

استخدام معدلي ركازة من حمض الأزوت وحمض الكبريت في تحديد نزر عنصر الرصاص في مياه البحر تحديداً مباشراً باستخدام تقانة الـETA-AAS

الدكتور عصام محمد*
الدكتور محمد الشحنة**
نور الدين يوسف***

(تاريخ الإيداع 28 / 4 / 2008. قُبِلَ للنشر في 2008/10/21)

□ الملخص □

تناولت هذه الدراسة تأثير سلسلة من تراكيز كلٍّ من حمض الأزوت، وحمض الكبريت، في إشارة الامتصاص الذري لنزر عنصر الرصاص في مياه البحر بغية تحديد التركيز الأمثل لاستخدامهما كمعدلي ركازة، كما أُجريت دراسة حرارية لتحديد درجات حرارة الترميد والتذيرير المثلى في عملية تحديد نزر عنصر الرصاص في مياه البحر تحديداً مباشراً. اعتمدت طريقة الإضافات المعيارية في تحديد نزر عنصر الرصاص 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 12.4 pg/0.0044abs عند استخدام أنبوب غرافيت مطلي بوجود معدل ركازة من 1.3M HNO₃، و 11.8pg/0.0044abs عند استخدام أنبوب غرافيت ذي صفيحة بوجود معدل ركازة من 1.6M HNO₃، مما يسمح بتحديد نزر عنصر الرصاص في مياه البحر تحديداً مباشراً. في حين لم يصلح استخدام حمض الكبريت كمعدل ركازة عند تحديد نزر عنصر الرصاص في ماء البحر بسبب الأثر السلبي لشاردة الكبريتات على إشارة الامتصاص الذري لنزر عنصر الرصاص.

الكلمات المفتاحية: مطيافية الامتصاص الذري بتقانة التذرية الكهحرارية - مياه البحر - عنصر الرصاص - معدل ركازة (حمض الأزوت، حمض الكبريت) - مصحح الديتريوم.

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

Usage of Two Matrix Modifiers (HNO_3 , H_2SO_4) in Direct Determination of Traces of Lead Elements in Seawater by ETA-AAS.

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

(Received 28 / 4 / 2008. Accepted 21/10/2008)

□ ABSTRACT □

This study deals with the effect of a series of concentrations of nitric acid and sulfuric acid on atomic absorption signal of trace Pb-element in seawater 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 for the direct determination of trace Pb-element in seawater depending on standard additions method for GF and GF-PFT technique with deuterium corrector.

The results show a sensitivity of 12.4pg/0.0044abs in the presence of 1.3M HNO_3 as matrix modifier for GF-technique, and 11.8pg/0.0044abs in the presence of 1.6M HNO_3 as matrix modifier for GF-PFT technique. This method allows determining the trace of Pb-element directly in seawater. On the contrary, using a sulfuric acid as a matrix modifier is not successful.

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:

تقسم العناصر وفقاً لتراكيزها في مياه البحر الطبيعية حسب تصنيف Bowen إلى قسمين هما [1]: عناصر توجد بتراكيز أعلى من $1\mu\text{g/ml}$ وتدعى العناصر الرئيسية، وعناصر توجد بتراكيز أقل من $1\mu\text{g/ml}$ وتدعى بالعناصر النزرة، ويوجد على هذا الأساس اثنا عشر عنصراً رئيسياً فقط. [2]، أما تراكيز نزر العناصر الثقيلة في مياه البحار فتقدر بحوالي $0.01\mu\text{g/L}$ في المياه الطبيعية وتصل إلى $1\mu\text{g/L}$ في الشواطئ والمناطق الصناعية، أي أن النسبة ركازة نزر العنصر هي بحدود 3.5×10^9 في مياه البحر الطبيعية وتصل إلى 3.5×10^7 في المياه الشاطئية والمناطق الصناعية [3].

تتميز تقانة (ETA-AAS) بحساسية تحليل مرتفعة كونها تقع لأكثر من 60 عنصر ضمن مجال يتراوح من ng إلى ما دون pg [2]، وتعود الحساسية العالية لهذه التقانة إلى عملية تذير كامل العينة المحقونة من جهة، ولزمن بقاء الذرات الحرة الطويل نسبياً ضمن خلية التحليل (أنبوب الغرافيت) من جهة ثانية [4]، وقد أدى ذلك إلى نشوء تداخلات تمثلت في: تداخلات طيفية Spectra Interferences، تداخلات الركازة Matrix interferences، وتداخلات الذاكرة Memory Interferences [5].

يتم استخدام معدلات الركازة الكيميائية بغية الحد من التداخلات التي تواجه المحلل وفق تقانة التذرية الكهرحرارية [3,6]، وتستخدم معدلات الركازة استخداماً واسعاً في شتى أنواع العينات المحللة بتقانة التذرية الكهر حرارية، مثل الأدوية [7]، والعينات البيولوجية [8]، والنباتات [9]، وعينات الصرف الصحي [10]، وفي تحديد نزر العناصر الثقيلة في مياه البحر [3,6,11,12]، وتوجد أنواع عدة من معدلات الركازة المستخدمة في تقانة التذرية الكهرحرارية، تتعلق بنوع العنصر المدروس ونوع الركازة المرافقة له [6,13-15]، كما يوجد العديد من الدراسات التي تستخدم قوالب تعديل متنوعة، للتخلص من التداخلات الناتجة عن الركازة عند تحديد عنصري الكاديوم والرصاص، مثل حمض الأوكزاليك وحمض كلور الماء [11]، أو استخدام فلوريد الأمونيوم للتخلص من تداخلات كلوريد المنغنيزيوم [16]، أو استخدام نترات البلاديوم للحد من تداخلات كلوريد الصوديوم [17].

توجد محاولات عدة لتحديد نزر المعادن الثقيلة في مياه البحر تحديداً مباشراً دون اللجوء إلى إجراءات تحضير العينة باستخدام مطيافية الامتصاص الذري وفق تقانة التذرية الكهرحرارية [3,6-8,11,12]، إلا أن صعوبات عدة واجهت الباحثين عند القيام بذلك أهمها التراكيز المنخفضة لنزر المعادن الثقيلة في مياه البحر من جهة و التراكيز العالية جداً للركازة المرافقة والمتمثلة أساساً بملح كلوريد الصوديوم من جهة ثانية. 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 معدلات الركازة، وأنبوب الغرافيت ذي الصفيحة، واستخدام طريقة الإضافات العيارية [3,6,12,18].

أهمية البحث وأهدافه:

- استخدام حمضي الازوت والكبريت كمعدلي ركازة لتخفيض التداخلات الشديدة الناتجة عن الركازة في مياه البحر.
- محاولة تحديد نزر عنصر الرصاص في مياه البحر تحديداً مباشراً باستخدام معدلي ركازة من حمض الازوت وحمض الكبريت ومصحح الديتريوم، لما 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 الرصاص في مياه البحر تحديداً مباشراً.

طريقة البحث ومواده:

- أ. جهاز امتصاص ذري SHIMADZU موديل AA-6800 مزود بالملحقات الآتية:
 - تقانة التذرية الكهروحرارية نموذج GFA-EX7، مع مبرد لحقات التبريد نموذج EYELA CA-1111.
 - مصحح أرضية الإشارة (مصباح الديتريوم)، وحاقد 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 283.3nm وعرض الشق 1.0nm.
 - ب. تتمتع جميع المحاليل الكيميائية المستخدمة بدرجة تحليلية عالية النقاوة.

النتائج والمناقشة:

1. دراسة إشارة الامتصاص الذري لنزر عنصر الرصاص في وسط ماء البحر باستخدام معدل ركازة من حمض الأزوت:

شملت هذه الدراسة المحاور الآتية: 1- دراسة تأثير سلسلة من تراكيز HNO_3 كمعدل ركازة على إشارتي الامتصاصية النوعية واللانوعية، 2- دراسة المنحنيات الحرارية لنزر عنصر الرصاص في وسط من HNO_3 كمعدل ركازة، 3- تحديد نزر عنصر الرصاص في مياه البحر باستخدام معدل ركازة من HNO_3 تحديداً مباشراً.

- 1.1 دراسة تأثير سلسلة من تراكيز حمض الأزوت كمعدل ركازة في إشارتي الامتصاصية النوعية واللانوعية لعنصر الرصاص في وسط من ماء البحر باستخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم:

تم حقن عنصر الرصاص بتركيز 20 ppb في ماء بحر، ثم درس تأثير سلسلة من تراكيز حمض الأزوت كمعدل ركازة في تحسين إشارة الامتصاص الذري لعنصر الرصاص، وبناءً على دراسة سابقة أجريت لعنصر الرصاص في وسط من 0.5M NaCl [15]، تم اختيار سلسلة تراكيز من حمض الأزوت 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6 M كمعدلات ركازة، وجرى بادئ ذي بدء استخدام درجات حرارة الترميد والتذير التي تم الحصول عليها من خلال دراسة حرارية سابقة لنزر عنصر الرصاص في وسط من 0.5M NaCl [15]، ويبين الجدول (1) البرنامج الحراري المستخدم.

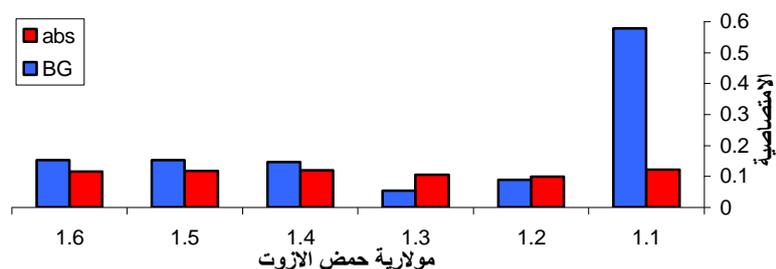
(الجدول 1): البرنامج الحراري المستخدم في دراسة نزر عنصر الرصاص في مياه بحر مضاف إليها معدل ركازة من حمض الأزوت

باستخدام الأنبوب المطلي والأنبوب ذي الصفيحة.

