



نویسندگان

مسعود کازرانی نژاد^{۱*}فاطمه کیانی قلعه سردی^۲

*m_kazerani@znu.ac.ir

اندازه‌گیری گوگرد با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی منبع پیوسته با تفکیک بالا (ارزیابی ده ساله)

چکیده

گوگرد یکی از فراوان‌ترین عناصر موجود در پوسته زمین و همچنین عنصری ضروری برای حیوانات و گیاهان است. علاوه بر نقش حیاتی در موجودات، کاربردهای بسیار مهمی در صنعت به‌عنوان یک جزء از مواد شیمیایی کودها، قارچ‌کش‌ها، آفت‌کش‌ها، داروها و همچنین دیگر مواد دارد. اهمیت اندازه‌گیری مقادیر گوگرد، ریشه در محدودیت مقدار گوگرد در بسیاری از بافت‌ها دارد.

این بررسی با هدف مطالعه کلی تاریخچه توسعه و اهمیت اندازه‌گیری گوگرد با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی با منبع پیوسته با تفکیک بالا، انجام می‌شود. تمرکز ما بر کاربردهای اخیر و عوامل بهینه شده آنها

برای اندازه‌گیری گوگرد در بسیاری از بافت‌ها است. در حالی که اندازه‌گیری گوگرد با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی با منبع پیوسته با تفکیک بالا ارزیابی می‌شود، برخی از ویژگی‌های علمی تعیین گوگرد با استفاده از این روش نیز ارائه شده‌است.

واژه‌های کلیدی

گوگرد، طیف‌سنجی جذب اتمی با منبع پیوسته با تفکیک بالا، طیف‌سنجی جذب مولکولی طیف‌سنجی جذب اتمی منبع خطی، مولکول دو اتمی.

گوگرد دهمین عنصر فراوان در جهان، برای تمام موجودات زنده ضروری است [۱]. گوگرد با داشتن نقش زیستی در بافت تمام حیوانات و گیاهان یافت می‌شود. گوگرد برای تولید دو آمینو اسید ضروری، پروتئین‌ها و همچنین بعضی از کوآنزیم‌ها استفاده می‌شود. اگر چه گوگرد عنصری سمی نیست، اما بسیاری از ترکیبات گوگرددار مانند اکسیدهای گوگرد اثرات منفی بر سلامت دارند؛ برای مثال، برونشیت و افزایش علائم آسم. همچنین وقتی دی‌اکسید گوگرد با آب و هوا ترکیب می‌شود اسید سولفوریک تشکیل می‌دهد که جزء اصلی باران‌های اسیدی و از عوامل تخریب جنگل و تهدید زندگی آبریزان و خوردگی مصالح ساختمانی است.

محدودیت‌های خاصی برای محتوای گوگرد در بافت‌های مختلف وجود دارد. به‌عنوان مثال، آژانس حفاظت محیط‌زیست در نظر داشت تا اول ژانویه ۲۰۱۷ مقادیر مجاز گوگرد در بنزین را به ۱۰ میلی‌گرم در لیتر برساند زیرا که احتراق سوخت‌های فسیلی به منبع اصلی ورود ترکیبات گوگرددار به جو تبدیل شده‌است [۲]. از آنجا که تغییرات کوچک در مقدار گوگرد روی خواص فیزیکی و شیمیایی فولاد و آلیاژها موثر است، مقدار گوگرد در آلیاژها بسیار مهم است. در بسیاری از ترکیبات فولاد ضد زنگ مقادیر گوگرد به وسیله انجمن آمریکایی آزمایش و مواد^۴ در محدوده ۰/۰۳ - ۰/۰۱ درصد (وزنی/وزنی) تعیین شده‌است [۳].

