

Study the Effect of Some Factors on the Determination of Mercury by Cold Vapor Technique (CV-AAS)

Dr. Abd Al-Aziz Asaad*

Dr. Giaath Abbass**

Osama Abdo***

(Received 28 / 3 / 2024. Accepted 4 / 6 /2024)

□ ABSTRACT □

In this research, the optimal conditions for some factors affecting the determination of mercury concentrations by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry method were studied. These factors included: delay time, in addition to both: Reductant concentration and Linearity of Calibration Curve. The delay time was studied within the range (30 - 60 S), while the concentrations of the reductant were studied within the range (1 – 12 % w/v), As for the linearity of the calibration curve, the atomic absorbance was measured within the range of mercury concentrations (5 - 100 µg/L). The results related to the delay time showed that the highest atomic absorbance obtained for mercury was at a time of (60 S), while the highest atomic absorbance was recorded for the reductant was at the concentration (5 % w/v). On the other hand, with regard to linearity of calibration curve, the results showed the existence of a very strong linear relationship between the concentration of mercury and the atomic absorbance within the studied range, where the value of the correlation coefficient reached the value of ($R^2 = 0.997$). As for the detection limit under the previous optimal conditions, it recorded a value of (0.012 µg/l), which is the minimum concentration of mercury that can be measured by the atomic absorption method using the cold steam technique.

Keywords: mercury – cold vapor technique – atomic absorption.

Copyright



:Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

* Professor - department of chemistry – Faculty of Sciences - Tishreen University- Lattakia- Syria.

** Associate Professor - Department of Food Technology - Faculty of Technical Engineering – Tartous university- Tartous- Syria.

*** PhD student - Department of Chemistry – Faculty of Sciences - Tishreen University- Lattakia- Syria. osama.abdo@tishreen.edu

دراسة تأثير بعض العوامل على تحديد عنصر الزئبق باستخدام تقانة البخار البارد (CV-AAS)

عبد العزيز اسعد*

غياث عباس**

اسامه عبود***

(تاريخ الإيداع 28 / 3 / 2024. قبل للنشر في 4 / 6 / 2024)

□ ملخص □

تم في هذا البحث دراسة الشروط المثلى لبعض العوامل المؤثرة اثناء عملية تحديد تراكيز عنصر الزئبق باستخدام طريقة الامتصاص الذري بتقنية البخار البارد (Cold Vapor – Atomic Absorption Spectrometry)، حيث شملت هذه العوامل على: زمن سحب العينات أو زمن التأخير (Delay Time)، تركيز المادة المرجعة (Reductant) وخطية المنحني العياري (Linearity Of Calibration Curve). تم دراسة زمن التأخير ضمن المجال (30 – 60S)، فيما درست تراكيز المادة المرجعة ضمن المجال (1 – 12 % w/v)، أما بالنسبة لخطية المنحني العياري فقد قيس الامتصاصية الذرية ضمن مجال التراكيز لعنصر الزئبق (5 – 100 µg/L). أظهرت النتائج المتعلقة بزمن التأخير الحصول على أعلى امتصاصية ذرية لعنصر الزئبق عند زمن (60S)، بينما سجلت أعلى امتصاصية ذرية بالنسبة للمادة المرجعة عند التركيز (5 % w/v). بينت نتائج مجال الخطية للمنحني العياري وجود علاقة خطية قوية جداً بين تركيز عنصر الزئبق والامتصاصية الذرية ضمن المجال المدروس، حيث بلغت قيمة معامل الارتباط ($R^2 = 0.997$). سجل حد كشف الجهاز ضمن الشروط المثلى السابقة القيمة (0.012 µg/l) وهو الحد الأدنى لتركيز عنصر الزئبق الذي يمكن قياسه بطريقة الامتصاص الذرية بتقنية البخار البارد.

