليها من استخدام حمض الكبريت كقالب تعديل باستخدام أنبوب مطلي ومصحح الديتريوم سيئة. قمنا بإجراء دراسة حرارية لطوري الترميد والتذير عند استخدام حمض الكبريت كقالب تعديل بتركيز 0.3M، واستخدم بدايةً درجات حرارة التذير التي حصلنا عليها من دراسة سابقة للمنحنيات الحرارية لعنصر الرصاص بوسط من ملح كلوريد الصوديوم (PFT: 1900°C) [20]، وفق البرنامج الحراري المبين بالجدول (5).

الجدول 5: البرنامج الحراري المستخدم عند دراسة المنحنيات الحرارية لـ 20ppb Pb في وسط من 0.5M NaCl و 0.3M H₂SO₄ كقالب تعديل، باستخدام أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة.

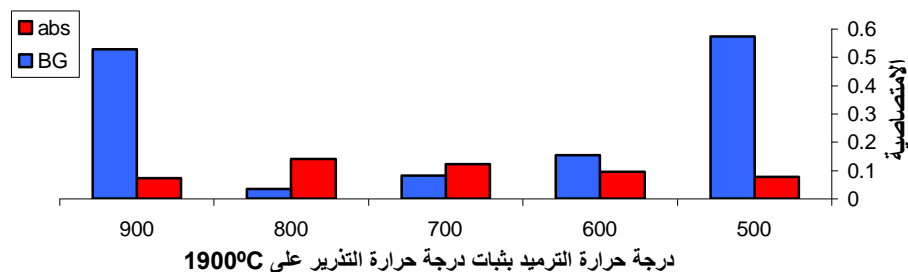
Flow Rate (l/min)	Heat Mode	Time(sec)	Temp(C°)
		PFT	PFT
0.10	RAMP	10	85
1.00	RAMP	20	120
0.10	RAMP	20	500 - 900
0.00	SET	5	500 - 900
0.00	SET	3	1500 - 2200
1.00	SET	2	2600

1.2.2. حالة أنبوب غرافيت ذي صفيحة:

تم اختيار التركيز 0.3M من حمض الكبريت المستخدم كقالب تعديل للتخلص من تأثير ملح كلوريد الصوديوم على تحديد نزر عنصر الرصاص، وذلك لإجراء الدراسة الحرارية كون التداخل الحاصل بين قمتي الامتصاصية النوعية واللانوعية في أدنى مستوياته عند هذا التركيز من حمض الكبريت.

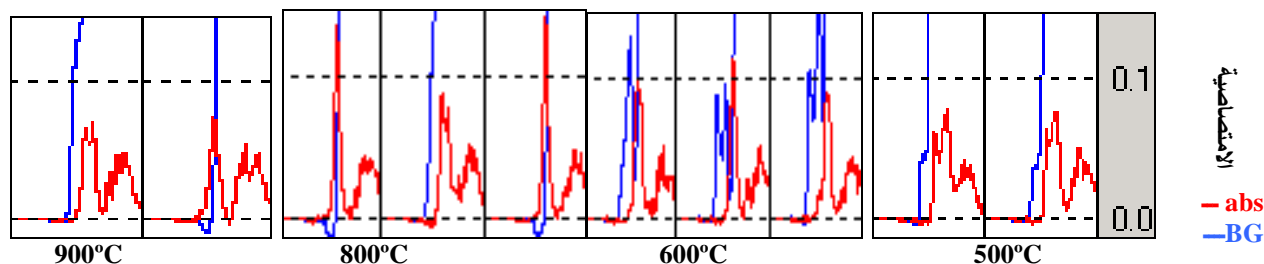
1.1.2.2. دراسة درجة حرارة طور الترميد: تأخذ الامتصاصية النوعية قيمةً متزايدة حتى 800°C ليبدأ بعدها تطاير الرصاص في مرحلة الترميد، كما هو مبين في الشكل (26)، (تبدو هذه النتيجة مشابهة للنتيجة التي حصلنا عليها من الدراسة الحرارية للرصاص في وسط من NaCl وباستخدام حمض الازوت كقالب تعديل)، وتنخفض قيم

الامتصاصية اللانوعية مع ارتفاع درجة حرارة الترميد حتى درجة الحرارة 800°C لتعود وترتفع من جديد عند درجة حرارة الترميد 900°C .