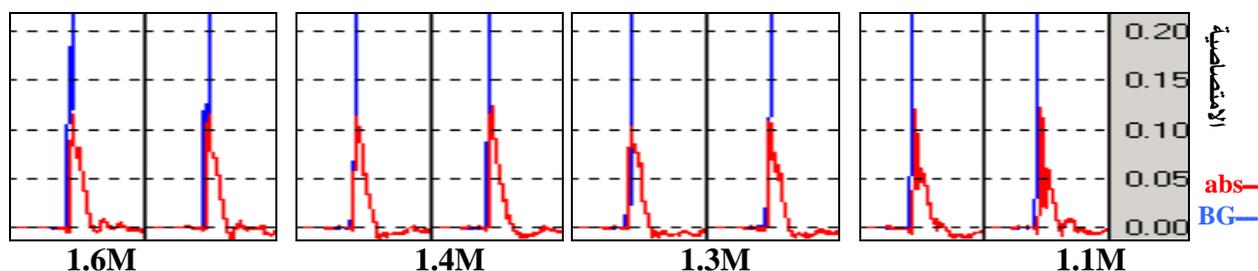
Flow Rate (l/min)	Heat Mode	Time(sec)		Temp(°C)	
		PFT	Coated	PFT	Coated
1.00	RAMP	80	80	95	95
1.00	RAMP	10	10	130	130
0.10	RAMP	10	10	800	600

0.00	STEP	10	10	800	600
0.00	STEP	3	3	1900	1700
1.00	STEP	2	2	2600	2400

تبين النتائج انخفاض قيم الامتصاصية اللانوعية مع ارتفاع تركيز حمض الازوت المستخدم حتى التركيز 1.3M لتعود وتأخذ قيمةً متقاربة بعد هذا التركيز، أما الامتصاصية النوعية فبذت قيمها متقاربة على طول مجال التراكيز المستخدمة لحمض الازوت كقالب للتعديل، كما هو مبين في الشكل (1).
يظهر الشكل (2) تشوه قمم الامتصاصية النوعية تشوهاً صغيراً، كما يلحظ وجود تداخل جزئي ما بين قمتي الامتصاصية النوعية واللانوعية، وهذا ما يفسر اختلاف قيم الامتصاصية اللانوعية الموضحة في الشكل (1).

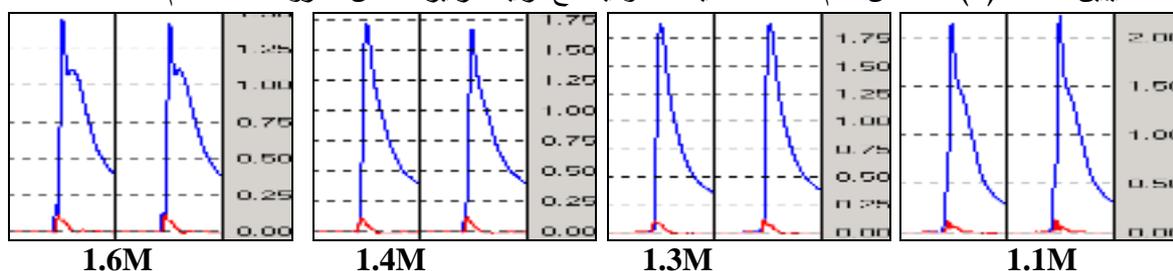


الشكل 1: دراسة تأثير سلسلة من تراكيز حمض الازوت كمعدل ركازة في إشارتي الامتصاصية النوعية واللانوعية لـ Pb بتركيز 20ppb في وسط من ماء البحر باستخدام أنبوب الغرافيت المطلي ومصحح الديتريوم



الشكل 2: قمم الامتصاصية النوعية عند استخدام حمض الازوت كمعدل للركازة ضمن مجال التراكيز 1.1 – 1.6M

يبين الشكل (3) انخفاض قيم الامتصاصية اللانوعية مع ازدياد تركيز حمض الازوت المستخدم.



الشكل 3: قمم الامتصاصية النوعية واللانوعية عند استخدام حمض الازوت كمعدل للركازة ضمن مجال التراكيز 1.1 – 1.6M

2.1. دراسة المنحنيات الحرارية لعنصر الرصاص في وسط من ماء البحر بوجود معدل ركازة من حمض

الازوت باستخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم:

تم اعتماداً على النتائج التي تم الحصول عليها من دراسة تأثير تركيز حمض الازوت كمعدل ركازة في إشارتي الامتصاصية النوعية واللانوعية (الفقرة 1.1) اختيار التركيز 1.3M من حمض الازوت كمعدل ركازة مناسب لتحديد الـ Pb بتركيز 20ppb في وسط من ماء البحر تحديداً مباشراً.

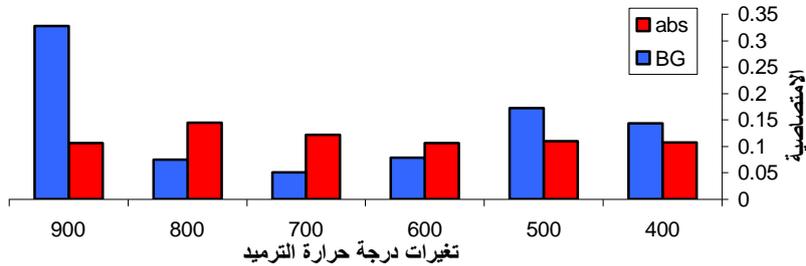
جرى تحضير محلول لعنصر الرصاص بتركيز 20ppb في وسط من ماء البحر وبوجود معدل ركازة من حمض الازوت بتركيز 1.3M بغية إجراء دراسة حرارية لطوري الترميد والتذير.

1.2.1 دراسة درجة حرارة طور الترميد: تم تثبيت درجة حرارة طور التذير عند 1700°C، وتغيير درجة حرارة

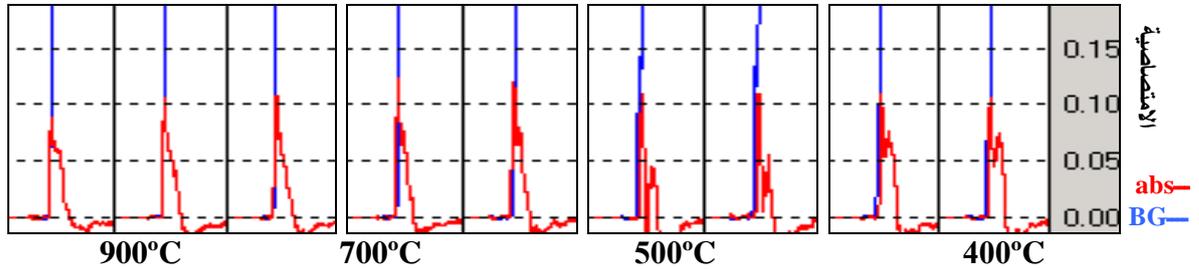
طور الترميد ضمن المجال 400 - 900°C وفق البرنامج الحراري المبين في الجدول (1).

يوضح الشكل (4) أن الامتصاصية النوعية تأخذ أفضل قيمة لها عند درجة حرارة الترميد 800°C ليبدأ بعدها تطاير مبكر لنزر عنصر الرصاص، كما يلحظ عموماً انخفاض قيم الامتصاصية اللانوعية مع ارتفاع درجة حرارة الترميد حتى 700°C لتعاود الارتفاع من جديد.

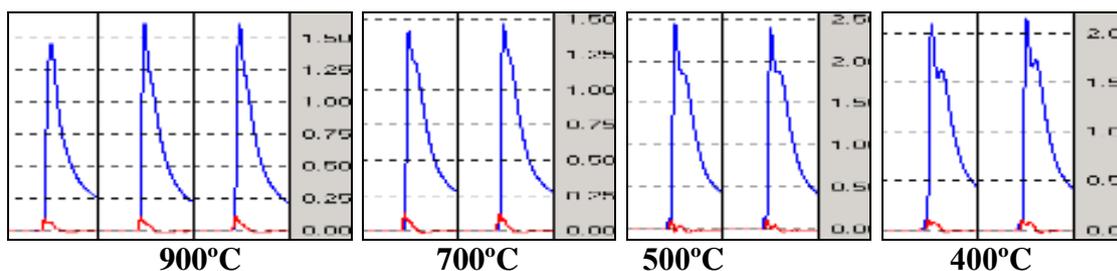
يلحظ من الشكل (5) التشوه الحاصل في قمم الامتصاصية النوعية والمترافق مع انعدام ظاهرة التشويش إلى جانب تكرارية جيدة نسبياً. ويلحظ من الشكل (6) انخفاض قمم الامتصاصية اللانوعية مع ارتفاع درجة حرارة الترميد حتى الدرجة 700°C، لتعاود الارتفاع حتى الدرجة 900°C، وتأتي هذه النتيجة منسجمة مع النتيجة التي تم الحصول عليها في الشكل (4).