الكلمات المفتاحية: عنصر الزئبق – تقنية البخار البارد – الامتصاص الذري

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص



CC BY-NC-SA 04

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

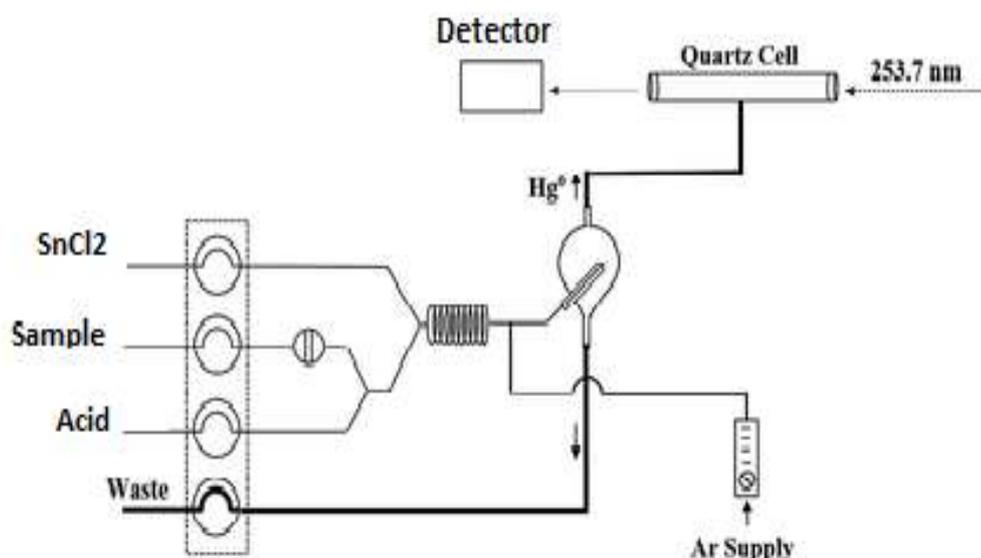
**أستاذ مساعد - قسم تقانة الأغذية - كلية الهندسة التقنية - جامعة طرطوس- طرطوس- سورية.

*** طالب دراسات عليا (دكتوراه) - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية- سورية osama.abdo@tishreen.edu

مقدمة:

يعد عنصر الزئبق معدن ثقيل موجود بشكل طبيعي، وهو سام لجميع الكائنات الحية. يتم إطلاقه في الهواء أو يتسرب في المسطحات المائية بشكل طبيعي عن طريق الانفجارات البركانية، أو من خلال النشاطات البشرية كعمليات تعدين الذهب وحرق النفايات. يقع ترتيب عنصر الزئبق ضمن العشر مواد الأولى المصنفة أكثر خطورة في العالم حسب منظمة الصحة العالمية [1-3]. يستخدم الزئبق نظراً لخصائصه الفيزيائية والكيميائية بشكل واسع في العديد من التطبيقات الصناعية حول العالم، وهذا الاستخدام المفرط له أدى إلى انتشاره بشكل كبير وتلويثه للبيئة، حيث يوجد في الولايات المتحدة الأمريكية وحدها أكثر من 800 موقع مدرجة في قائمة الأولويات للمعالجة والتي وضعتها وكالة حماية البيئة الأمريكية EPA [4]. إن وجود الزئبق في بعض الأوساط البيئية بتركيز منخفضة لا يقلل من خطورته وتأثيراته السمية وذلك بسبب قدرته العالية على التراكم الحيوي في الكائنات الحية والوصول لمستويات عالية من التركيز [5]، لذلك فإن الحاجة المستمرة لتطوير الطرائق التحليلية المستخدمة في تقدير وقياس تراكيز الزئبق أصبحت من الأمور الأساسية لتلبية متطلبات التحليل والوصول لحدود كشف منخفضة تتناسب مع طبيعة هذه العينات. بشكل عام، تستخدم عدة تقنيات لتعيين تراكيز الزئبق في مختلف أنواع العينات تختلف فيما بينها من حيث الحساسية وحدود الكشف ومبدأ العمل، ومن بين هذه التقانات تعد تقانة البخار البارد (CV-AAS: Cold Vapor - Atomic Absorption Spectrometry) من أكثر الطرائق شيوعاً وانتشاراً لتعيين تراكيز الزئبق [6,7]، وهي تقانة تدرية تتبع لطريقة الامتصاص الذري وتستعمل فقط لتعيين تركيز الزئبق لكونه العنصر المعدني الوحيد الذي يملك ضغط بخار كبير عند درجة الحرارة المحيطة. يعتمد مبدأ هذه التقانة على إرجاع الزئبق الأيوني Hg^{2+} في وسط حمضي إلى الزئبق الذري Hg^0 باستعمال مادة مرجعة مناسبة (كلوريد القصديري). يتم بعدها نقل ذرات الزئبق المتشكلة بواسطة غاز حامل (غاز الأرجون) إلى خلية كوارتز (خلية الامتصاص)، ومن ثم قياس الامتصاصية وتعيين التركيز وذلك عند الطول موجي محدد (253.7 nm) (الشكل 1).