علاوه بر این، اکسید گوگرد و سولفیدهایی که با کدهای E220-E228 نام‌گذاری می‌شوند به‌طور معمول به دلیل اثرات بازدارندگی در غذاها استفاده می‌شود. وجود این ترکیبات شیمیایی در گستره وسیعی از مواد غذایی مجاز است، ولی بیشترین مقدار مجاز با توجه به قوانین، متفاوت تنظیم شده‌است. به‌عنوان مثال، بیشترین مقدار در نوشیدنی‌ها و آبجو ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، سیب‌زمینی، غلات، آرد یا تنقلات بر پایه نشاسته بیشترین سطح ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، آجیل بیشترین سطح ۵۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، سرکه بیشترین سطح ۱۷۰ میلی‌گرم در کیلوگرم و غیره. بیشترین سطح به‌عنوان دی‌اکسید گوگرد بیان شده و به مقدار کل آن مربوط می‌شود [۴]. میزان گوگرد در شراب نه تنها به ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر محدود شده‌است [۴] بلکه مقادیر دی‌اکسید گوگرد آزاد در کیفیت شراب اهمیت دارد [۵]. تمام این محدودیت‌هایی که در بالا ذکر شد توانایی تحلیلی برای سنجش حساس و دقیق گوگرد را به چالش می‌کشد.

در این بررسی، شناسایی و ارزیابی اطلاعات مربوط به تعیین گوگرد با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی با منبع پیوسته با تفکیک بالا^۵، براساس منابع موجود در پایگاه علمی ارائه شده‌است.

این روش بر مبنای عوامل تعیین گوگرد با استفاده از جذب مولکولی توسط منبع خطی طیف‌سنجی جذب اتمی^۶ تاکید دارد، همچنین استفاده از جذب مولکولی با روش‌های تعیین گوگرد با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی با منبع پیوسته با تفکیک بالا و به‌طور خلاصه در مورد ارتباط این رویکرد با تاثیر و جنبه‌های آینده آن بحث می‌کند.



روش‌های تجزیه‌ای برای اندازه‌گیری گوگرد

از آن جایی که محتوای گوگرد در بافت‌ها محدود و دارای اهمیت است، روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری آن توسعه یافته است. یکی از قدیمی‌ترین روش‌های اندازه‌گیری گوگرد، رسوب دادن سولفات به صورت سولفات باریوم و اندازه‌گیری آن به روش گراویمتری است [۶]. از آن جایی که روش گراویمتری برای اندازه‌گیری سولفات‌ها وقت‌گیر است و به دقت زیادی نیاز دارد، روش‌های کدورت‌سنجی به منظور افزایش سرعت و صحت به کار برده شدند [۷]. ریپر و رانکین^۷ روش‌های قدیمی دیگری ایجاد کردند که در مقاله در دسترس است. روش ریپر، روشی مرجع برای اندازه‌گیری غلظت گوگرد دی‌اکسید در شراب است که بستگی به تیتراسیون با ید و استفاده از شناساگر چسب نشاسته دارد. روشی که از اثرات جدی بافت رنج می‌برد، به این معنی که در بعضی شراب‌ها که گوگرد دی‌اکسید ندارند، ممکن است نمونه مقداری ید مصرف کند و منجر به خطای مثبت شود، به خصوص برای شراب‌های قرمز، رنگ آبی - مشکی نقطه پایان به سختی دیده شده که با رقیق کردن نمونه برطرف می‌شود. به هر حال، در مطالعه‌ای مشترک اثبات شده است که روش ریپر به دلیل دقت کم و خطای سیستماتیک زیاد به شدت محدود شده است [۸]. روش مرجع دیگر برای اندازه‌گیری گوگرد، روش رانکین است و به گوگرد دی‌اکسیدی که به یک بالون حاوی هیدروژن پراکسید منتقل شده بستگی دارد و در آن جا به منظور تشکیل سولفوریک اسید به سرعت واکنش می‌دهد، سپس با سدیم هیدروکسید تیترومی می‌شود [۹]. این روش، روشی وقت‌گیر و دشوار است و به مواد شیمیایی خالص و تجهیزات شیشه‌ای خاص نیاز دارد. از لحاظ دستگاهی، گوگرد همچنین می‌تواند در بسیاری از بافت‌ها با استفاده از احتراق با درجه حرارت بالا و شناساگر جذب مادون قرمز شناسایی شود [۱۰]. به این صورت که گوگرد در نمونه، به طور کامل در یک کوره و در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به گاز گوگرد دی‌اکسید، اکسید می‌شود. سپس بخار از میان یک سل عبور داده شده و غلظت گوگرد دی‌اکسید با استفاده از آشکارساز جذب مادون قرمز اندازه‌گیری می‌شود. همچنین طیف‌سنج فرابنفش - مرئی برای اندازه‌گیری گوگرد استفاده می‌شود [۱۱]؛ اما مراحل آماده‌سازی نمونه دشوار و تحت تاثیر تداخل‌های مختلف یون‌های دیگر قرار دارد [۱۲]. علاوه بر این، طیف‌سنج جرمی با پلاسمای جفت شده القایی^۸ از تداخل‌های ایجاد شده با یون‌های دیمری اکسیژن رنج می‌برد. از آن جایی که بازده یونیزه شدن در پلازما ۱۴ درصد است، گوگرد یکی از چند عنصری است که بخصوص متمایل به تداخلات هم فشاری است، بنابراین، اندازه‌گیری آن مشکل است [۱۳]. طیف‌سنجی پلاسمای جفت شده القایی نشر نوری^۹ نیز چالش برانگیز است، زیرا مولکول اکسیژن را در ماوراءبنفش پایین جذب می‌کند. بنابراین، همه دستگاه‌های مدرن طیف‌سنجی پلاسمای جفت شده القایی نشر نوری یک طیف‌سنج تخلیه

