

## Developing an Analytical Method for Mercury Speciation in Natural Waters

Dr. Abd Al-Aziz Asaad\*

Dr. Giaath Abbass\*\*

Osama Abdo\*\*\*

(Received 10 / 6 / 2024. Accepted 29 / 7 / 2024)

### □ ABSTRACT □

In this research, an analytical method was developed to extract total, organic and inorganic mercury from natural waters by Solid- Phase Extraction using modified and activated silica gel as solid phases, and the concentrations of each were determined using cold vapor technique (Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry: CV-AAS). The silica gel was modified using ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC), while the silica gel was activated using chloroform. The extraction process was studied within the range (pH: 2-10), while the recovery process for total, organic and inorganic mercury from the surface of silica gel was studied within the concentration range (1-7) M for nitric acid. As for method validation, this was done by comparing the results obtained with the results of reference methods. The results showed that the percentage of extraction of inorganic mercury using activated silica gel reached (97.3) % at (pH = 4), while the percentage of extraction of organic mercury using modified silica gel reached (99.3) % at (pH = 3), As for total mercury, its extraction rate is (99.6) % at (pH=3). Regarding recovery, the highest percentage was at the concentration of nitric acid (6) M for total, organic and inorganic mercury, with pre-concentration factor (100). The capacity of activated silica gel and modified silica gel are (628.44) µg/g, (1022.04) µg/g respectively. Finally, the method detection limit of the new method was (0.12) ng/l.

**Keywords:** mercury section - Solid- Phase Extraction – silica gel - cold vapor technique.

**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. osamaabdo@gmail.com

## تطوير طريقة تحليلية لدراسة التوزع الشكلي للزئبق في المياه الطبيعية

د. عبد العزيز اسعد\*

د. غياث عباس\*\*

اسامه عبدو\*\*\*

(تاريخ الإيداع 10 / 6 / 2024. قُبل للنشر في 29 / 7 / 2024)

### □ ملخص □

تم في هذا البحث تطوير طريقة تحليلية لاستخلاص الزئبق الكلي، العضوي واللاعضوي من المياه الطبيعية بالاستخلاص صلب-سائل (Solid phase Extraction) باستخدام السيليكا جل المعدلة والمنشطة كأطوار صلبة، وتحديد تراكيز كل منهما باستخدام تقانة البخار البارد (Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry: CV-AAS). تم تعديل السيليكا جل باستخدام امونيوم بيروليدين ثنائي ثيو كريمة (ammonium pyrrolidine dithiocarbamate: APDC) أما تنشيط السيليكا جل فقد تم باستخدام الكلوروفورم. درست عملية الاستخلاص ضمن مجال (pH: 2-10)، أما بالنسبة لعملية الاستعادة (Recovery) بالنسبة للزئبق الكلي، العضوي واللاعضوي من سطح السيليكا جل فقد درست ضمن مجال التركيز (1-7) M لحمض الأزوت. بالنسبة للتحقق من صحة الطريقة (Method Validation) فتم ذلك بمقارنة النتائج المتحصل عليها مع نتائج الطرق المرجعية (Reference Method). بينت النتائج ان نسبة استخلاص الزئبق اللاعضوي باستخدام السيليكا جل المنشطة بلغت % (97.3) عند (pH = 4)، بينما بلغت نسبة استخلاص الزئبق العضوي باستخدام السيليكا جل المعدلة % (99.3) عند (pH=3)، أما بالنسبة للزئبق الكلي فقد بلغت نسبة استخلاصه % (99.6) عند قيمة (pH=3). وفيما يتعلق بالاستعادة فكانت اعلى نسبة عند تركيز حمض الأزوت (6 M) بالنسبة للزئبق الكلي، العضوي واللاعضوي، مع قيمة معامل تركيز (100). سجلت السعة الامصاصية للسيليكا جل المنشطة والمعدلة القيم (628.44)  $\mu\text{g/g}$ ، (1022.04)  $\mu\text{g/g}$  على التوالي، وفيما يتعلق بدقة الطريقة الجديدة بينت النتائج أن نسبة انحراف تراكيز الزئبق كانت اقل من % (5) مقارنة مع الطريقة المرجعية. وأخيراً وبالنسبة لحد كشف الطريقة الجديدة فقد بلغت قيمته (0.12) ng/l.

الكلمات المفتاحية: التوزع الشكلي للزئبق - السيليكا جل - الاستخلاص سائل-صلب - تقانة البخار البارد.