تتميز تقانة البخار البارد بالعديد من الإيجابيات من حيث الحساسية والانتقائية تجاه الزئبق بالإضافة لمستوى التداخلات المنخفض نسبياً والناجم عن مكونات العينة المختلفة وذلك بسبب إمكانية فصل ذرات الزئبق الناتجة عن الإرجاع بشكل مستقل بعيداً عن التأثيرات الجانبية لبقية العناصر. تملك هذه التقانة بعض السلبيات نذكر منها على سبيل المثال، الوقت الطويل اللازم لسحب العينة والمادة المرجعة إلى حجرة التفاعل وحدوث عملية الإرجاع ليصار بعدها إلى نقل ذرات الزئبق المتشكلة عن طريق الغاز الحامل إلى خلية الكوارتز وقياس الامتصاصية، بالإضافة لاستهلاك الكبير للمواد الكيميائية اللازمة للتحليل (المادة المرجعة والوسط الحمضي) والتي يجب أن تحضر وتستخدم أثناء عملية القياس بشكل يومي غير قابل للتخزين مما يترتب عليه تكلفة عالية للتحليل.



الشكل (1) تقانة البخار البارد (CV-AAS)

تأتي أهمية هذا البحث لدراسة بعض العوامل المؤثرة على عملية قياس وتحديد عنصر الزئبق وذلك للوصول للشروط المثالية التي تسهم في رفع كفاءة تقنية البخار البارد كونها تعد من أهم وأكثر طرائق التحليل انتشاراً في تحديد تركيز الزئبق، وذلك من خلال تحقيق الأهداف الآتية المتمثلة:

دراسة كل من زمن سحب العينات (زمن التأخير)، تركيز المادة المرجعة (Reductant) المستخدمة في التحليل، بالإضافة لخطية المنحني العياري (Linearity) وذلك لتحديد أفضل الشروط التحليلية التي تفضي للوصول الى نتائج مثالية من ناحية الوقت والتكلفة وحدود الكشف والحساسية الخاصة بعملية التحليل باستخدام تقنية البخار البارد.

طرائق البحث ومواده:

الأجهزة المستخدمة في البحث: جهاز الامتصاص الذري ماركة (Varian 220) - وحدة (VGA 77) الخاصة بتقنية البخار البارد - ميزان تحليلي حساس - أدوات مخبرية مختلفة.

المواد الكيميائية المستخدمة في البحث: محلول عياري لعنصر الزئبق (1000 mg/l) - كلوريد القصديري - حمض كلور الماء المركز (36%) - حمض الآزوت المركز (65%) (كافة المواد الكيميائية المستخدمة بدرجة نقاوة عالية ((analytical grade)).

الإجراءات التجريبية:

دراسة زمن سحب العينات (Read Delay Time):

تمت دراسة زمن السحب وتسجيل الامتصاصية الموافقة ضمن المجال الزمني (30-90S) وفق الشروط التحليلية المبينة في الجدول (1).