شده یا خالص با یک گاز بی اثر آرگون یا نئون ارائه می‌دهند [۱۴ و ۱۵]. طیف‌سنجی فلورسانس اشعه ایکس^{۱۰} به طور گسترده برای روش‌های استاندارد استفاده می‌شود که برای اندازه‌گیری دقیق، نیازمند انطباق بافت نمونه و استاندارد است [۱۶]. علاوه بر این، ممکن است نسبت کربن، اکسیژن و هیدروژن به گوگرد نمونه، در صحت اندازه‌گیری اثر داشته باشد [۱۷]. کروماتوگرافی یونی^{۱۱} برای اندازه‌گیری گوگرد [۱۸] دارای حساسیت بالایی است ولی مراحل آماده‌سازی نمونه سخت است و به احتراق کامل نمونه نیاز دارد که ممکن است موجب از بین رفتن گوگرد در نمونه شود. به هر حال کروماتوگرافی یونی بیشتر نیازمند یک ستون اضافی نصب شده است. اندازه‌گیری به روش فعال‌سازی نوترونی^{۱۲} راه دیگری است [۱۸] اما این روش به دلیل طول عمر کوتاه و فعال‌سازی ضعیف رادیو نوکلئوئید گوگرد ۳۷ از حساسیت پایین رنج می‌برد. سرانجام تعدادی از روش‌های تریبیی مانند تخریب لیزری با استفاده از طیف‌سنجی جرمی پلاسمای القایی^{۱۳} کروماتوگرافی مایع با استفاده از طیف‌سنجی جرمی پلاسمای القایی^{۱۴} در سال‌های اخیر استفاده شده است.

روش‌های اندازه‌گیری برای تعیین گوگرد با استفاده از جذب مولکولی

اندازه‌گیری گوگرد به روش طیف‌سنجی جذب اتمی امکان‌پذیر نبود، زیرا خطوط اتمی اصلی آن، ۱۸۱۰۶۷۱، ۱۸۱۰۹۷۴ و ۱۸۲۰۵۶۵ نانومتر در ناحیه فرابنفش دور است که دستگاه‌های تجاری آن در دسترس نبود. به منظور دستیابی به ناحیه خلاء - فرابنفش از یک وسیله خاص با یک گاز بی اثر خالص، یک منوکروماتور شبکه‌ای خلاء و یک سل گرافیتی استفاده شد [۱۹]. اندازه‌گیری گوگرد به روش طیف‌سنجی جذب اتمی رایج که در اندازه‌گیری‌های معمولی استفاده می‌شود، خیلی پیچیده بود. به عنوان جایگزین از طیف‌سنج مولکولی برای گونه‌های حاوی گوگرد استفاده شده است. روشی که براساس تشکیل مولکول‌های دو اتمی دارای گوگرد در اتم‌ساز و سپس اندازه‌گیری جذب مولکولی در یکی از خطوط چرخشی ریز ساختار است. در مطالعات طیف‌سنجی جذب اتمی، واکنش‌های ترکیبی فاز گازی ممکن است باعث تداخل‌های غیرطبیعی شود، هر تلاشی برای جلوگیری از این مزاحمت‌ها انجام شده است. در حالی که برای اندازه‌گیری هالوژن‌ها و گوگرد با استفاده از طیف‌سنجی جذب مولکولی، آنالیت که یک مولکول دو اتمی است باید در فاز گازی نگهداری شود. مهم‌ترین عوامل طیف‌سنجی جذب مولکولی عبارت است از:

- انتخاب عنصر تشکیل مولکول به منظور ایجاد یک مولکول دو اتمی پایدار با آنالیت در فاز گازی شعله یا کوره گرافیتی؛
- انتخاب طول موج کار برای مولکول دو اتمی؛
- بهینه‌سازی شرایط اتم‌ساز؛
- مقدار عنصر تشکیل مولکول.