الشكل 4: دراسة تأثير درجة حرارة الترميد في إشارتي الامتصاصية النوعية واللانوعية لـ 20ppb Pb في وسط من ماء البحر ومعدل ركازة من 1.3M HNO₃ باستخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم

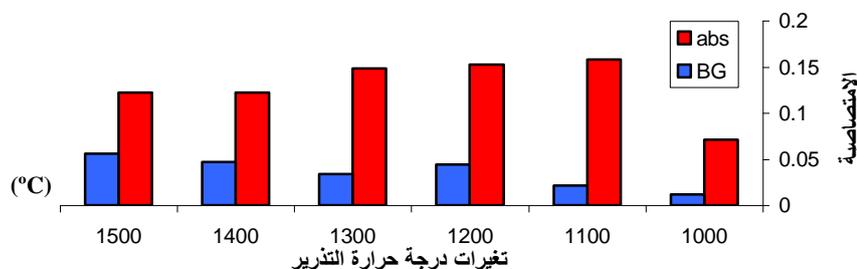


الشكل 5: قمم الامتصاصية النوعية عند تغيير درجة حرارة الترميد مع ثبات درجة حرارة التذير عند 1700°C



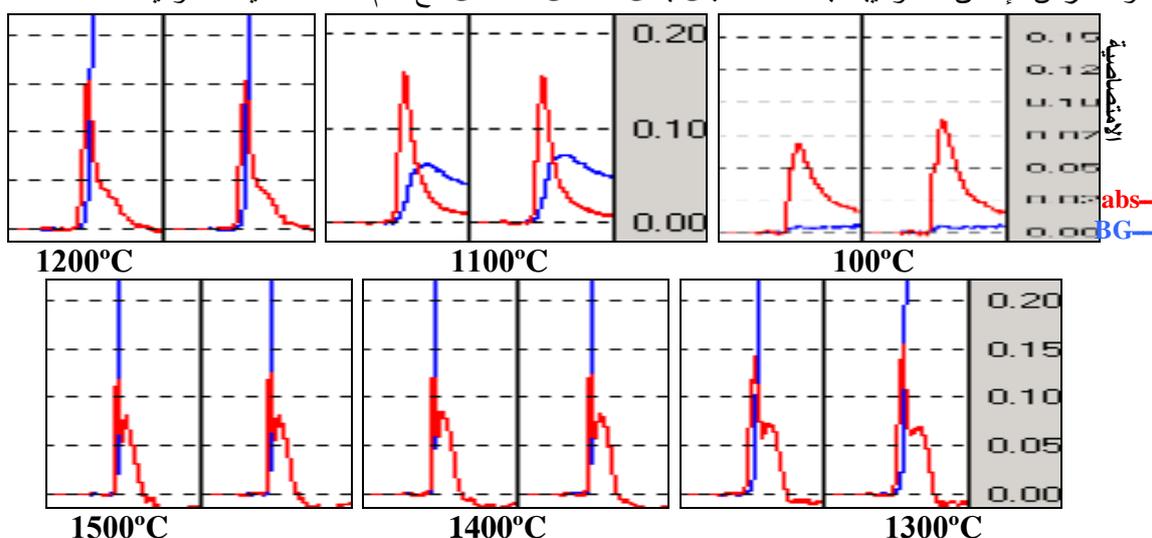
الشكل 6: قيم الامتصاصية النوعية واللانوعية عند تغيير درجة حرارة الترميد مع ثبات درجة حرارة التذير عند 1700°C

2.2.1. دراسة درجة حرارة طور التذير: تم تثبيت درجة حرارة الترميد عند 700°C وتغيير درجة حرارة التذير من 1000 – 1500°C، وفق البرنامج الحراري المبين في الجدول (1). تبين النتائج وجود تقارب في قيم الامتصاصية النوعية ضمن المجال الحراري 1100 – 1300°C لتتخفض بعد ذلك، كما تزداد عموماً قيم الامتصاصية اللانوعية مع ارتفاع درجة حرارة التذير المستخدمة، كما هو مبين في الشكل (7).



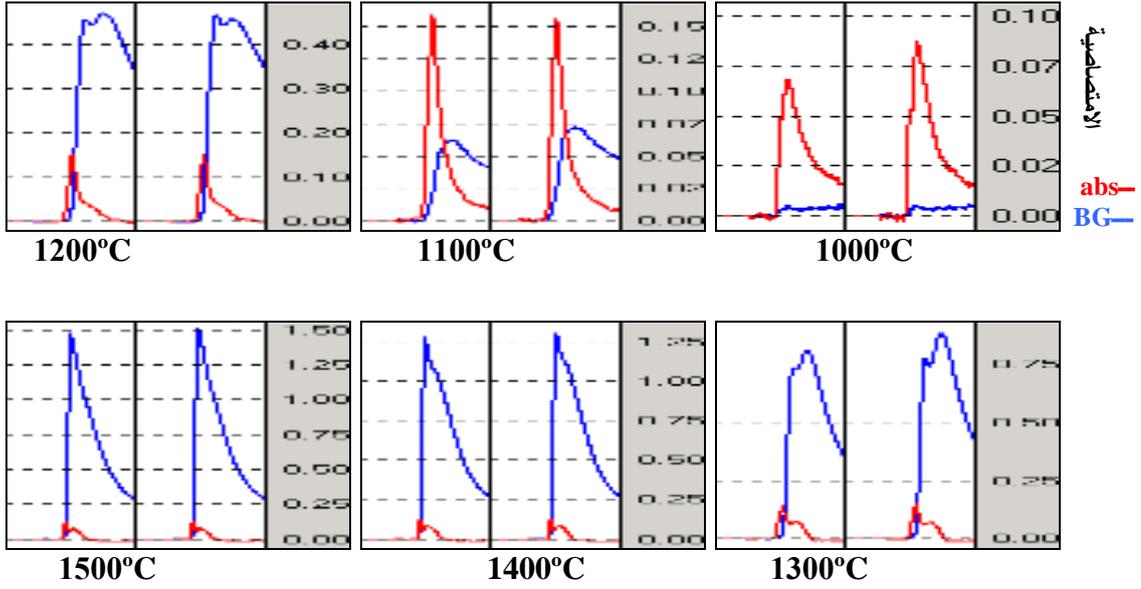
الشكل 7: دراسة تأثير درجة حرارة التذير في إشارتي الامتصاصية النوعية واللانوعية لـ 20ppb Pb في وسط من ماء البحر ومعدل ركازة من 1.3M HNO₃ باستخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم

تبدو قيم الامتصاصية النوعية في الشكل (8) وضمن المجال الحراري 1100 – 1200°C خالية من التشوه أو التعرض، إلا أن التشوه يبدأ بعد هذا المجال بفعل التداخل الحاصل مع قيم الامتصاصية اللانوعية.



الشكل 8: قيم الامتصاصية النوعية عند تغيير درجة حرارة التذير مع ثبات درجة حرارة الترميد عند 700°C

يبين الشكل (9) ترافق ارتفاع قمم الامتصاصية اللانوعية مع ازدياد درجات حرارة التذير المستخدمة، حيث تأخذ قمة الامتصاصية اللانوعية قيمةً شبه معدومة عند 1000°C وقيمةً صغيرة عند 1100°C لترتفع ارتفاعاً كبيراً بعد هذه الدرجة مترافقاً مع ازدياد درجة حرارة التذير، كما يلحظ الشكل الجيد لقمم الامتصاصية النوعية عند درجتي حرارة التذير 1100°C و 1200°C ، والتي يطرأ عليها التشوه مع ازدياد درجة حرارة طور التذير ويتزامن هذا التشوه مع ظهور قمة الامتصاصية اللانوعية نتيجة تطاير الركازة بكميات كبيرة في مرحلة التذير.



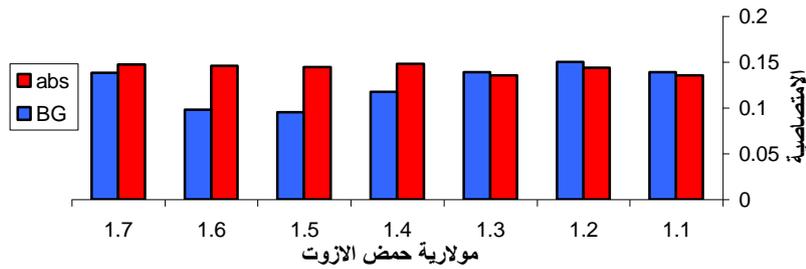
الشكل 9: قمم الامتصاصية النوعية واللانوعية عند تغيير درجة حرارة التذير مع ثبات درجة حرارة الترميد عند 700°C

3.1. دراسة تأثير سلسلة من تراكيز حمض الأزوت كمعدل ركازة في إشارتي الامتصاصية النوعية واللانوعية

لعنصر الرصاص في وسط من ماء البحر باستخدام الأنبوب ذي الصفيحة ومصحح الديتريوم:

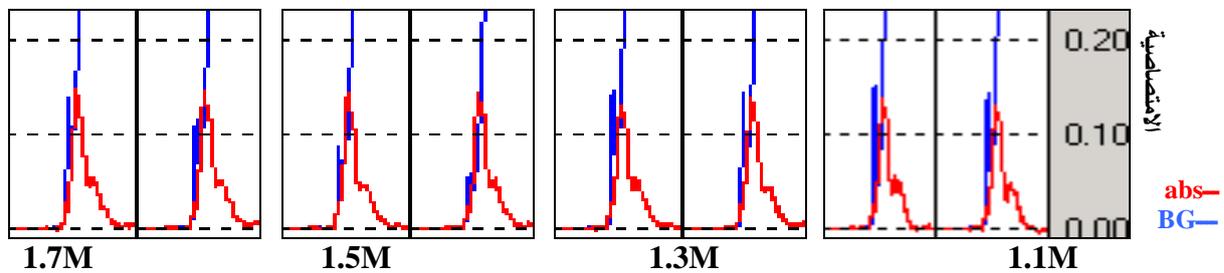
تم حقن Pb 20ppb في وسط من ماء بحر، ثم درس تأثير تركيز HNO_3 كمعدل للركازة في تحسين إشارة الامتصاص الذي لعنصر الرصاص، وبناءً على دراسة سابقة تمت لـ Pb في وسط من 0.5M NaCl [15]، جرى اختيار سلسلة من تراكيز HNO_3 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7 M، كمعدلات للركازة، واستخدمت بادئ ذي بدء درجات حرارة الترميد والتذير التي تم الحصول عليها من خلال دراسة حرارية سابقة لنزر عنصر الرصاص في وسط من 0.5M NaCl [15]، وفق البرنامج الحراري المبين في الجدول (1).