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 - سورية.

\*\*\* طالب دكتوراه - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. osamaabdo@gmail.com

**مقدمة:**

يوجد الزئبق طبيعياً في القشرة الأرضية وينطلق للبيئة المحيطة من خلال عمليات عدة تشمل استخراج الذهب وحرق الوقود الاحفوري ونتاج المواد الكيميائية بالإضافة للنشاط البركاني. يعد الزئبق من أخطر العناصر المعدنية الثقيلة على الكائنات الحية وقد صنف ضمن المواد العشرة الأكثر خطورة حول العالم بحسب منظمة الصحة العالمية (WHO) ووكالة المواد السامة وتسجيل الامراض (ATSDR). لذلك فان التطوير المستمر لطرائق فصل وتحديد تراكيز الزئبق في العينات البيئية يعد من الأمور الهامة لمراقبة التلوث بهذا العنصر والحد من تأثيراته السامة [5-1]. ان دراسة فعالية العناصر المعدنية وتأثيراتها السمية بشكل عام يعتمد بشكل كبير على التوزع الشكلي لها [6,7]. بحسب الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) فان تعريف التوزع الشكلي (Speciation Analysis) هو الأنشطة التحليلية لتحديد و/أو قياس كميات واحد أو أكثر من الأنواع الكيميائية الفردية للعنصر في العينة [8]. لذلك تعد دراسة التوزع الشكلي للزئبق من الأمور الهامة التي تساعد في تقدير التوافر الحيوي لمركباته وتأثيراتها السمية. ان دراسة التوزع الشكلي بالنسبة للزئبق تعد من التحديات الصعبة نظراً لوجوده بتركيز منخفضة جداً في بعض العينات المائية غير الملوثة. تستخدم لدراسة التوزع الشكلي للزئبق العديد من طرائق الفصل التحليلية والتي تقسم بشكل عام الى طرائق فصل كروماتوغرافية وطرائق فصل غير كروماتوغرافية، من الطرائق الكروماتوغرافية تعد تقانات الفصل (GC) و (HPLC) المدمجة مع تقانات الكشف العنصري مثل (ICP-MS) و (CV-AAS) من أكثر الطرائق شيوعاً وانتشاراً ولكنها تتطلب العديد من التجهيزات المعقدة بالإضافة لعدم توفرها احياناً في العديد من المخابر [9,10]. من جهة أخرى تعتبر تقنية الاستخلاص سائل-صلب (solid-phase extraction) من أكثر الطرائق غير الكروماتوغرافية انتشاراً وتستخدم لاستخلاص العديد أنواع الملوثات من المحاليل المائية بسبب عديد المزايا التي تتمتع بها، مثل التشغيل السهل، والانتقائية العالية، التكلفة الرخيصة، والحد الأدنى من الوقت، والقدرة على الدمج مع تقانات الكشف الحديثة المختلفة. يعتمد مبدأ الاستخلاص سائل-صلب على استخلاص العنصر او المركب من المحلول المائي وادمصاصه على طور صلب، بعدها يتم استعادة المركبات من على الطور الصلب عن طريق محل مناسب، يتم التحكم بطريقة فصل المركبات عن طريق الاختيار المناسب للطور الصلب والمحل، بعدها يتم تحديد تركيز تلك المركبات باستخدام تقانة كشف مناسبة مثل البلازما المقرونة حثياً (ICP-MS) أو الامتصاص الذري (AAS) [11-13]. في الوقت الحاضر، تعد السيليكا جل مادة دامصة مستخدمة على نطاق واسع كطور صلب في تقنية الاستخلاص سائل-صلب ولها استخدامات متعددة في عمليات الفصل بسبب المزايا التي تتمتع بها كفعاليتها العالية وقدرتها العالية على الادمصاص، وسهولة التحضير، وأقطار المسام المتنوعة والمساحات السطحية الكبيرة، بالإضافة لإمكانية التنشيط والتعديل لمجموعاتها الوظيفية السطحية [14,15].

تأتي أهمية هذا البحث من خلال تطوير طريقة لفصل واستخلاص مركبات الزئبق العضوية واللاعضوية من الأوساط المائية بتقنية الاستخلاص سائل-صلب باستخدام نوعين من السيليكا جل (المنشطة والمعدلة كيميائياً)، ثم حساب تراكيزها بطريقة الامتصاص الذري بتقانة البخار البارد.

