

# Determination of Trace Mercury in Surface Waters by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry

*Talebi, S.M. and Alavi, S.M.*

*Department of Chemistry, Isfahan University*

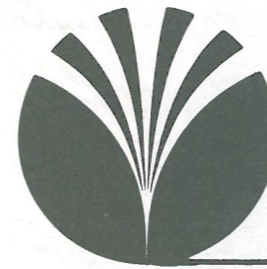
## **Abstract**

In the recent years, mercury levels in the environment have risen considerably because of human activities as industrial development and increasing of mercurials in agricultural waste. Current environmental concern over the danger of mercury pollution and its adverse effects on public health have prompted a great increase in the number of publications on the determination of mercury in literature. Among them the determination of mercury by cold vapor atomic absorption spectrometry has widely been used. With respect to the low concentration of mercury in surface and drinking waters the technique (CVAAS) still requires development.

In this work, we have used gold coated sand for pre-concentration of mercury by amalgamation. The developed technique has raised the sensitivity of CVAAS in solar as the system is able to determine mercury at ng level. Some samples from the Zayandehrood river were analysed and showed high concentration of mercury especially at the fishing spots.

## اندازه‌گیری مقادیر ناچیز جیوه در آبهای سطحی

### به روش اسپکترومتری جذب اتمی بخار سرد



مرتضی طالبی\*، مهدی علوی\*

#### چکیده

اگرچه روش اسپکترومتری جذب اتمی بخار سرد برای اندازه‌گیری جیوه روش حساس و دقیقی است با این وجود قادر نیست تا جیوه را در حد غلظتی که در آبهای سطحی و آشامیدنی وجود دارد مستقیماً اندازه‌گیری نماید. در این پروژه از طریق به کارگیری روش تغلیظ، جذب و جمع‌آوری جیوه در روی سطح طلا حساسیت روش جذب اتمی بخار سرد تا پنج برابر افزایش داده شد. روش توسعه داده شده، قابل عمل در همه آزمایشگاههای آب و فاضلاب بوده و در مقایسه با روشهای دیگر از سرعت عمل بهتری برخوردار است. علاوه بر این با اندازه‌گیری غلظت جیوه در آب رودخانه زاینده‌رود معلوم گردید که این رود جزو آبهای آلوده به جیوه طبقه‌بندی می‌گردد و آلودگی به جیوه در نقاطی که فاضلابهای صنعتی و یا پسابهای خانگی به رودخانه تخلیه می‌گردند چشمگیرتر است.

#### واژه‌های کلیدی

آلودگی آب، اندازه‌گیری جیوه در آبها، آلودگی آب با فلزات سنگین، اسپکترومتری جذب اتمی بخار سرد.

#### مقدمه

از میان فلزات سمی مختلف، جیوه به عنوان خطرناکترین آلوده‌کننده محیط زیست مطرح بوده و در سم‌شناسی محیطی بعنوان آلاینده‌ای با اولویت اول مورد توجه قرار گرفته است

\* عضو هیأت علمی گروه شیمی دانشگاه اصفهان

ناشی از آلودگیهای جیوه و اثرات سویی که این عنصر بر آبزیان و در نهایت بر سلامت انسان دارد، اندازه‌گیری و کنترل آن را در آبهای سطحی اجتناب‌ناپذیر نموده است. بهمین دلیل در سالهای اخیر مقالات متعددی در زمینه اندازه‌گیری جیوه و توسعه تکنیکهای مربوطه، انتشار یافته است [۴، ۵، ۶، ۷].

سازمان محیط زیست آمریکا USEPA [۱۱] حد مجاز جیوه در آبهای آشامیدنی را معادل ۲ppb تعیین نموده است و مقدار جیوه در آبهای سطحی نیز از این حد فراتر نمی‌رود. اندازه‌گیری مقادیر ناچیزی از جیوه در این حد، نیازمند به کارگیری روش حساس و دقیقی است. تاکنون روشهای متعددی جهت اندازه‌گیری مقادیر ناچیز جیوه گزارش گردیده است. [۸، ۹، ۱۰].