يظهر الشكل (10) التقارب الحاصل في قيم الامتصاصية النوعية على طول مجال تراكيز حمض الأزوت المدروسة، في حين تنخفض قيم الامتصاصية اللانوعية مع ارتفاع تركيز الحمض المستخدم حتى 1.5M ، لتعاود الارتفاع من جديد عند التركيز 1.7M .



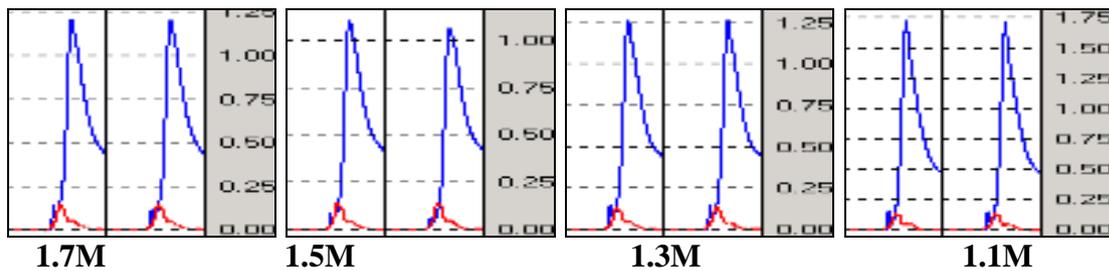
الشكل 10: دراسة تأثير سلسلة من تراكيز حمض الازوت كمعدل ركازة في إشارتي الامتصاصية النوعية واللانوعية لـ 20ppb Pb في وسط من ماء البحر باستخدام أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة ومصحح الديتريوم

يبين الشكل (11) تقارب قيم الامتصاصية النوعية على طول مجال تراكيز الحمض المدروسة، كما يلحظ وجود تشوه على شكل عتبة صغيرة تؤدي إلى تعرض قاعدة القمة.



الشكل 11: قيم الامتصاصية النوعية عند استخدام حمض الازوت كمعدل للركازة ضمن مجال التراكيز 1.1 – 1.7M

يظهر الشكل (12) ترافق انخفاض قيم الامتصاصية اللانوعية مع ازدياد تركيز حمض الازوت المستخدم حتى التركيز 1.5M، لتعاود الارتفاع عند التركيز 1.7M، كما يلحظ تزامن ظهور تشوه في قمة الامتصاصية النوعية على شكل عتبة صغيرة مع وصول قمة الامتصاصية اللانوعية إلى ذروتها.



الشكل 12: قيم الامتصاصية النوعية واللانوعية عند استخدام حمض الازوت كمعدل للركازة ضمن مجال التراكيز 1.1 – 1.7M

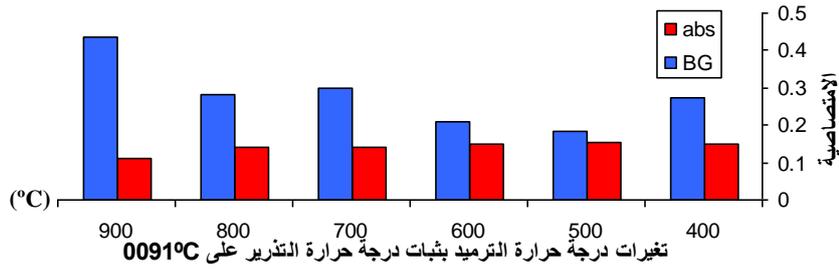
4.1 دراسة المنحنيات الحرارية لعنصر الرصاص في وسط من ماء البحر بوجود معدل ركازة من حمض

الازوت باستخدام الأنبوب ذي الصفيحة ومصحح الديتريوم:

تم اعتماداً على النتائج المترتبة عن دراسة تأثير سلسلة من تراكيز حمض الازوت كمعدل ركازة في إشارتي الامتصاصية النوعية واللانوعية (الفقرة 3.1) اختيار التركيز 1.6M من حمض الازوت كمعدل ركازة، وقد جرى لهذه

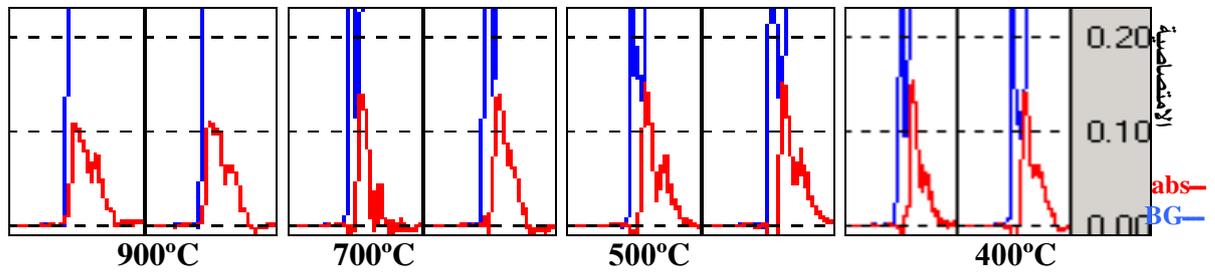
الغاية تحضير محلول لعنصر الرصاص تركيزه 20ppb في وسط من ماء البحر بوجود معدل ركازة من حمض الأزوت تركيزه 1.6M بغية تنفيذ دراسة حرارية لطوري الترميد والتذير.

1.4.1. دراسة درجة حرارة طور الترميد: تم تثبيت درجة حرارة طور التذير عند 1900°C ، وتغيير درجة حرارة طور الترميد ضمن المجال $400 - 900^{\circ}\text{C}$ ، وفق البرنامج الحراري المبين في الجدول (1). يبين الشكل (13) تقارب في قيم الامتصاصية النوعية حتى 800°C ، ليبدأ بعدها تطاير نزر عنصر الرصاص في مرحلة الترميد عند 900°C ، إلا أنه لم يلحظ وجود علاقة بين الامتصاصية اللانوعية ودرجة حرارة الترميد.



الشكل 13: دراسة تأثير درجة حرارة الترميد في إشارتي الامتصاصية النوعية واللانوعية لـ 20ppb Pb في وسط من ماء البحر ومعدل ركازة من 1.6M HNO_3 باستخدام الأنبوب ذي الصفيحة ومصحح الديتريوم

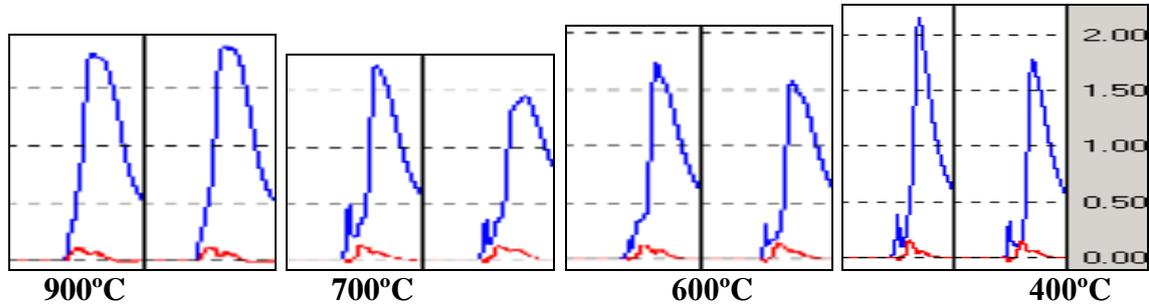
يبين الشكل (14) قيم امتصاصية نوعية مشوهة ومتعرضة نتيجة تداخلها مع قيم الامتصاصية اللانوعية.



الشكل 14: قيم الامتصاصية النوعية عند تغيير درجة حرارة الترميد مع ثبات درجة حرارة التذير عند 1900°C

يلحظ من الشكل (15) ترافق انخفاض قيم الامتصاصية اللانوعية مع ارتفاع درجة حرارة الترميد حتى 600°C

لتأخذ بعد ذلك قيماً متقاربة نوعاً ما.

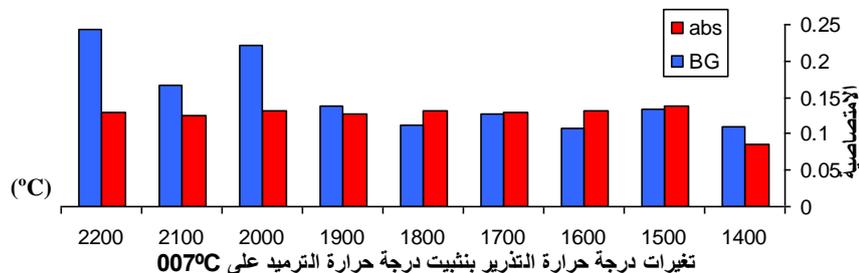


الشكل 15: قيم الامتصاصية النوعية عند تغيير درجة حرارة الترميد مع ثبات درجة حرارة التذير عند 1900°C

2.4.1. دراسة درجة حرارة طور التذير: تم تثبيت درجة حرارة طور الترميد عند 700°C، وتغيير درجة حرارة

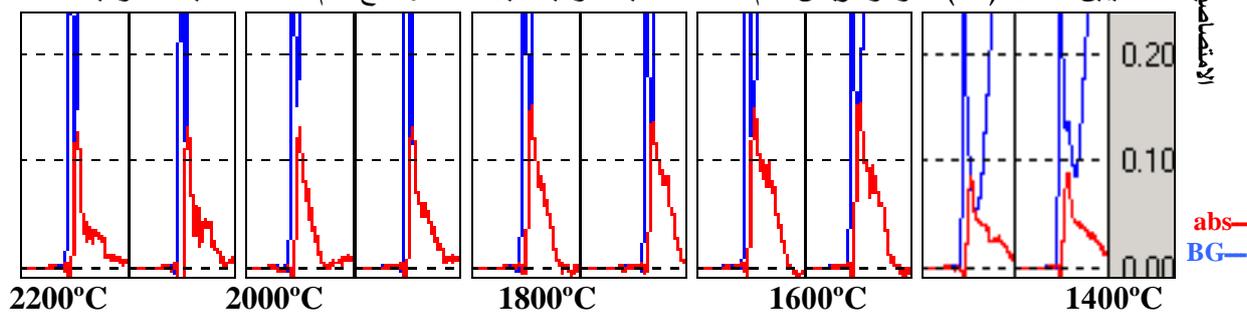
طور التذير ضمن المجال 1400 – 2200°C، وفق البرنامج الحراري المبين في الجدول (1).