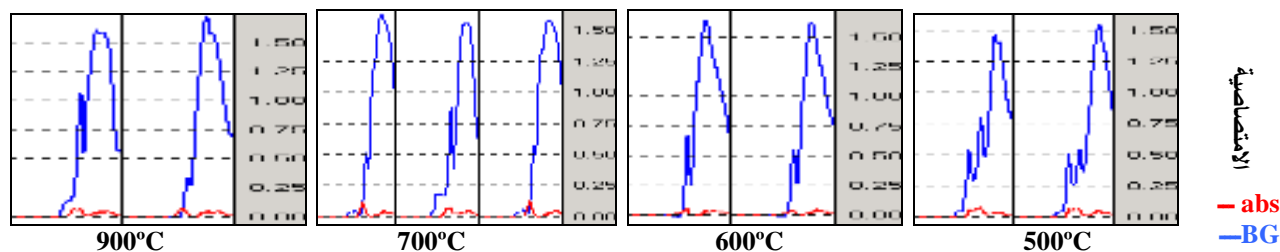
الشكل 26: دراسة درجة حرارة الترميد لـ 20ppb Pb في وسط من 0.5M NaCl و $0.3\text{M H}_2\text{SO}_4$ باستخدام الأنبوب ذي الصفيحة ومصحح الديتريوم

تبدو السمة العامة لقمم الامتصاصية النوعية عند درجات حرارة الترميد المدروسة هو التشوه والتعرض (الشكل 27)، وظهور تشويش واضح ومرتفع نسبياً بعد قمة الامتصاصية النوعية، وحساسية منخفضة بالمقارنة مع حالة استخدام حمض الازوت كقالب تعديل.



الشكل 27: قمم الامتصاصية النوعية عند تغيير درجة حرارة الترميد مع ثبات درجة حرارة التذير عند 1900°C

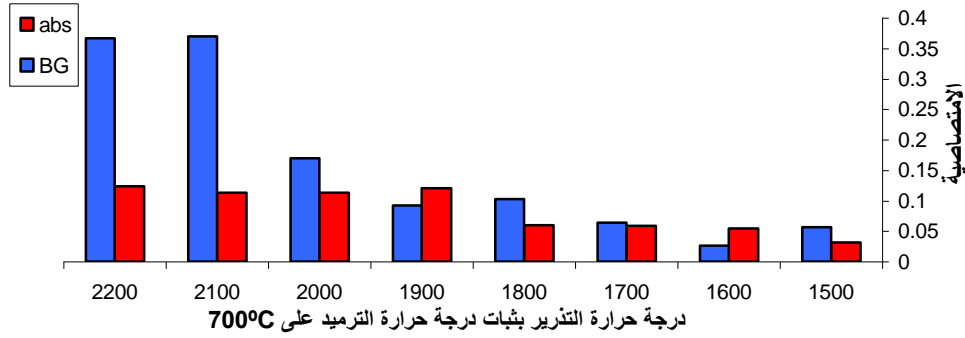
لم يساعد رفع درجة حرارة الترميد المستخدمة على التخلص من الركازة في مرحلة الترميد، حيث بقيت قمم الامتصاصية اللانوعية متقاربة فيما بينها (الشكل 28)، وهذا يدل على أن الركازة المتشكلة تتمتع بثباتية حرارية عالية لا يمكن طردها خلال مرحلة الترميد.