در این پژوهش، روش اسپکترومتری جذب اتمی بخار سرد که از طرف EPA نیز توصیه گردیده است [۱۱]، به‌علت کم هزینه بودن و امکان به کارگیری آن در همه آزمایشگاهها مورد توجه قرار گرفت. روش ارائه شده توسط اوت<sup>۱</sup> و هچ<sup>۲</sup> [۱۲] در جهت امکان اندازه‌گیری مقادیر ناچیز و در حد نانوگرم در لیتر توسعه داده شد.

#### مواد و معرفها

محلول کلراید قلع ۵ درصد: ۵ گرم کلراید قلع در ۹۰ میلی لیتر اسید کلریدریک یک مولار وارد کرده و همراه با حرارت حل نموده و پس از سرد شدن حجم محلول را با آب مقطر دوبار تقطیر شده به ۱۰۰ میلی لیتر می‌رسانیم [۱۱].

گاز نیتروژن: گاز نیتروژن عاری از اکسیژن مورد استفاده قرار گرفت و قبل از استفاده از ستون حاوی ذغال یدی عبور داده شد.

محلولهای استاندارد: محلولهای استاندارد جیوه در محدوده اندازه‌گیری از محلول ۱۰۰۰ppm جیوه برای اسپکترومتری اتمی تهیه گردید.

شن طلاپوش گردیده: برای تغلیظ جیوه قبل از تزریق به دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی از ذرات شن با پوشش طلا استفاده گردید. ذرات شن الک<sup>۳</sup> ۸۰-۶۰ که سطحشان از طلا اندود گردیده بود در درون لوله کوارتزی پر شده و به‌عنوان جاذب تهیه تغلیظ جیوه مورد استفاده قرار گرفت.

#### روش آزمایش

دستگاه مورد استفاده برای اندازه‌گیری جیوه در شکل ۱ نشان داده شده است.

در این دستگاه لوله جاذب حاوی ذرات شنی طلاپوش شده قبل از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی قرار داده شد تا بخارات جیوه قبل از مرحله اندازه‌گیری جذب و تغلیظ گردند. علاوه بر این در اطراف لوله جاذب، یک حلقه عبوری شیشه‌ای طوری طراحی گردید که در مدت زمانی که جیوه در درون لوله جاذب و بر روی سطح طلا تغلیظ می‌گردد جریان گاز نیتروژن از قسمت فوقانی حلقه عبور نموده و در نتیجه دستگاه اسپکترومتر در حالت و شرایط پایدار و یکنواخت قرار گیرد.

آزادسازی جیوه از سطح طلا با استفاده از جریان الکتریکی و در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. در این تحقیق از یکدستگاه اسپکترومتر جذب اتمی مدل AA-10 ساخت شرکت واریان تکترون<sup>۴</sup> مجهز به رکوردر Epson مدل Lx-800 استفاده گردید. برای اندازه‌گیری جذب از طول موج ۲۵۳/۷ نانومتر استفاده گردیده است.

#### دستور کار

یک لیتر آب مورد آزمایش بوسیله HNO<sub>3</sub> اسیدی شده و در درون ظرف واکنش<sup>۵</sup> (شکل ۱) وارد گردیده و مسیر گاز نیتروژن از طریق شیرهای A و B طوری تنظیم گردید تا گاز

- 1- Ott
- 2- Hatch
- 3- Mesh
- 4- Varian techtron
- 5- bubbler



شکل ۲- پیکهای جذبی جیوه به دست آمده به وسیله روش تغلیظ و اندازه گیری به روش جذب اتمی بخار سرد

(ORMS-1) و آزمایشات مکرر (n=5) انجام گردید و راندمان بازیابی ۹۵ درصد را نشان داد. جدول شماره ۱ مقایسه‌ای از میزان جذب اتمی برای غلظتهای ۳۰، ۴۰ و ۵۰ نانوگرم در لیتر جیوه که به روش‌های جذب اتمی بخار سرد و روش اصلاح شده به دست آمده است را نشان می‌دهد. در این مطالعه نمونه‌هایی از آب رودخانه زاینده‌رود در نقاط مختلف گرفته شد و مورد تجزیه قرار گرفت. جدول ۲ نتایج به دست آمده را نشان می‌دهد.