تعداد خطوط آن‌ها که معمولاً از دست‌یابی به حساس‌ترین خط جذبی مولکول دو اتمی جلوگیری می‌کند.

(۲) خطوط جدا شده از منبع دوتریم یا خطوط دوم لامپ کاتدی توخالی انتخاب شده برای اندازه‌گیری، شدت نشر پایین دارند که باعث ایجاد نویز و حد تشخیص بالا می‌شود.

(۳) خطوط جدا شده از منبع یا خطوط دوم لامپ کاتدی توخالی ممکن است در گستره خیلی باریک برش جذب چرخشی آنالیت حاوی مولکول دو اتمی باشد که موجب حساسیت پایین یا تداخل طیفی می‌شود.

(۴) پهنای باند خطی جدا شده لامپ دوتریم گسترده‌تر از پیک جذبی چرخشی آنالیت حاوی مولکول دو اتمی است که موجب حساسیت پایین یا تداخل طیفی می‌شود [۲۱].

(۵) تصحیح زمینه دوتریم نمی‌تواند هیچ سیگنال زمینه ساختار یافته که برای طیف جذبی مولکول دو اتمی مولکول رایج است، برطرف کند [۲۲].

■ اندازه‌گیری گوگرد به روش طیف‌سنجی جذب اتمی منبع پیوسته با تفکیک بالا:

محققان همیشه به فکر استفاده از منابع پیوسته برای طیف‌سنجی جذب اتمی بودند. نخستین آزمایش‌ها در دهه ۱۹۶۰ انجام شد [۲۳ و ۲۴]؛ اما دستگاه‌های نوری و الکترونیکی برای شناسایی و جداسازی جذب آنالیت مورد نظر از نشر منبع پیوسته مناسب نبودند. در اواخر دهه ۱۹۹۰ گروه بکر - رز^{۱۷} طیف‌سنجی جذب اتمی منبع پیوسته با تفکیک بالا را طراحی و بهینه کردند [۲۵ و ۲۶]. نمایی از دستگاه در شکل (۲) نشان داده شده‌است.



در این دستگاه‌ها یک لامپ مخصوص زنون با فشار بالا که عملکرد آن در نقطه داغ توسعه یافته، وجود دارد [۲۷]. این لامپ‌ها شدت پرتو را حداقل یک مرتبه بزرگ‌تر از هالو کاند لامپ معمولی در گستره طول موج ۹۰۰-۱۹۰ نانومتر انتشار می‌دهند. همچنین شامل یک مونوکروماتور دوگانه با قدرت تفکیک بالا و یک منشور پیش مونوکروماتور و یک مونوکروماتور شبکه‌ای در مقیاس تفکیک بالا و یک آشکارساز آرایه دستگاه جفت شده بار^{۱۸} است. دستگاه‌های اتم‌ساز مانند اتم‌سازهای استفاده شده در طیف‌سنجی جذب اتمی با منبع خطی بوده که بیشتر شعله و کوره گرافیتی هستند. از آن جایی که محیط

پس از این که عوامل ذکر شده انتخاب و بهینه شد، گوگرد به درستی با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی با منبع خطی یا طیف‌سنجی جذب اتمی منبع پیوسته با تفکیک بالا اندازه‌گیری می‌شود.