تأخذ الامتصاصية النوعية قيماً متقاربة بدءاً من درجة حرارة التذير 1500°C، مترافقة مع قيم متأرجحة للامتصاصية اللانوعية حتى 1900°C لتأخذ بعد ذلك قيماً مرتفعة ومتأرجحة، كما هو مبين في الشكل (16).



الشكل 16: دراسة تأثير درجة حرارة التذير في إشارتي الامتصاصية النوعية واللانوعية لـ 20ppb Pb في وسط من ماء البحر ومعدل ركازة من 1.6M HNO₃ باستخدام الأنبوب ذي الصفيحة ومصحح الديتريوم

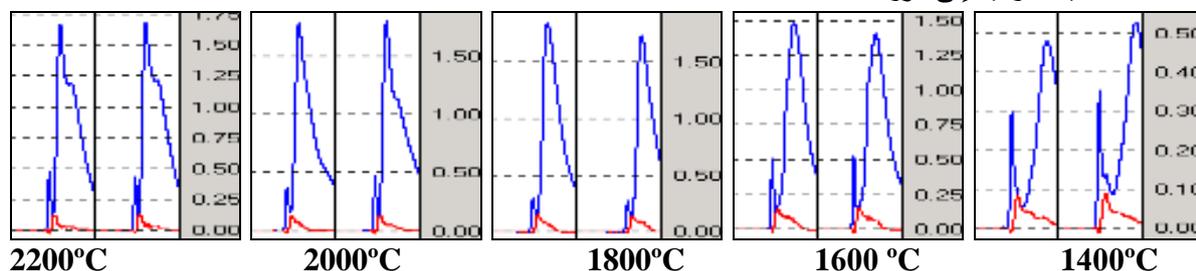
يبين الشكل (17) تشوه وتعريض قمم الامتصاصية النوعية نتيجة تداخلها مع قمم الامتصاصية اللانوعية.



الشكل 17: قمم الامتصاصية النوعية عند تغيير درجة حرارة التذير مع ثبات درجة حرارة الترميد عند 700°C

يبين الشكل (18) تزامن ارتفاع قمم الامتصاصية اللانوعية مع ارتفاع درجة حرارة التذير حتى 1800°C لتأخذ

بعد ذلك قيماً متقاربة، ويلحظ أيضاً تزامن ظهور التشوه والتعرض في قمة الامتصاصية النوعية مع وصول قمة الامتصاصية النوعية إلى ذروتها.

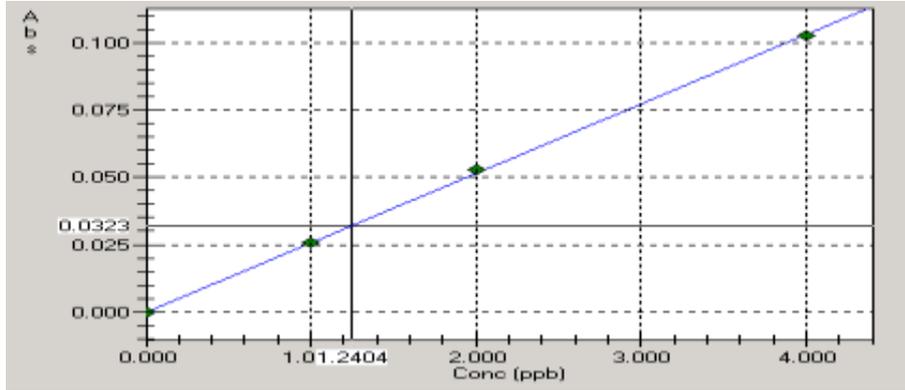


الشكل 18: قمم الامتصاصية النوعية عند تغيير درجة حرارة التذير مع ثبات درجة حرارة الترميد عند 700°C

5.1. تحديد نزر عنصر الرصاص في مياه البحر تحديداً مباشراً:

طبقت الشروط المثلى التي تم التوصل إليها خلال الدراسات السابقة من درجة حرارة ترميد ودرجة حرارة تذير

وتركيز معدل الركازة والبرنامج الحراري، من أجل تحديد نزر عنصر الرصاص 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 وأضيف إليها قالب التعديل بالتركيز المناسب وسلسلة عيارية من تراكيز عنصر الرصاص. أجريت الدراسة على عينة مياه بحر تم اعتيانها من أحد أحواض مرفأ مدينة اللاذقية، نظراً لتعذر الحصول على عينة مياه بحر مرجعية (مياه بحر تحتوي معادن ثقيلة نزر معلومة التركيز بدقة)، وتم تحديد تركيز عنصر الرصاص فيها بدقة بعد استخلاص المعادن الثقيلة منها باستخدام طريقة الاستخلاص (APDC - CHCl₃)، ثم استخدم جهاز الامتصاص الذري وفق تقانة التذرية الكهرحرارية ETA-AAS في عملية تحديد نزر عنصر الرصاص في مستخلص الكلورفورم وبالتالي في عينة مياه البحر، ويبين الشكل (19) منحنى المعايرة الذي تم الحصول عليه بطريقة الاستخلاص وامتصاصية مستخلص عينة مياه البحر وتركيزها البالغ وفق منحنى المعايرة الموافق القيمة 1.24ppb.



الشكل 19: منحنى المعايرة لعنصر الرصاص 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 وحدد فيه تركيز نزر عنصر الرصاص (مياه بحر تركيز عنصر الرصاص فيها 1.24ppb) بقصد إجراء هذه الدراسة، حيث أخذت عينات عدة من مياه البحر الطبيعية حجم كل منها 100ml وأضيف إليها إضافات عيارية عدة من عنصر الرصاص بغية الحصول على سلسلة محاليل عيارية أساسها ماء البحر على النحو الآتي: 0.0, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 ppb، ثم أضيف إليها معدل ركازة من حمض الأزوت تركيزه 1.3M كما هو مبين في الجدول (2).

(الجدول 2): طريقة تحضير سلسلة محاليل عيارية من عنصر الرصاص أساسها مياه بحر.

رمز المحلول العياري ←	SW+0.0	SW+2.5	SW+5.0	SW+10	SW+15	SW+20
مياه بحر	100ml	100ml	100ml	100ml	100ml	100ml
حمض الأزوت المضاف	8.98ml	8.98ml	8.98ml	8.98ml	8.98ml	8.98ml
تركيز الرصاص (ppb)	0.0	2.5	5.0	10	15	20

SW: مياه بحر (Seawater)

استخدمت تقانة التذرية الكهروحارية مع أنبوب الغرافيت المطلي ومصحح الديتريوم في تحديد نزر عنصر الرصاص في عينة مياه البحر تحديداً مباشراً وذلك بحقن 20µl من العينة ضمن أنبوب الغرافيت المطلي وبتطبيق البرنامج الحراري المبين في الجدول (3).

(الجدول 3): البرنامج الحراري المستخدم في تحديد نزر عنصر الرصاص في عينة مياه بحر تحديداً مباشراً باستخدام أنبوب الغرافيت المطلي و أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة.

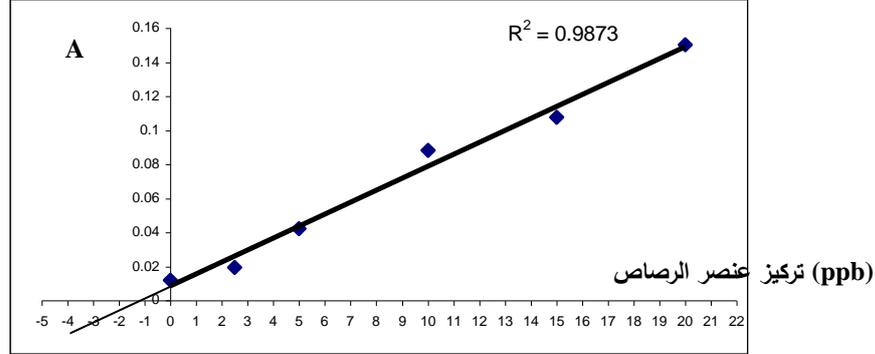
Flow Rate (l/min)	Heat Mode	Time(sec)		Temp(°C)	
		PFT	Coated	PFT	Coated
1.00	RAMP	80	80	95	95
1.00	RAMP	10	10	130	130
0.10	RAMP	30	15	700	700
0.00	STEP	30	15	700	700
0.00	STEP	3	3	1800	1200
1.00	STEP	3	3	2600	2400

جرى 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 للامتصاصية النوعية لكل من عينة مياه البحر الطبيعية والمحاليل العيارية، كما هو مبين في الجدول (4).

(الجدول 4): القراءات الثلاث المتتالية ومتوسطاتها لكل من الامتصاصية النوعية واللانوعية للمحاليل العيارية، والانحراف المعياري SD والانحراف المعياري النسبي المئوي %RSD لقراءات الامتصاصية النوعية.