الجدول (1) الشروط التحليلية لدراسة زمن السحب

Element:	Hg
Cons. Unit:	20 µg/l

Reductant:	SnCl ₂ (10% w/v)
Wavelength:	253.7 nm
Measurement Time:	5 S
Vapor Mode	Cold Vapor
Measurement Mode	Peak Height

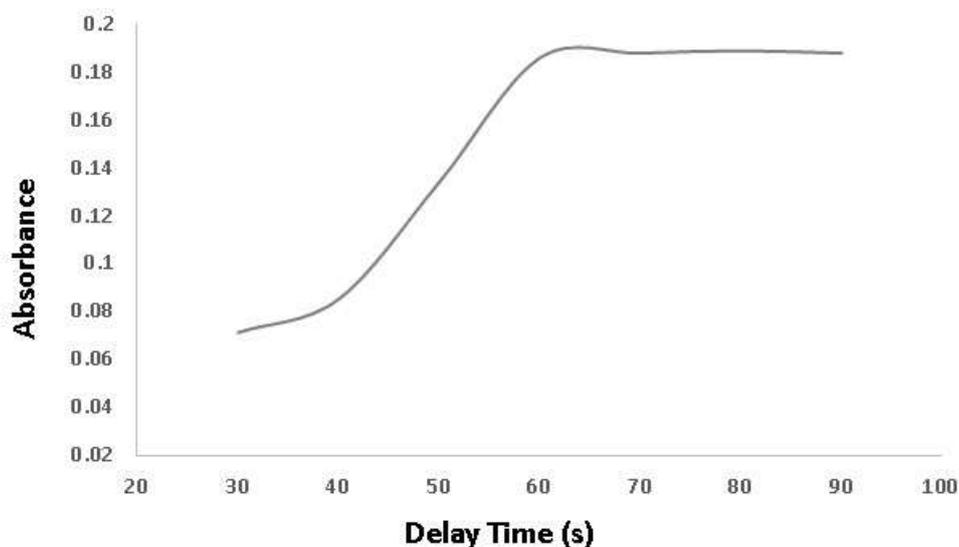
دراسة تركيز المادة المرجعة (Reductant): جرت دراسة تأثير تركيز كلوريد القصديري (SnCl₂) كمادة مرجعة ضمن المجال (1-12 % W/V) وقياس الامتصاصية الموافقة وفق الشروط التحليلية المبينة في الجدول (2).

الجدول (2) الشروط التحليلية لدراسة تركيز المادة المرجعة

Element:	Hg
Cons. Unit:	20 µg/l
Reductant:	SnCl ₂ (1-12% w/v)
Wavelength:	253.7 nm
Measurement Time:	5 S
Vapor Mode	Cold Vapor
Measurement Mode	Peak Height

النتائج والمناقشة:

زمن سحب العينات: يعد زمن سحب العينات (Read Delay Time)، أو زمن التأخير عن الوقت الذي يبدأ بسحب محاليل التفاعل (العينة + محلول الارجاع) الى حجرة التفاعل لحدوث عملية الارجاع وينتهي بوصول ذرات الزئبق المتشكلة عن عملية الارجاع الى خلية الكوارتز (قبل البدء بعملية قياس الامتصاصية). يعد زمن التأخير من العوامل المؤثرة على عملية قياس الامتصاصية وتحديد التركيز ويجب ضبطه بشكل دقيق، فعندما يكون زمن التأخير أقل من الحد المطلوب لوصول ذرات الزئبق الى خلية الكوارتز، يؤدي ذلك نقص في قيمة الامتصاصية الذرية وبالتالي يكون التركيز المعطى للزئبق أقل من التركيز الحقيقي في العينة. يؤدي زمن التأخير الطويل إلى إستهلاك إضافي غير ضروري لمحاليل التفاعل وزيادة مدة التحليل. يبين الشكل رقم (2) قيم الامتصاصية الذرية لعنصر الزئبق بدلالة زمن التأخير، حيث يلاحظ من النتائج المبينة ازدياد قيم الامتصاصية الذرية ضمن المجال الزمني (30-60S) ليبدأ بعدها المنحني بالاستقرار مع الثبات التقريبي لقيم الامتصاصية الذرية ضمن المجال الزمني (60-90 S) وبالتالي فان القيمة المثلى لزمن التأخير (60S) كافية للوصول إلى استقرار في قيم الامتصاصية الذرية للزئبق.