■ اندازه‌گیری گوگرد با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی با منبع خطی:

طیف‌سنجی جذبی که سیگنال‌های انتشار کوچک را در محیط تاریک و غیر نورانی تشخیص می‌دهد، در مقایسه با طیف‌سنجی انتشار، چالش‌های خاص خود را دارد. شناسایی کاهش کوچک تابش بر یک دامنه طیفی باریک در محیط درخشان و روشن، چالشی به شمار می‌رود. به‌منظور حذف کاهش تابش که با عناصر بافت به وجود آمده و فقط آنالیت مورد نظر را شناسایی می‌کند، از لامپ‌های منبع خطی که باریکه نور در طول موجی خاص نشر می‌کنند، استفاده می‌شود. مزیت این روش، استفاده از مونوکروماتور با قدرت تفکیک متوسط برای اندازه‌گیری طیف‌سنجی جذب اتمی است. به هر حال، به‌طور معمول لامپ جداگانه‌ای برای هر عنصر مورد اندازه‌گیری نیاز است، مشکلی که از معایب آن محسوب می‌شود.

طیف‌سنجی جذب اتمی با منبع خطی به‌طور معمول همان طیف‌سنجی جذب اتمی معمولی است که پنج عنصر اصلی دارد: منبع نور، سل نمونه، اجزای اندازه‌گیری نور یعنی مونوکروماتور، آشکارساز، الکترونیک و پردازشگر علامت.

دو منبع خطی که در جذب اتمی به‌طور معمول بیشتر استفاده می‌شوند: لامپ کاندی توخالی^{۱۵} و لامپ تخلیه بدون الکترو^{۱۶} که حساسیت بالایی ایجاد می‌کند و جذب اتمی یک روش تجزیه‌ای خاص با تداخل طیفی کم ایجاد می‌شود (شکل (۱)). در دستگاه‌های طیف‌سنجی جذب اتمی معمولی، به دلیل این که منطقه فرابنفش - خلاء غیرقابل دسترسی است، جذب مولکولی گونه‌های حاوی گوگرد به‌عنوان یک جایگزین استفاده شده‌است. این روش براساس تشکیل مولکول‌های دو اتمی حاوی گوگرد در اتم‌ساز و سپس اندازه‌گیری جذب در یکی از خطوط چرخشی ریز ساختار با استفاده از لامپ دوتریم یا لامپ کاتدی توخالی مناسب (دارای یک خط نشری مناسب) است.



تعدادی از محدودیت‌های این روش عبارت است از: محدودیت تعداد لامپ‌های کاندی توخالی و محدودیت

جذب‌ی آن‌ها (بخش فرابنفش - خلاء)، با جذب مولکولی خطوط دو اتمی آن‌ها امکان‌پذیر می‌شود.

□ بهینه‌سازی عوامل اندازه‌گیری گوگرد به روش طیف‌سنجی جذب اتمی منبع پیوسته با تفکیک بالا

از مهمترین عوامل در اندازه‌گیری گوگرد به روش طیف‌سنجی جذب اتمی می‌توان به انتخاب طول موج، انتخاب عوامل حساسیت، بهینه‌سازی عوامل اتم‌سازهای شعله‌ای، بهینه‌سازی عوامل اتم‌سازهای کوره گرافیتی اشاره کرد.

طیف خطی در این دستگاه‌ها مرئی است، طیف جذب‌ی اضافی در تفکیک بالا نشان داده می‌شود، این روش توسعه یافته، شناسایی و جلوگیری از مزاحمت‌ها را ساده‌تر می‌کند. این دستگاه به علت قدرت تفکیک بالا قادر به شناسایی مولکولهای دو اتمی، بدون هیچ محدودیتی است. همچنین شناسایی محیط طیف‌های مجاور و اندازه‌گیری تداخل‌های طیفی را امکان‌پذیر ساخته است [۲۷]. با استفاده از قابلیت‌های این دستگاه، اندازه‌گیری عناصری مانند گوگرد [۲۸]، آهن [۲۹]، کالر [۳۰]، برم [۳۱] که با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی معمولی غیر قابل تشخیص هستند به دلیل موقعیت خطوط