الشكل 28: قمم الامتصاصية النوعية واللانوعية عند تغيير درجة حرارة الترميد مع ثبات درجة حرارة التذير عند 1900°C

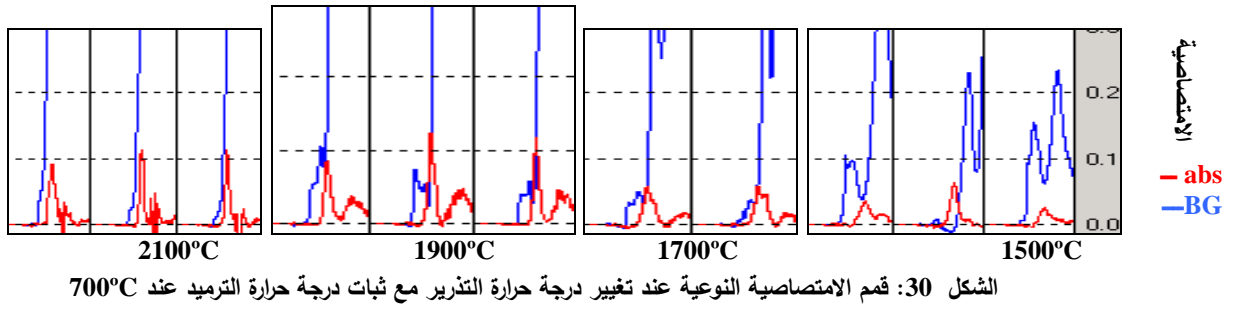
2.1.2.2. دراسة درجة حرارة طور التذير: تأخذ إشارة الامتصاصية النوعية واللانوعية عند درجات حرارة

التذير المنخفضة 1500 – 1800°C قيماً منخفضة عموماً (الشكل 29)، مما يشير إلى أن هذا المجال من درجات الحرارة غير كافٍ لتذير عنصر الرصاص من جهة، وغير كافٍ لتطاير كامل الركازة من جهة أخرى، وتصبح درجة الحرارة ضمن المجال 1900 – 2000°C كافية لتذير عنصر الرصاص إلا أنها غير كافية لتطاير كامل الركازة في مرحلة التذير، و تصبح درجة حرارة التذير ضمن المجال الحراري 2100 – 2200°C كافية لتذير الرصاص ولتطاير الركازة المتبقية من مرحلة الترميد.



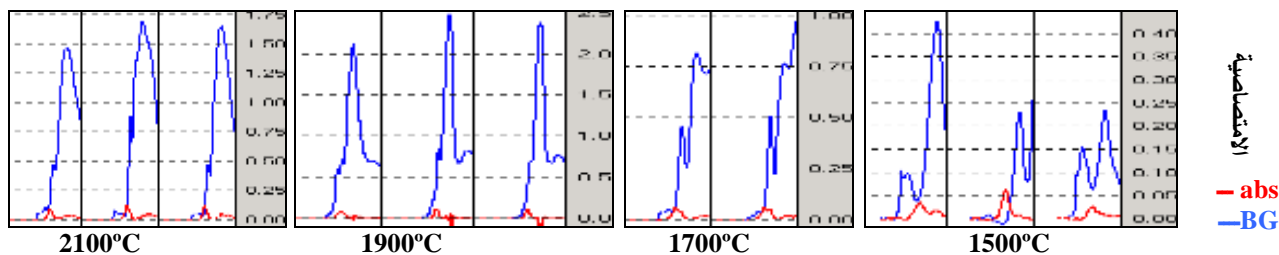
الشكل 29: دراسة درجة حرارة التذير لـ 20ppb Pb في وسط من 0.5M NaCl و 0.3M H2SO4 وباستخدام أنبوب ذي صفيحة ومصحح الديتريوم

تتشأ قمة تشويش بعد قمة الامتصاصية النوعية نتيجة تطاير الركازة في مرحلة التذير، كما يظهر الشكل (30) التشوه في شكل قمم الامتصاصية النوعية بفعل حمض الكبريت.