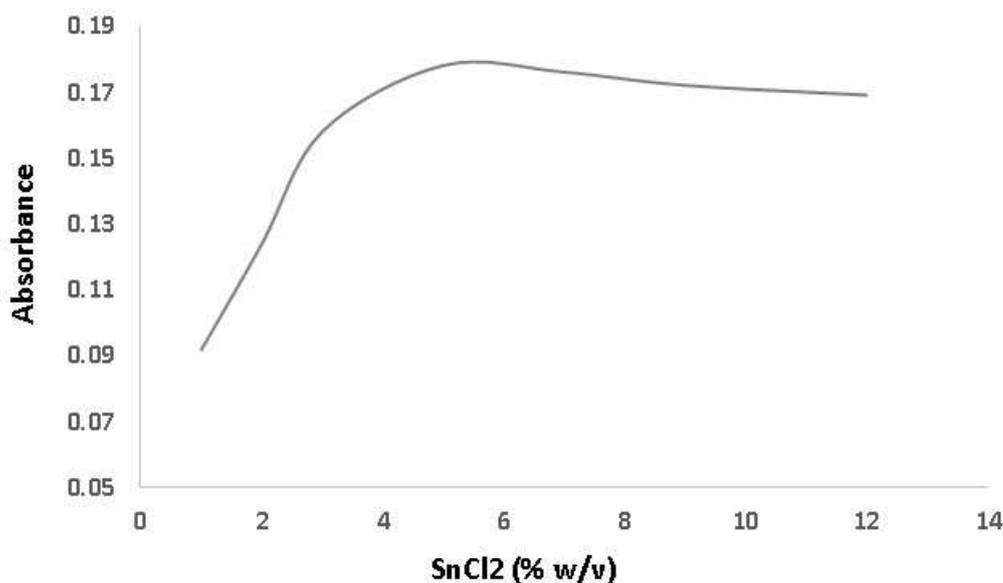
الشكل (2) قيم الامتصاصية الذرية للزئبق بدلالة زمن التأخير

تركيز المادة المرجعة (Reductant):

يعتبر كلوريد القصديري من أكثر المواد فعالية كعامل مرجع لتحديد الزئبق بتقنية البخار البارد وفق المعادلة:



يلعب تركيز المادة المرجعة دوراً مهماً في عملية ارجاع الزئبق لذلك يجب تحديد التركيز هذا بشكل أمثل، إذ يؤدي التركيز المنخفض للمادة المرجعة الى عدم كفاءة عملية الارجاع وانخفاض قيمة الامتصاصية الذرية المسجلة الناتج عن التحويل غير الكامل للزئبق الايوني الى الزئبق الذري، حيث يؤدي التركيز المرتفع للمادة المرجعة إلى زيادة سرعة التفاعل بشكل كبير مما يولد كمية كبيرة من غاز الهيدروجين الناتجة عن عملية الارجاع الأمر الذي ينتج عنه حدوث تمديد لبخار الزئبق الذري المتشكل، وبالتالي تقليل تركيزه في خلية الكوارتز ونقصان في قيمة الامتصاصية الذرية المسجلة [8]. يبين الشكل (3) قيم الامتصاصية الذرية للزئبق بدلالة تركيز المادة المرجعة (SnCl₂)، حيث يلاحظ ازدياد قيم الامتصاصية ضمن مجال التركيز (1-5 %) لتبدأ بعدها قيم الامتصاصية بالانخفاض النسبي ضمن المجال (6-12 %). يعد تركيز المادة المرجعة (5 % w/v) هو القيمة المثالية لأن زيادة التركيز فوق هذا الحد لا ينعكس زيادة في الامتصاصية الذرية للزئبق ويؤدي لإستهلاك إضافي غير ضروري للمادة المرجعة.