اثر یونهای  $Na^+$ ،  $Ca^{++}$ ،  $Fe^{++}$ ،  $Cd^{++}$  و نیز  $NO_3^-$ ،  $Cl^-$ ،  $SO_4$  در اندازه گیری جیوه به روش اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت و در هیچ یک از موارد مزاحمتی مشاهده نگردید. دقت روش اصلاح شده از طریق انجام آزمایشات مکرر (n=5) بر روی آب رودخانه‌ای استاندارد (ORMS-1) صورت پذیرفت. نتایج به دست آمده مقدار متوسط ۶/۸۵ نانوگرم در لیتر و انحراف استاندارد ۱/۹+ نانوگرم در لیتر جیوه را نشان داد. صحت روش نیز از طریق افزایش ۵ نانوگرم جیوه به یک لیتر آب رودخانه‌ای استاندارد

جدول ۱- مقایسه روش جذب اتمی بخار سرد مستقیم و روش اصلاح شده

مقدار جیوه در نمونه بر حسب نانوگرم	جذب اتمی به روش مستقیم	جذب اتمی به روش اصلاح شده
۲۰	۰/۰۲۵	۰/۱۲۵
۳۰	۰/۰۳۶	۰/۱۸۹
۴۰	۰/۰۴۶	۰/۲۴۱

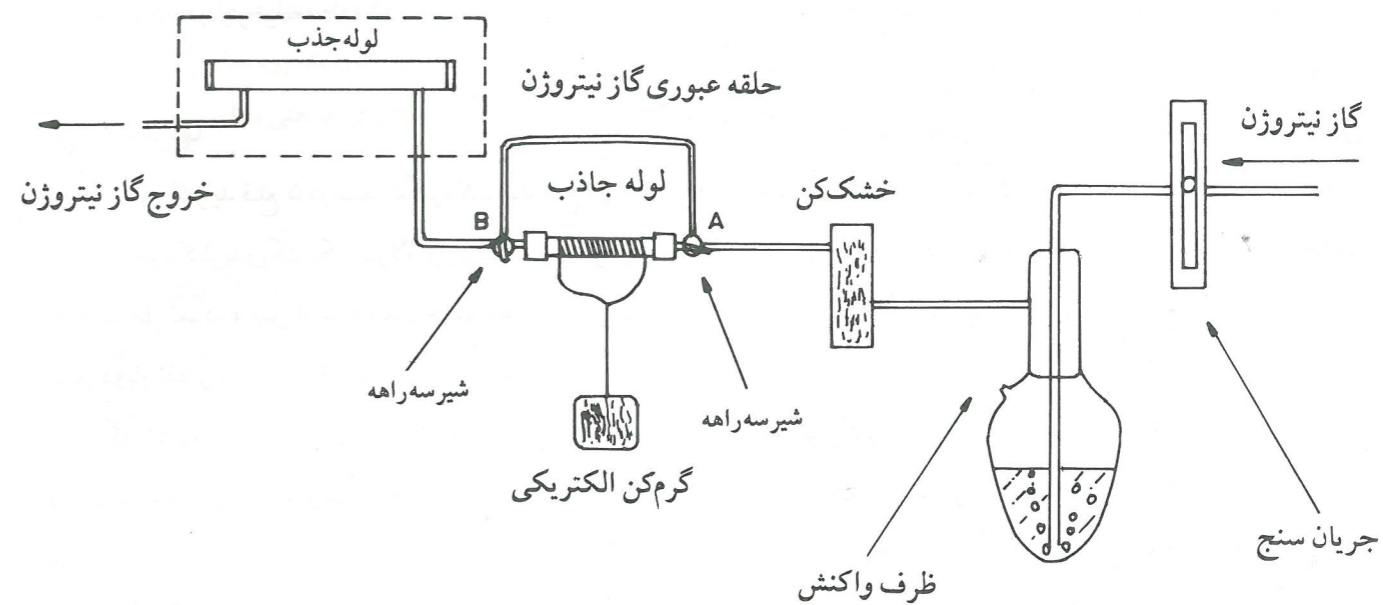
جدول ۲- غلظت جیوه در آب رودخانه زاینده‌رود در نقاط مختلف بر حسب ppb