الشكل 30: قمم الامتصاصية النوعية عند تغيير درجة حرارة التذير مع ثبات درجة حرارة الترميد عند 700°C

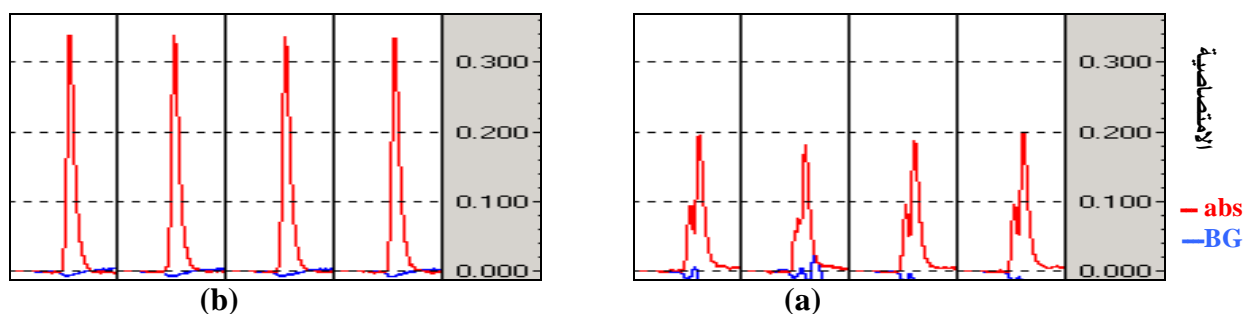
يزداد تطاير الركازة في مرحلة التذير مع ارتفاع درجة حرارة التذير وحتى 2100°C (الشكل 31)، كما يبدو ازدياد التراكب بين قمم الامتصاصية النوعية واللانوعية مع ارتفاع درجة الحرارة، و يؤدي ارتفاع درجة حرارة التذير إلى ترافق تطاير الركازة مع تذير عنصر الرصاص، في حين يتم في درجات حرارة التذير المنخفضة تذير عنصر الرصاص أولاً ثم تطاير الركازة تانياً.



الشكل 31: قمم الامتصاصية النوعية واللا نوعية عند تغيير درجة حرارة التذير مع ثبات درجة حرارة الترميد عند 700°C

نستنتج مما سبق أنه لا يمكن استخدام حمض الكبريت كقالب تعديل لنزر عنصر الرصاص في وسط من ملح كلوريد الصوديوم بتركيز 0.5M، حيث بينت الدراسة أن وجود حمض الكبريت يؤدي إلى ترافق قمم الامتصاصية النوعية مع قمم الامتصاصية اللا نوعية، أي يتم تطاير الركازة و تذير عنصر الرصاص بال لحظة نفسها، كما ينشأ تشويش واضح بعد قمة الامتصاصية النوعية لا يمكن التخلص منه بتعديل البرنامج الحراري، كما لا يمكن فصل قمم الامتصاصية النوعية عن قمم الامتصاصية اللا نوعية. ويؤدي وجود حمض الكبريت مع ملح كلوريد الصوديوم إلى تشويه قمم الامتصاصية النوعية لعنصر الرصاص، وتكرارية سيئة للقياس، بالإضافة إلى خفض الحساسية، وتغيير مواصفات أنبوب الغرافيت.

تم إجراء مقارنة بين قمة الامتصاصية النوعية عند حقن محلول قياسي مائي لعنصر الرصاص بتركيز 20ppb ضمن أنبوب غرافيت ذي صفيحة حقنت فيه عينات تحتوي تراكيز عالية من حمض الكبريت مسبقاً، وأنبوب غرافيت ذي صفيحة لم يحقن فيه حمض الكبريت بعد (الشكل 32)، ويبدو بوضوح تأثير حقن حمض الكبريت بتراكيز عالية في تغيير مواصفات أنبوب الغرافيت، حيث يقوم بفعل سلبي بالنسبة لتحديد عنصر الرصاص.