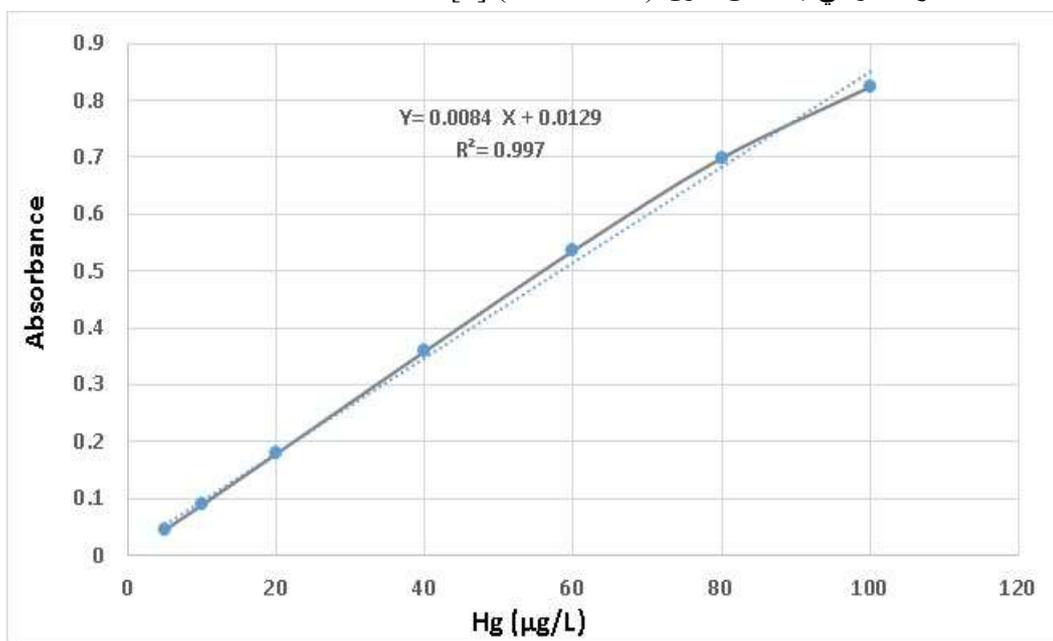
الشكل (3) قيم الامتصاصية الذرية للزئبق بدلالة تركيز المادة المرجعة

خطية منحنى المعايرة (linearity of Calibration Curve): تعد خطية منحنى المعايرة (Linearity) من الأمور الهامة في عملية القياس وتحديد تراكيز الزئبق للحصول على نتائج دقيقة. تعرف الخطية بأنها قدرة الطريقة التحليلية على توفير استجابة متناسبة مع تركيز المادة المراد تحليلها في العينة [9]. يتم التعبير عن الخطية عادةً من حيث التباين حول اتجاه خط الانحدار والذي يتم حسابه بناءً على المعادلات الرياضية. تم تطبيق الشروط المثلى السابقة لقيم زمن سحب العينات (Delay Time) وتركيز المادة المرجعة (Reductant) لإنشاء منحنى عياري لتركيز الزئبق بدلالة الامتصاصية الذرية وفق الشروط التحليلية المبينة في الجدول رقم (3).

الجدول (3) الشروط التحليلية للمحنى العياري

Element	Hg
Concentration Range	(5-100) $\mu\text{g/l}$
Reductant	SnCl_2 (5 % w/v)
Delay Time	60S
Wavelength	253.7 nm
Measurement Time	5 S
Vapor Mode	Cold Vapor
Measurement Mode	Peak Height

يبين الشكل (4) المنحني العياري للزئبق وفق الشروط التحليلية المثلى (زمن التأخير وتركيز المادة المرجعة) حيث يلاحظ ان معادلة الانحدار الخطي (Linear Regression Equation) كانت $Y = 0.0084 X + 0.0129$ بينما كانت قيمة معامل الارتباط ($R^2 = 0.997$). تعد هذه النتائج جيدة جداً بالنسبة لتحليل الزئبق بالمقارنة مع القيمة المرجعية لمعامل الارتباط والتي يجب ان تكون ($R^2 > 0.995$) [9].