شماره ایستگاه نمونه برداری	محل نمونه برداری	متوسط غلظت جیوه
۱	فلاورجان	۱/۳۲
۲	سی و سه پل	۲/۰۴
۳	بالا تراز تصفیه‌خانه فاضلاب	۳/۴۵
۴	زیار	۴/۷۲

## نتایج و بحث

از بین روشهای گوناگونی که برای اندازه گیری جیوه ارائه گردیده‌اند، روش جذب اتمی بخار سرد بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. اما این روش به صورتی که توسط اوت و هیچ [۱۳] گزارش گردیده است برای اندازه گیری جیوه در آبهای سطحی و آشامیدنی از حساسیت لازم برخوردار نبوده و قابل انجام نیست. روش اصلاح شده مورد بحث در این مقاله به کمک تغلیظ جیوه بر روی ماده جذب و قبل از مرحله اندازه گیری قادر است تا جیوه را در حد  $1 \mu g/L$  در آبهای مورد مطالعه اندازه گیری نماید. در این روش منحنی‌های جذبی بسیار حساس (شکل ۲) برای جیوه بدست می‌آید و امکان اندازه گیری غلظت از طریق ارتفاع و یا مساحت زیر منحنی را به راحتی فراهم می‌سازد.

1- Hollow Cathode Lamp



شکل ۱- دستگاه اندازه گیری جیوه به وسیله جذب اتمی بخار سرد و تغلیظ قبل از اندازه گیری

ضمن عبور از ظرف واکنش از درون لوله جذب عبور نماید. مقدار ۴ میلی لیتر محلول کلرور قلع ۵٪ بوسیله سرنگ در آب مورد آزمایش تزریق شد و بخارات جیوه حاصل بوسیله گاز نیتروژن به درون لوله جذب هدایت شد. سپس جریان گاز نیتروژن به قسمت فوقانی حلقه عبوری تغییر جهت داده شد (با چرخاندن شیرهای A و B). لوله کوارتزی بوسیله جریان الکتریکی و به کارگیری یک سیم نیکل - کرم تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد تا جیوه جذب شده بر روی سطح طلا آزاد گردد. جریان گاز نیتروژن مجدداً به درون لوله جذب تغییر جهت داده شد تا بخارات جیوه آزاد شده را به سلول جذبی واقع در دستگاه اسپکترومتر که دقیقاً در مسیر تابش لامپ کاتودی توخالی<sup>۱</sup> تنظیم گردیده بود هدایت نماید. تعیین غلظت جیوه در نمونه‌های مورد آزمایش و مقایسه آن با جذب محلولهای استاندارد از طریق منحنی استاندارد مشخص گردید.