چشم‌انداز

کاربرد گسترده گوگرد در اشکال گوناگون، در حوزه‌های مختلف صنعت اهمیت این عنصر را نشان می‌دهد. بنابراین، اندازه‌گیری چنین عنصر مهمی هدف به شمار می‌آید. علاوه بر این، یکی از مزایای قابل توجه در یک دهه گذشته، معرفی طیف‌سنجی جذب اتمی منبع پیوسته با تفکیک بالا و توسعه منبع پیوسته است. این دستگاه دقیق از سال ۲۰۰۳ به صورت تجاری قابل دسترس است و در ابتدا با اتم‌ساز شعله تجهیز، سپس در سال ۲۰۰۷ به دلیل تلاش زیاد توسط بیکر - رز و ولز^{۱۹}، دستگاه با کوره گرافیتی تجهیز شد. مطالعات مختلف روی اندازه‌گیری گوگرد به روش طیف‌سنجی جذب اتمی منبع پیوسته با تفکیک بالا انجام شده است. عوامل مشخصه این مطالعات با تشکیل مولکول‌های گوگرد و ترکیبات گوگردی، نوع اتم‌ساز و نوع بافت ارزیابی شده‌اند. روش طیف‌سنجی جذب اتمی منبع پیوسته با تفکیک بالا، روشی مقرون به صرفه با دستگاهوری و آماده‌سازی راحت نمونه و همچنین بدون تداخل طیفی بوده که دارای حد تشخیص پایینی است. از سوی دیگر، گوگرد عنصر فراوان موجود در بسیاری از مولکول‌های زیستی است اما برای اندازه‌گیری آن با روش طیف‌سنجی جذب اتمی منبع پیوسته با تفکیک بالا مقاله‌ای وجود ندارد؛ بنابراین، تشخیص انتخابی یا شناسایی شکل‌های گوگرد که با استفاده از روش طیف‌سنجی جذب اتمی منبع پیوسته با تفکیک بالا تعیین می‌شود، باید در مطالعات آینده بهبود یابد.

پی‌نوشت

۱. دکتری شیمی تجزیه، شرکت تولیدی و تحقیقاتی صنعتی آبسار کویر
۲. کارشناس ارشد شیمی تجزیه، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی جندی شاپور اهواز، آزمایشگاه جامع تحقیقات
۳. عضو کارگروه تخصصی آنالیز عنصری

4. American Society for Testing and Materials
5. High resolution continuum source atomic absorption spectrometry
6. line source atomic absorption spectrometry
7. Ripper and Rankine
8. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
9. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
10. X-Ray fluorescence spectrometry
11. Ion chromatography
12. Neutron activation analysis
13. laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry
14. liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry
15. Hollow cathode lamp
16. Electrodeless discharge lamp
17. Becker-Ross
18. Charge coupled device
19. Welz

- [1] D. Heiserman, Exploring Chemical Elements and Their Compounds, McGraw-Hill Companies, Incorporated 1991.
- [2] Environmental Protection Agency, Motor Vehicle Emission and Fuel Standards, in: Environmental Protection Agency (Ed.) EPA-420-F-14-009, 2014.
- [3] ASTM, ASTM A409/409M: Standard Specification for Welded Large Diameter Austenitic Steel Pipe for Corrosive or High-Temperature Service, in: A. International (Ed.) A409/A409M, ASTM, West Conshohocken, PA, 2015.
- [4] Council of the European Union, COMMISSION REGULATION (EU) No 1129/2011, of 11 November 2011 amending Annex II to Regulation (EC) No 1333/2008 of the European Parliament and of the Council by establishing a Union list of food additives, in: European Parliament (Ed.) 1129/2011, 2011.
- [5] M.D. Huang, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M. Okruss, Direct determination of total sulfur in wine using a continuum-source atomic-absorption spectrometer and an airacetylene flame, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 382 (2005) 1877-1881.
- [6] J. Treon, J.W. Crutchfield, Rapid Turbidimetric Method for Determination of Sulfates, Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, 14 (1942) 119-121.
- [7] J.M. Vahl, J.E. Converse, Ripper procedure for determining sulfur dioxide in wine: collaborative study, Journal - Association of Official Analytical Chemists, 63 (1980) 194-199.
- [8] B.C. Rankine, K.F. Pocock, Alkalimetric determination of sulphur dioxide in wine, Australian Wine, Brewing & Spirit Review, 88 (1970) 40-44.
- [9] ASTM, ASTM D7679: Standard Test Method for Sulfur Content in Carbon Black Feedstock Oils, in: A. International (Ed.) ASTM D7679, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- [10] M. Kass, A. Ivaska, Spectrophotometric determination of sulphur dioxide and hydrogen sulphide in gas phase by sequential injection analysis technique, Anal. Chim. Acta, 449 (2001) 189-197.
- [11] B. Welz, F.G. Lepri, R.G.O. Araujo, S.L.C. Ferreira, M.-D. Huang, M. Okruss, H. Becker-Ross, Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces—A review, Anal. Chim. Acta, 647 (2009) 137-148.
- [12] L.L. Yu, W.R. Kelly, J.D. Fassett, R.D. Vocke, Determination of sulfur in fossil fuels by isotope dilution electro thermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, J. Anal. At. Spectrom, 16 (2001) 140-145.
- [13] R.S. Amais, G.L. Donati, J.A. Nobrega, Sulfur Determination in Fuels by ICP-OES and ICP-MS to Meet Increasingly Stricter Legislation Requirements, Spectroscopy, 29 (2014) 24- 33.
- [14] T.S. Nunes, C.C. Muller, P. Balestrin, A.L.H. Muller, M.F. Mesko, P. de Azevedo Mello, E.I. Muller, Determination of chlorine and sulfur in high purity flexible graphite using ion chromatography (IC) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) after pyrohydrolysis sample preparation, Analytical Methods, 7 (2015) 2129-2134.
- [15] ASTM, ASTM D4294: Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, in: A. International (Ed.) ASTM D4294, West Conshohocken, PA, 2010.
- [16] W.R. Kelly, P.J. Paulsen, K.E. Murphy, R.D. Vocke, L.-T. Chen, Determination of Sulfur in Fossil Fuels by Isotope Dilution Thermal Ionization Mass Spectrometry, Anal. Chem., 66 (1994) 2505-2513.