الشكل 32: (a) قمم الامتصاصية النوعية لمحلول قياسي 20ppb Pb حقن ضمن أنبوب غرافيت ذي صفيحة حقن فيه حمض الكبريت مسبقاً. (b) قمم الامتصاصية النوعية لمحلول قياسي 20ppb Pb حقن ضمن أنبوب غرافيت ذي صفيحة جديد.

الإستنتاجات والتوصيات:

1. تبين مقدرة كل من حمض الازوت وحمض الكبريت على تخفيض إشارة الامتصاصية اللا نوعية لعنصر الرصاص في وسط من 0.5M NaCl، إلا أنه من غير الممكن استخدام حمض الكبريت كقالب تعديل كون وجوده مع ملح كلوريد الصوديوم يؤدي إلى تشويه قمم الامتصاصية النوعية، وتكرارية سيئة للقياس، بالإضافة إلى خفض الحساسية.

2. يؤدي حقن تراكيز عالية من حمض الكبريت ضمن الأنبوب الغرافيتي إلى تغير مواصفات الأنبوب تغيراً سلبياً بالنسبة لعنصر الرصاص، حيث تصبح قمم الامتصاصية النوعية مشوهة والحساسية أخفض.
3. يمكن استخدام حمض الازوت كقالب تعديل لعنصر الرصاص في وسط من ملح كلوريد الصوديوم 0.5M وتبين أن التركيز المناسب هو 1.25M.
4. يساعد أنبوب الغرافيت ذو صفيحة في فصل قمم الامتصاصية النوعية عن قمم الامتصاصية اللانوعية وفي التخلص من التشويش، وتظهر قدرته على ذلك بوضوح عند استخدام حمض الازوت كقالب تعديل بتركيز 1.25M.
5. أظهر مصحح SR قدرة على التصحيح تفوق قدرة مصحح الديتريوم إلا أن حساسية التحليل باستخدام مصحح SR أخفض من حساسية التحليل باستخدام مصحح الديتريوم.

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] HARAGUCHI, H; FUMA, K. *Marine analysis by Atomic absorption spectrometry*, Atomic absorption spectrometry, 5, 1982, 95-122.
- [3] يوسف، نور الدين؛ محمد، عصام؛ أبظلي، محمد هشام. 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.
- [4] 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.
- [5] DOIDGE, P. *Pyrolytic Graphite Platforms*, AA Instruments at Work, 1982, September, AA 25.
- [6] GRASSHOFF, K; EHRHARDT, M; KREMLING, K. *Determination of Trace metals*, Methods of Seawater Analysis-Verlag Chemie, 1983, 189-246.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.

- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] GREED, J. T; MARTIN, T. D. *Determination of trace elements in marine waters by Off-Line chelation preconcentration with GF-AAS*, Revision 1.0, 1997, Method 200.13.
- [14] 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.
- [15] JOHNSON, D. *Evaluation of three methods of matrix modifier injection in graphite furnace AAS*, AA INSTRUMENTS AT WORK, 1990, November, AA-101.
- [16] CHUACHUAD, W; TYSON, F.T. *Determination of Cadmium by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry with Flow Injection Chemical Vapor Generation from a Tetrahydroborate-form Anion-exchanger and in-atomizer Trapping*, Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy, 2004, Vol 49, No 6.
- [17] GEORGE, C; CHAN, 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, 1998, Vol. 13 (209–214).
- [18] HUSAKOVA, L; SRAMKOVA, J; CERNOHRSKY, T; BARINOVA, M. *Ammonium fluoride as a novel chemical modifier for the elimination of magnesium chloride interference on the determination of lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry*, j.talanta, 2007, 01, 048.
- [19] CIMADEVILLA, E. A; WROBEL, K; SANZ-MEDEL, A. *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), 54-149.

[20] محمد، عصام؛ الشحنة، محمد؛ يوسف، نور الدين. دراسة تأثير بعض الركائز على إشارة الامتصاص الذري لعنصر الرصاص. مجلة جامعة تشرين، 2007، المقالة قيد النشر.