- 8- Bushee, D.S.( 1988 ). " *Speciation of Mercury Using Liquid Chromatography with Detection by Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry* ", Analyst, 113, 1167.
- 9- Nakahara, T. and Wasa, T. ( 1992 ). " *Direct Nebulization of Sample Solution Containing Reductant for the Determination of Mercury by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry* ", The Chem. Soc. Japan, 65, 1165.
- 10- Emteborg, H., Baxter, D.C., and Frech, W.( 1993 ). " *Speciation of Mercury in Natural Waters by Capillary Gas Chromatography with a Microwave-induced Plasma Emission Detector Following Pre-Concentration Using a Dithiocarbamate Resin Microcolumn Installed in a Closed Flow Injection System*", Analyst, 118, 1007.
- 11- U.S.A. EPA,( 1979 ). " *Methods For Chemical Analysis of Waters and Wastes* ", EPA-600/4-79-020.
- 12- Hatch, W.R. and Ott, W.L.( 1968 ). " *Determination of Sub-microgram Quantities of Mercury by Atomic Absorption Spectrometry* " Anal Chem., 40, 2085.
- 13- Ottaway, J.H.,( 1980 ). " *The Biochemistry of Pollution* ", Edward Arnold Publishers Limited, p.21
- 14- Fillpell, M., Baldi, F., Brinckman, F.E., and Olsen, G.J.(1992 ). " *Methylmercury Determination as Volatile Methylmercury Hydride by Purge and Trap Chromatography in Line with Fourier Transform Infrared Spectroscopy* ", Environ. Sci. & Technol., 26, 1457.

افزایش غلظت جیوه تا حدود ۴/۷ میکروگرم در لیتر در منطقه زیار که یک منطقه ماهیگیری نیز محسوب می‌گردد درخور توجه است.

غلظتهای جیوه اندازه گیری شده در آب رودخانه زاینده رود لزوم کنترل و اندازه گیری مدام را طلب می‌کند و روش اصلاح شده امکان این اندازه گیری، کنترل و ردیابی را فراهم می‌سازد.

نتایج بدست آمده حاکی از آن است که در نقاطی از رودخانه که فاضلابهای صنعتی و یا پسابهای فاضلاب خانگی به درون رودخانه تخلیه می‌گردد، غلظت جیوه افزایشی تا سه برابر را نسبت به نقاط دیگر نشان می‌دهد. جیوه می‌تواند از طریق آب به درون پیکر آبزیان راه پیدا کند و تغییر فرم جیوه از معدنی به آلی (متیل مرکوری) که گونه‌ای سمی تر و خطرناک است در آبها صورت می‌پذیرد [ ۱۳ و ۱۴ ].

#### REFERENCES

- 1- Lansens, P., Leermakers, M. and Baeyens, W.,( 1991 ). " *Determination of Methylmercury in fish by Headspace Gas Chromatography with Microwave Induced Plasma Detection* ". Water, Air, and Soil Poll., 56,103.
- 2- Dumarey, R., Heindryckx, R., Dams, R., and Hoste, J.,( 1979 ). " *Determination of Volatile Mercury Compounds in Air With the Cloeman Mercury Analyzer System* ". Anal. Chem. Acta, 107, 159.
- 3- Meili, M., Iverfeldt, A., and Hakanson, L.( 1991 ). " *Mercury in the Surface Waters of Swedish Forest Lakes, Concentrations, Speciation and Controlling Factors* ", Water, Air and Soil Poll., 56, 439.
- 4- Sneddon, J.,( 1991 ). " *Direct and Near-real-time Determination of Lead, Magnesium, and Mercury in Laboratory Air by Electrostatic Precipitation Atomic Absorption Spectrometry*", Anal. Chem. Acta, 245,203.
- 5- Sarawati, R., Beck, C.M., and Epsteim, M.S.,( 1993 ). " *Determination of Mercury in Zinc Ore Concentrate Reference Materials Using Flow Injection and Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry* ". Talanta, 40, 1477.
- 6- Hanna, C.P. ,and Tysons, J.F.( 1993 ). " *Determination of Total Mercury in Waters and Urine by Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry Procedures Involving on - and -off Line Oxidation of Organomercury Species* ", Anal. Chem., 65,653.
- 7- Holak, W.( 1982 ) " *Detemination of Ethylmercury in Fish by High Performance Liquid Chromatography* ", Analyst, 107, 1457.