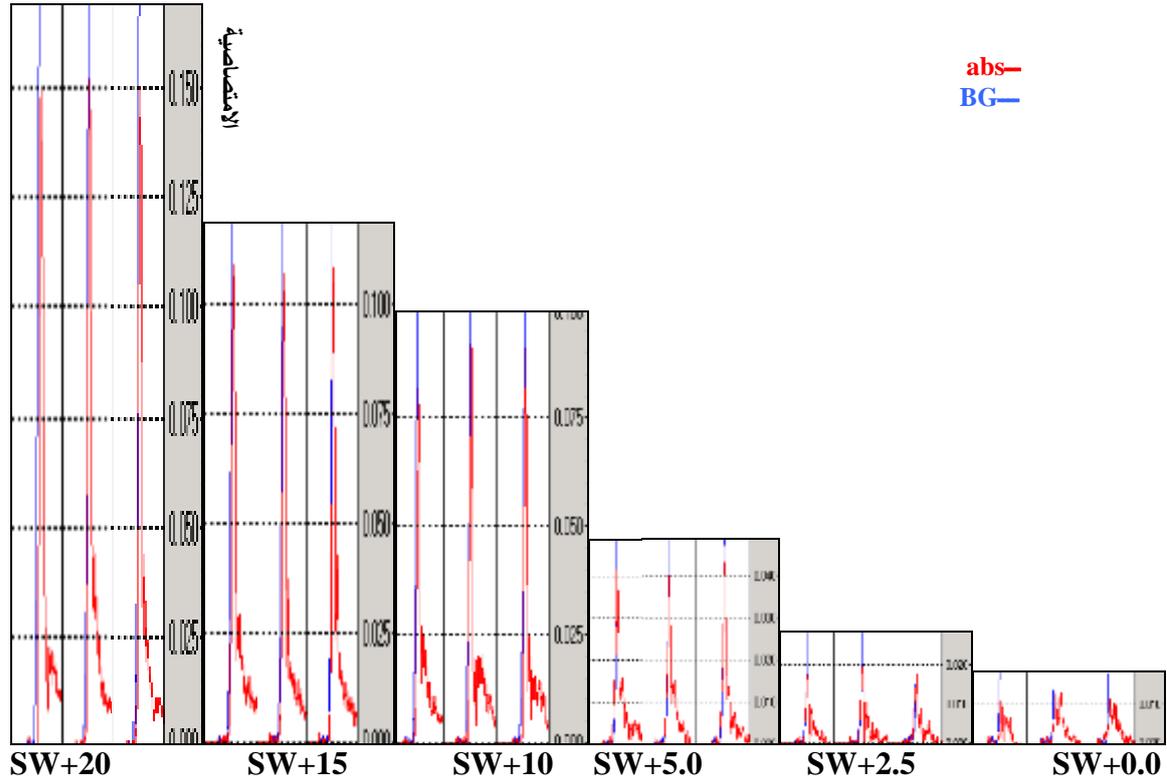
SD	RSD%	الامتصاصية اللانوعية	الامتصاصية النوعية	تركيز الرصاص المضاف بـ (ppb)
0.001002	8.3011	0.0695	0.0113	0.0
		0.7428	0.0132	
		0.0713	0.0117	
		0.2945	0.0121	
0.001345	6.9349	0.1942	0.0179	2.5
		0.1275	0.0205	
		0.1351	0.0198	
		0.1523	0.0194	
0.001877	4.4410	0.1103	0.0434	5.0
		0.1090	0.0401	
		0.0659	0.0433	
		0.0951	0.0423	
0.005672	6.4286	0.2076	0.0817	10.0
		0.3149	0.0919	
		0.3527	0.0911	
		0.2917	0.0882	
0.001058	0.9836	0.2845	0.1084	15.0
		0.2745	0.1064	
		0.3223	0.1080	
		0.2938	0.1076	
0.001332	0.8870	0.4094	0.1490	20.0
		0.3290	0.1516	
		0.3703	0.1498	
		0.3696	0.1501	

تم اعتماد متوسط قيم الامتصاصية النوعية المدونة في الجدول (4) في رسم منحنى المعايرة بغية تحديد نزر عنصر الرصاص في ماء البحر تحديداً مباشراً باستخدام طريقة الإضافات العيارية، وحساب معامل ارتباط منحنى المعايرة الناتج، كما هو مبين في الشكل (20)، الذي تبين من خلاله أن تركيز نزر عنصر الرصاص في عينة مياه البحر الطبيعية بالاعتماد على المنحنى العياري الموافق بلغ 1.26 ppb.



الشكل 20: منحنى المعايرة بطريقة الإضافات العيارية لنزر عنصر الرصاص في مياه البحر باستخدام أنبوب الغرافيت المطلي ومصحح الديتريوم ومعدل ركازة من حمض الأزوت بتركيز 1.3M

يبين الشكل (21) قيم الامتصاصية النوعية للعينة وسلسلة المحاليل العيارية المعتمدة في رسم منحنى المعايرة المستخدم في تحديد نزر عنصر الرصاص في عينة مياه البحر الطبيعية، باستخدام طريقة الإضافات العيارية.



الشكل 21: قيم الامتصاصية النوعية للسلسلة المحاليل العيارية المعتمدة في رسم منحنى معايرة نزر عنصر الرصاص في مياه البحر

2.5.1. استخدام أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة ومصحح الديتريوم:

تم استخدام ماء البحر الذي سبق وحدد فيه تركيز نزر عنصر الرصاص (مياه بحر تركيز عنصر الرصاص فيها 1.24ppb) بقصد إجراء هذه الدراسة، فأخذت لهذه الغاية عينات عدة من مياه البحر الطبيعية حجم كل منها 100ml وأضيفت إليها إضافات عيارية عدة من عنصر الرصاص بغية الحصول على سلسلة محاليل عيارية أساسها ماء البحر على النحو الآتي: 0.0 , 2.5 , 5.0 , 10.0 , 15.0 , 20.0 ppb ثم أضيف إليها معدل ركازة من حمض الازوت تركيزه 1.6M كما هو مبين في الجدول (5).

(الجدول 5): طريقة تحضير سلسلة محاليل عيارية من عنصر الرصاص أساسها مياه بحر.

رمز المحلول العياري	SW+0.0	SW+2.5	SW+5.0	SW+10	SW+15	SW+20
مياه بحر	100ml	100ml	100ml	100ml	100ml	100ml
حمض الازوت المضاف	11.07ml	11.07ml	11.07ml	11.07ml	11.07ml	11.07ml
تركيز الرصاص (ppb)	0.0	2.5	5.0	10	15	20

SW: مياه بحر (Seawater)

استخدمت تقانة التنذية الكهرحرارية مع أنبوب الغرافيت المطلي ومصحح الديتريوم في تحديد نزر عنصر الرصاص في عينة مياه البحر تحديداً مباشراً وذلك بحقن 20µl من العينة ضمن أنبوب الغرافيت ذي الصفيحة ويتطبيق البرنامج الحراري المبين في الجدول (3). جرى حقن كل من العينة المدروسة والمحاليل العيارية ثلاث مرات متتالية، وسجلت قراءات الامتصاصية النوعية واللاتنوعية الموافقة لكل قياس، وتم بعدها حساب متوسط كل من الامتصاصية النوعية واللاتنوعية، 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 واللاتنوعية للمحاليل العيارية، والانحراف المعياري SD

والانحراف المعياري النسبي المئوي RSD% لقراءات الامتصاصية النوعية.

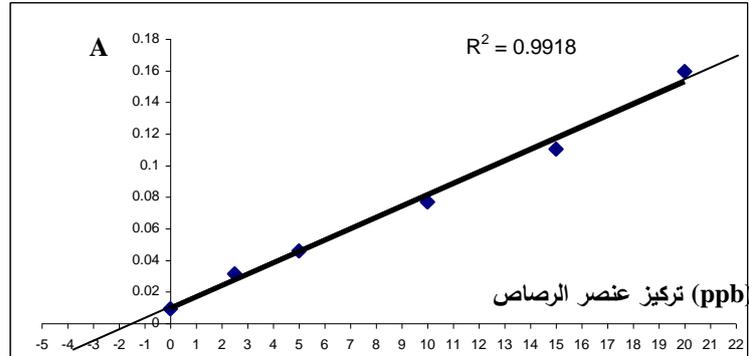
تركيز الرصاص المضاف بـ (ppb)	الامتصاصية النوعية	الامتصاصية اللاتنوعية	RSD%	SD
0.0	0.0099*	1.6996**	5.9232	0.000557
	0.0088*	1.6939**		
	0.0095*	1.6793**		
	0.0094*	1.7008**		
2.5	0.0328	0.2389	3.7954	0.001193
	0.0309	0.2115		
	0.0306	0.2178		
	0.0314	0.2227		
5.0	0.0449	0.2626	2.8290	0.001305
	0.0460	0.2497		
	0.0475	0.2292		
	0.0461	0.2472		
10.0	0.0796	0.2237	4.0112	0.003081

		0.2434	0.0735	
		0.2491	0.0773	
		0.2387	0.0768	
0.004070	3.6886	0.2117	0.1059	15.0
		0.1827	0.1112	
		0.1573	0.1139	
		0.1839	0.1103	
0.004701	2.9451	0.1463	0.1550	20.0
		0.0984	0.1595	
		0.0679	0.1644	
		0.1042	0.1596	

* قيم الامتصاصية النوعية محسوبة من الشكل (24) وليس من قراءة الجهاز، كون التشويش الحاصل أكبر من قمة الامتصاصية النوعية وبالتالي فإن قراءة الجهاز تدل على التشويش بدلاً من الامتصاصية النوعية.

** قيم الامتصاصية اللانوعية المقروءة من الجهاز، والتي تدل على الامتصاصية اللانوعية المترافقة مع ظهور التشويش بدلاً من قمة الامتصاصية النوعية نظراً لكون التشويش أعلى من قيمة الامتصاصية النوعية.