الشكل (4) قيم الامتصاصية الذرية بدلالة تركيز الزئبق

حد الكشف (Limit of Detection: LOD): يعرف حد الكشف بأنه الحد الأدنى من التركيز الذي يمكن الكشف عنه باستخدام التقنية التحليلية [10]، ويعطى بالعلاقة:

$$LOD = X + (3 \times SD)$$

يحسب عملياً بقياس تركيز عينة الشاهد (Blank) عشر مرات وحساب المتوسط الحسابي (X) والانحراف المعياري (SD) لهذه التراكيز. يبين الجدول (4) قيمة حد الكشف وقد بلغت ($0.012 \mu\text{g/L}$) وفق الشروط التحليلية المثلى، وهي أقل قيمة لتركيز عنصر الزئبق يمكن الكشف عنها باستخدام تقانة البخار البارد.

الجدول (4) حد الكشف (LOD)

Sample. No	Hg (µg/L)
1	0.008
2	0.007
3	0.003
4	0.009
5	0.005
6	0.008
7	0.006
8	0.004
9	0.007
10	0.005
X	0.006
SD	0.002
LOD	0.012

الاستنتاجات والتوصيات:

1. تم تحديد زمن السحب المثالي (زمن التأخير) الذي يجب ان يكون مضبوط بشكل دقيق للوصول للقيمة العظمى للامتصاصية الذرية للزئبق، حيث بلغ هذا الزمن (60S) وهو وقت كافي لعملية الارجاع الكامل للزئبق في العينة.
2. أظهرت النتائج أن تركيز المادة المرجعة (5% w/v) مثالي بالنسبة للامتصاصية الذرية اذ لا تؤدي زيادة التركيز فوق هذا المقدار لحدوث استجابة اعلى بل تؤدي لتناقص في مقدار التركيز الحقيقي المعطى للزئبق.
3. بينت النتائج أن الامتصاصية الذرية للزئبق متناسبة بشكل ممتاز مع التركيز ضمن المجال (5 - 100 µg/l).
4. بلغت قيمة معامل ارتباط ($R^2 = 0.997$)، أما بالنسبة لحد الكشف فقد بلغت قيمته (0.012 µg/l) ضمن المجال الخطي للمنحني العياري.

References:

- [1] Barkay, T. Gu, B. *Demethylation—The other side of the mercury methylation coin: A critical review*. ACS Environmental Au, vol. 2, 2022, p: 77–97.
- [2] World Health Organization. Mercury and health-Key facts. Fact sheet. 2017.
- [3] UNEP. Global mercury assessment. Geneva. Unep chemicals branch. 2018
- [4] EPA. Superfund Basic Site Query of Active Superfund Sites. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. 2020.
- [5] Sonke, J. E; Angot, H; Zhang, Y; Poulain, A; Bjorn, E; Schartup, A. *Global change effects on biogeochemical mercury cycling*. A Journal of Environment and Society, vol., 52, 2023, P: 853-876.
- [6] Tašev, K; Karadjova, I; Boev, I; Stafilov, T. *ON CV-AAS DETERMINATION AND SPECIATION OF MERCURY IN WIN*. Journal of Agricultural, Food and Environmental Sciences, vol. 77, No. 2, 2023, P:39-48.
- [7] Gorecki, J; Burmistrz, P; Trzaskowska, M; Sołtys, B; Golas, J. *Method development and validation for total mercury determination in coke oven gas combining a trap sampling method with CV-AAS detection*, Talanta, vol. 188, 2018, P: 293–298.
- [8] Maragou, N.C; Pavlidis, G; Karasali, H; Hatjina, F. *Cold Vapor Atomic Absorption and Microwave Digestion for The Determination of Mercury in Honey. Pollen. Propolis And Bees of Greek Origin*, Global Nest Journal, vol. 18, No. 4, 2016, P: 690-696.
- [9] Almeida, A. M; Castel-Branco, M. M; Falcao, A. C. *Linear regression for calibration lines revisited: Weighting schemes for bioanalytical methods*. Journal of Chromatography. B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, vol. 774, No. 2, 2002, P:215-222.
- [10] Nazarkar, S. R; Bansude, N. S; Bhole, R. D. *A REVIEW: ANALYTICAL METHOD OF VALIDATION*. International Research Journal of Modernization in Engineering Technology and Science, vol. 6. Issue. 1. 2024, P: 1362- 1369.