- [17] Z. Zhong, G. Li, B. Zhu, Z. Luo, L. Huang, X. Wu, A rapid distillation method coupled with ion chromatography for the determination of total sulphur dioxide in foods, *Food Chem.*, 131 (2012) 1044-1050.
- [18] B.V. L'vov, *Atomic Absorption Spectrochemical Analysis*, Adam Hilger, London, 1970.
- [19] N. Ozbek, A. Baysal, Determination of sulfur by high resolution continuum source atomic absorption Spectrometry: Evaluation of ten years, *Trends in Analytical Chemistry*, 88 (2017) 62-76.
- [20] N. Ozbek, S. Akman, Determination of Total Sulfur in Food Samples by Solid Sampling High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry, *J. Agric. Food. Chem.*, 61 (2013) 4816-4821.
- [21] H.S. Ferreira, F.G. Lepri, B. Welz, E. Carasek, M.-D. Huang, Determination of sulfur in biological samples using high-resolution molecular absorption spectrometry in a graphite furnace with direct solid sampling, *J. Anal. At. Spectrom.*, 25 (2010) 1039-1045.
- [22] V.A. Fassel, V.G. Mossotti, W.L. Grossman, R.N. Kniseley, Evaluation of spectral continua as primary sources in atomic absorption spectroscopy, *Spectrochimica Acta*, 22 (1966) 347-357.
- [23] A. Walsh, The application of atomic absorption spectra to chemical analysis, *Spectrochimica Acta*, 7 (1955) 108-117.
- [24] H. Becker-Roß, S. Florek, U. Heitmann, R. Weiße, Influence of the spectral bandwidth of the spectrometer on the sensitivity using continuum source AAS, *Fresenius. J. Anal. Chem.*, 355 (1996) 300-303.
- [25] U. Heitmann, M. Schütz, H. Becker-Roß, S. Florek, Measurements on the Zeemansplitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 51 (1996) 1095-1105.
- [26] B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, *High Resolution Continuum Source AAS*, Wiley-VC, Weinheim, 2005.
- [27] A. Baysal, S. Akman, A practical method for the determination of sulphur in coal samples by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 85 (2011) 2662-2665.
- [28] N. Ozbek, S. Akman, Determination of fluorine in milk and water via molecular absorption of barium monofluoride by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometer, *Microchem. J.*, 117 (2014) 111-115.
- [29] É.R. Pereira, B. Welz, A.H.D. Lopez, J.S. de Gois, G.F. Caramori, D.L.G. Borges, E. Carasek, J.B. de Andrade, Strontium mono-chloride — A new molecule for the determination of chlorine using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 102 (2014) 1-6.
- [30] S. Gunduz, S. Akman, Determination of bromine by high resolution molecular absorption of strontium mono bromide generated in a graphite furnace, *Microchem. J.*, 116 (2014) 1-6.