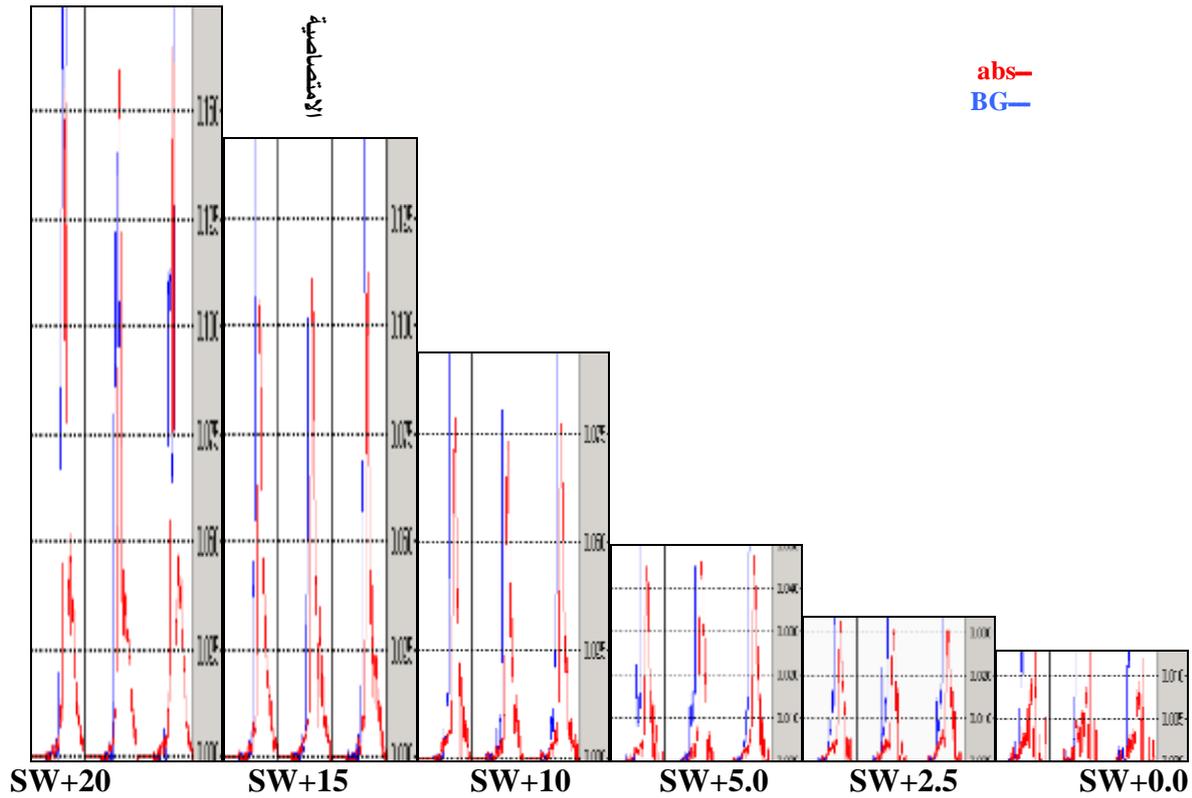
تم اعتماد متوسط قيم الامتصاصية النوعية المدونة في الجدول (6) في رسم منحنى المعايرة بغية تحديد نزر عنصر الرصاص في ماء البحر تحديداً مباشراً باستخدام طريقة الإضافات العيارية، وحساب معامل ارتباط منحنى المعايرة الناتج، كما هو مبين في الشكل (22)، الذي تبين من خلاله أن تركيز نزر عنصر الرصاص في عينة مياه البحر الطبيعية بالاعتماد على المنحنى العياري المرافق بلغ 1.27 ppb.



الشكل 22: منحنى المعايرة بطريقة الإضافات العيارية لنزر عنصر الرصاص في مياه البحر باستخدام أنبوب ذي صفيحة ومصحح

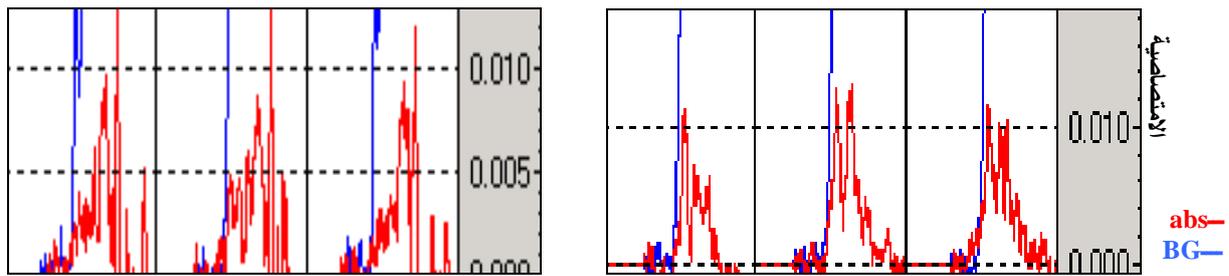
الديتريوم ومعدل ركازة من حمض الأزوت بتركيز 1.6M

يبين الشكل (23) قيم الامتصاصية النوعية للعينة وسلسلة المحاليل العيارية المعتمدة في رسم منحنى المعايرة المستخدم في تحديد نزر عنصر الرصاص في عينة مياه البحر الطبيعية، باستخدام طريقة الإضافات العيارية.



الشكل (23) قمم الامتصاصية النوعية للسلسلة المحاليل العيارية المعتمدة في رسم منحنى معايرة نزر عنصر الرصاص في مياه البحر

يظهر الشكل (24) قمم الامتصاصية النوعية عند تحديد نزر عنصر الرصاص تحديداً مباشراً في عينة مياه بحر (بدون إضافات عيارية من عنصر الرصاص)، وذلك عند استخدام أنبوب الغرافيت المطلي وأنبوب الغرافيت ذي الصفيحة مع معدل ركازة من حمض الازوت.



(1) أنبوب مطلي، ومعدل ركازة من حمض الازوت 1.3M (2) أنبوب ذو صفيحة، ومعدل ركازة من حمض الازوت 1.6M الشكل

24: قمم الامتصاصية النوعية لنزر عنصر الكاديوم في عينة مياه بحر مع معدل ركازة من حمض الازوت

يبين الجدول (7) مقارنة بين النتائج التي تم التوصل إليها عند تحديد نزر عنصر الرصاص تحديداً مباشراً في عينة مياه البحر الطبيعية باستخدام الأنبوب المطلي ومعدل ركازة 1.3M من حمض الازوت، والأنبوب ذي الصفيحة ومعدل ركازة 1.6M من حمض الازوت من جهة، وباستخدام طريقة الاستخلاص (APDC-CHCl₃) من جهة ثانية،

من حيث تركيز نزر عنصر الرصاص، وحساسية الطريقة، ونسبة الانحراف المئوي لتركيز نزر عنصر الرصاص بالتحديد المباشر عنه باستخدام طريقة الاستخلاص (APDC-CHCl₃).

(الجدول 7): مقارنة بين النتائج التي تم الحصول عليها من خلال التحديد المباشر لنزر عنصر الرصاص في عينة مياه البحر الطبيعية وطريقة الاستخلاص (APDC-CHCl₃).

طريقة تحديد نزر عنصر الرصاص	Coated, 1.3 M HNO ₃	Platform, 1.6 M HNO ₃	(APDC-CHCl ₃)
تركيز الـ Pb (ppb) *	1.26	1.27	1.24
نسبة التركيز %**	101.6	102.4	100
الحساسية (pg/0.0044abs)***	12.4	11.8	-

* تركيز نزر عنصر الرصاص في مياه البحر الطبيعية مقدرة بـ (ppb).

** النسبة المئوية لتركيز نزر عنصر الرصاص بالتحديد المباشر مقارنة مع التركيز الناتج عن استخدام طريقة الاستخلاص (APDC-CHCl₃).

*** حساسية الطريقة وفق الكتلة الموصوفة (Characteristic Mass) التي تعطي إشارة امتصاص لعنصر الرصاص قدرها 0.0044abs.

2. دراسة إشارة الامتصاص الذري لنزر عنصر الرصاص في وسط ماء البحر باستخدام معدل ركازة من

حمض الكبريت:

اقتصرت الدراسة عند استخدام حمض الكبريت كمعدل ركازة في تحديد نزر عنصر الرصاص في وسط من ماء البحر على استخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم، حيث تشير دراسة سابقة لعدم صلاحية حمض الكبريت كمعدل ركازة في تحديد نزر عنصر الرصاص في وسط من 0.5M NaCl باستخدام كل من الأنبوب المطلي والأنبوب ذي الصفيحة [15].

1.2. دراسة تأثير سلسلة من تراكيز حمض الكبريت كمعدل ركازة في إشارتي الامتصاصية النوعية واللانوعية

لعنصر الرصاص في وسط من ماء البحر باستخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم:

تم حقن عنصر الرصاص بتركيز 20ppb ضمن ماء بحر، ثم درس تأثير سلسلة من تراكيز H₂SO₄ كمعدل للركازة في تحسين إشارة الامتصاص الذري لعنصر الرصاص، وبناءً على دراسة سابقة أجريت لـ Pb في وسط من 0.5M NaCl [15]، تم اختيار سلسلة تراكيز من H₂SO₄ 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7M كمعدلات للركازة، وجرى بادئ ذي بدء استخدام البرنامج الحراري المبين في الجدول (8).

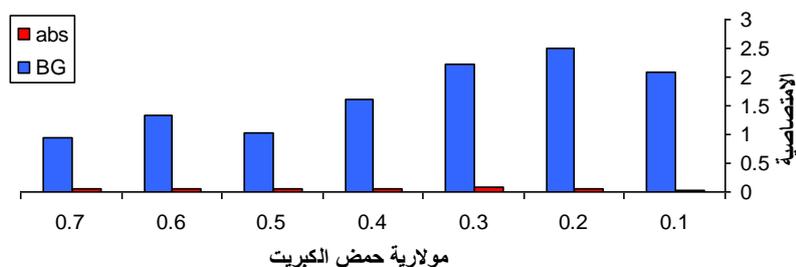
(الجدول 8): البرنامج الحراري المستخدم في دراسة نزر عنصر الرصاص في مياه بحر مضاف إليها معدل ركازة

من حمض الكبريت باستخدام الأنبوب المطلي.

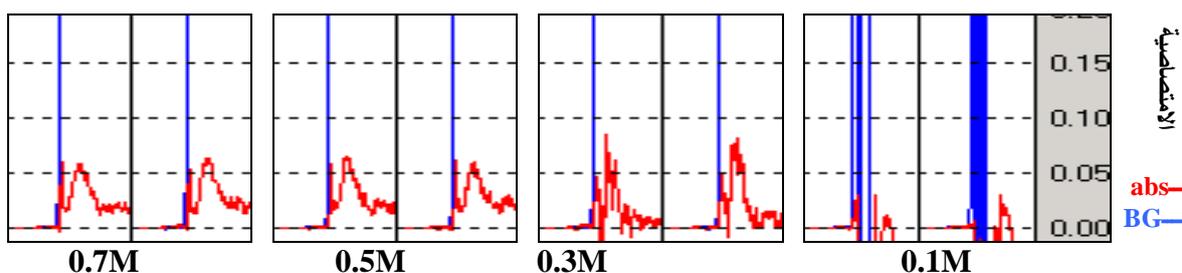
Flow Rate (l/min)	Heat Mode	Time(sec)	Temp(°C)
		Coated	Coated
1.00	RAMP	80	95
1.00	RAMP	10	130
0.10	RAMP	10	650
0.00	STEP	10	650
0.00	STEP	3	1700
1.00	STEP	2	2400

يبين الشكل (25) ترافق ازدياد قيم الامتصاصية النوعية مع ازدياد تركيز حمض الكبريت المستخدم حتى التركيز

0.3M، لتأخذ بعد ذلك قيمةً مقارنةً حتى التركيز 0.7M، إلا أن السمة العامة لقيم الامتصاصية النوعية هي الانخفاض، في حين تأخذ الامتصاصية اللانوعية قيمةً عاليةً ومتفاوتةً على طول مجال التراكيز المستخدمة. يظهر الشكل (26) تشوه قمم الامتصاصية النوعية تشوهاً كبيراً، ويلحظ وجود قمتين الأولى عند حدود ظهور قمة الامتصاصية اللانوعية وهي القمة النوعية الحقيقية، و تظهر قمة أخرى ضمن قمة الامتصاصية اللانوعية وهي قمة تشويش.



الشكل 25: دراسة تأثير سلسلة من تراكيز حمض الكبريت كمعدل ركازة في إشارتي الامتصاصية النوعية واللانوعية لـ Pb بتركيز 20ppb في وسط من ماء البحر باستخدام أنبوب غرافيت مطلي ومصحح الديتريوم



الشكل 26: قمم الامتصاصية النوعية عند استخدام حمض الكبريت كمعدل للركازة ضمن مجال التراكيز 0.1 – 0.7M

نستنتج مما سبق عدم إمكانية استخدام حمض الكبريت كمعدل للركازة عند تحديد نزر عنصر الرصاص في ماء البحر باستخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم تحديداً مباشراً، وأنت هذه النتيجة منسجمة مع النتيجة التي حصلنا عليها عند دراسة إشارة الامتصاص الذري لنزر عنصر الرصاص في وسط من 0.5M NaCl باستخدام الأنبوب المطلي ومصحح الديتريوم.

الاستنتاجات والتوصيات:

1. يلحظ قدرة حمض الازوت على تخفيض إشارة الامتصاصية اللانوعية لنزر عنصر الرصاص في وسط من ماء البحر، وبينت الدراسة أن تركيز حمض الازوت المناسب للاستخدام كمعدل ركازة هو 1.3M في حالة الأنبوب المطلي و 1.6M في حالة الأنبوب ذي الصفيحة، في حين لم يصلح استخدام حمض الكبريت كمعدل ركازة نظراً لعدم تمكنه من تخفيض التشويش والتشويه الحاصل على إشارة الامتصاص النوعية.
2. لخط أنه من المفيد استخدام مجال درجات حرارة لطور التذير تضمن تذير الرصاص تذيراً كاملاً وعدم قدرتها على التخلص على نحو كامل من الركازة المتبقية من مرحلة الترميد، إذ يتم التخلص من الركازة نهائياً في مرحلة التنظيف، فنكون قد فصلنا نسبياً الامتصاصية النوعية عن الامتصاصية اللانوعية (الفقرة 2.2.1).

3. تبين إمكانية تحديد نزر عنصر الرصاص في عينة مياه بحر تحديداً مباشراً باستخدام طريقة الإضافات العيارية وذلك باستخدام الأنبوب المطلي ومعدل ركازة من حمض الأزوت تركيزة 1.3M، والأنبوب ذي الصفيحة ومعدل ركازة من حمض الأزوت 1.6M.
4. يلحظ من الشكل (23) أن قمة الامتصاصية النوعية في عينة مياه البحر الطبيعية (دون إضافات عيارية من الرصاص) أصغر من التشويش الحاصل باستخدام الأنبوب ذي صفيحة مما استوجب حساب قيمة الامتصاصية النوعية من الشكل (24)، بينما يمكن تمييز إشارة الامتصاصية النوعية عن التشويش تمييزاً جيداً في حالة الأنبوب المطلي.
5. يبين الجدول (7) أن أفضل الطرائق المدروسة لتحديد نزر عنصر الرصاص في مياه البحر تحديداً مباشراً من حيث الحساسية هي طريقة الأنبوب ذي الصفيحة مع معدل ركازة من حمض الأزوت 1.6M حيث بلغت (11.8pg/0.0044abs)، تليها طريقة الأنبوب المطلي مع معدل ركازة من حمض الأزوت 1.3M إذ بلغت (12.4pg/0.0044abs).
6. نجد أن حساسيات الطرائق التي توصلنا إليها عند تحديد نزر عنصر الرصاص في مياه البحر تحديداً مباشراً، هي على الأغلب أفضل أو مشابهة لحساسيات بعض الطرائق التي تدرس عنصر الرصاص في أوساط أقل تعقيداً من مياه البحر، مثل الحساسية التي حصل عليها L. Husakova ورفاقه [17] والبالغة 12pg/0.0044abs باستخدام أنبوب الغرافيت المطلي ومعدل ركازة من فلوريد الأمونيوم (عند تحديد عنصر الرصاص في وسط من كلوريد المغنيزيوم تركيزه 2%). ومن الحساسية التي حصل عليها G. C. Y. Chan ورفيقه [12] والبالغة 12 pg/0.0044abs باستخدام تقانة التذرية الكهحرارية ومعدل ركازة من حمض الأوكزاليك 2% (عند تحديد نزر عنصر الرصاص في عينة مياه شبيهة بمياه البحر) ومن الحساسية التي حصل عليها M. Grotti ورفاقه [19] والبالغة 13.5pg/0.0044abs باستخدام الأنبوب المطلي، و 11.1 pg/0.0044abs باستخدام الأنبوب ذي الصفيحة، و 13.5 pg/0.0044abs باستخدام الأنبوب ذي الصفيحة ومزيج من فوسفات الأمونيوم و نترات المغنيزيوم كقالب تعديل، و 15.2 pg/0.0044abs باستخدام الأنبوب ذي الصفيحة ومزيج من نترات البلاديوم وحمض الاسكوريك كقالب تعديل، (عند تحديد عنصر الرصاص في عينات مياه بحر مستخلصة بالطريقة الصلبة Solid-phase extraction وفق تقانة التذرية الكهحرارية ومصحح زيمان).

المراجع:

- [1] BOWEN, H. G. M. *Trace elements in Biochemistry*, Academic Press, New York, 1966.
- [2] HARAGUCHI, H; FUWA, K. *Marine analysis by atomic absorption spectrometry*, Atomic Absorption Spectrometry, J. E. Cante, Elsevier Scientific Company- Amsterdam, Netherlands, 1982, 5, 95-122.
- [3] 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.
- [4] VOTH, L. M. *Dealing with Matrix Interferences in the determination of the priority pollutant metals by Furnace AA*, AA Instruments at Work, 1983, September, AA 35.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] AMORIM FILHOL, V. R; POLITO, W. L; OLIVEIRAI, S. R; FRESCHI, G. P; GOMES NETO, J. A. *Simultaneous determination of Cd and Pb in antibiotics used in sugar-cane fermentation process by GFAAS*, Ecl. Quim., Sao Paulo, 2006, 31(2), 7-12.
- [8] JENS, K; BIRTE, C; GERD-PETER, Z. *Sequential determination of Cd, Cu, Pb, Co and Ni in marine invertebrates by Zeeman graphite furnace atomic absorption spectroscopy*, Varian AA At Work, 2000, 129
- [9] ACAR, O; OZVATAN, S; MURAT, I. I. *Determination of Cadmium, Copper, Iron, Manganese, Lead and Zinc in Lichens and Botanic Samples by Electrothermal and Flame Atomic Absorption Spectrometry*, Turk J Chem, 2005, 29, 335 - 344.
- [10] DAN, M; JOHN, D. *Use of Signal Graphics to investigate the effects of a modifier on the determination of lead and silver in wastewater by Zeeman effect GFAAS*, Varian instruments at work, 1995, AA-121.
- [11] CHAN, G. 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, 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] JOHNSON, D. *Evaluation of three methods of matrix modifier injection in graphite furnace AAS*, AA INSTRUMENTS AT WORK, 1990, November, AA-101.
- [14] محمد، عصام؛ الشحنة، محمد؛ يوسف، نور الدين. *دراسة تأثير بعض الركائز على إشارة الامتصاص الذري لعنصر الكاديوم*، مجلة جامعة تشرين، 2007، المقالة قيد النشر.
- [15] محمد، عصام؛ الشحنة، محمد؛ يوسف، نور الدين. *دراسة إمكانية استخدام حمض الازوت وحمض الكبريتيك كالمعدّل لتعديل لعنصر الرصاص في وسط من 0.5M NaCl في مطيافية الامتصاص الذري وفق تقانة التذرية الكهر حرارية*، مجلة جامعة تشرين، 2007، المقالة قيد النشر.
- [16] 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.

- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.