## أهمية البحث وأهدافه:

- 1- استخلاص وفصل مركبات الزئبق العضوية واللاعضوية من المياه الطبيعية بتقنية الاستخلاص سائل-صلب وتحديد تراكيزها بتقانة الامتصاص الذري.
- 2- دراسة اهم العوامل المؤثرة في عمليتي الفصل والاستخلاص (السعة الادمصاصية، pH الوسط، الاستعادة).

## طرائق البحث ومواده:

### الأجهزة والمواد المستخدمة في البحث:

الأجهزة والأدوات المستخدمة في البحث: جهاز الامتصاص الذري (Varian 220) مزود بوحدة تقانة البخار البارد (VGA 77)، فرن تجفيف (Blue-M -OV 18 SC)، سخان كهربائي (Arec)، جهاز تقطير مرتد، مبخر دوار (Buchi-R 215)، أعمدة فصل (6.4 cm × 0.8 mm ID)، أدوات مخبرية مختلفة. المواد الكيميائية المستخدمة في البحث: كلوريد القصديري، حمض كلور الماء المركز، حمض الآزوت المركز، كلوروفورم، سيليكيا جل (70-230 mesh)، امونيوم بيروليدين ثنائي ثيو كبريتات، محلول عياري للزئبق (1000) mg/l، هيدروكسيد الامونيوم، بيروكسيد الهيدروجين. جميع المواد الكيميائية المستخدمة ذات نقاوة تحليلية عالية.

### الإجراءات التجريبية:

#### تحضير السيليكيا جل المنشطة:

- 1- تم اخذ 10 g من السيليكيا جل وتجفيفها عند الدرجة C° (105) لمدة h (24) للتخلص من الرطوبة.
- 2- وضعت بعد ذلك السيليكيا جل في جهاز التقطير المرتد وأضيف لها 200 ml من الكلوروفورم وتمت عملية التقطير المرتد لمدة h (8).
- 3- بعد ذلك تم تركيب العينة على جهاز المبخر الدوار لتبخير الكلوروفورم.
- 4- جففت السيليكيا جل المنشطة الناتجة عند الدرجة C° (70) لمدة h (4) للتخلص من بقايا الكلوروفورم.

#### تحضير السيليكيا جل المعدلة:

- 1- تم وضع 200 ml من الكلوروفورم في جهاز التقطير المرتد وأضيف لها 2 g من امونيوم بيروليدين ثنائي ثيو كبريتات و 10 g من السيليكيا المنشطة.
- 2- تمت بعد ذلك عملية التقطير المرتد لمدة h (12).
- 3- بعد ذلك تم تركيب العينة على جهاز المبخر الدوار لتبخير الكلوروفورم.
- 4- غُسلت بعدها السيليكيا جل المعدلة الناتجة باستخدام 10 ml من الكلوروفورم والايثانول على التوالي.
- 5- جففت بعد ذلك السيليكيا المعدلة عند الدرجة C° (70) لمدة h (4).

#### فصل واستخلاص الزئبق اللاعضوي باستخدام السيليكيا جل المنشطة:

لدراسة تأثير قيم pH على استخلاص الزئبق اللاعضوي باستخدام السيليكيا جل المنشطة، حضرت سلسلة من عينات المياه الطبيعية (النهرية) ضمن مجال (pH: 2-10) بحجم عينة 500 ml ومررت على أعمدة فصل تحوي (0.2) g سيليكيا جل منشطة لاستخلاص الزئبق اللاعضوي عند سرعة تمرير 10 ml/min بعد ذلك أخذت القطفات الناتجة عن الاستخلاص وحدد فيها تركيز الزئبق اللاعضوي باستخدام كلوريد القصديري كمادة مرجعة وحسبت نسبة الاستخلاص وحددت القيمة المثلى ل pH.

**فصل واستخلاص الزئبق العضوي باستخدام السيليكا جل المعدلة:**

لدراسة تأثير قيم pH على استخلاص الزئبق العضوي باستخدام السيليكا جل المعدلة، حضرت سلسلة من عينات المياه الطبيعية (النهرية) (المستخلص منها الزئبق اللاعضوي)، ضمن مجال (pH: 2-10) وجرى تمريرها على أعمدة فصل تحوي 0.2 g سيليكا جل معدلة لاستخلاص الزئبق العضوي عند سرعة تمرير 10 ml/min بعد ذلك أخذت الرشاحات الناتجة عن الاستخلاص وجرى اكسدتها بشكل كامل باستخدام المؤكسدات القوية (HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) من اجل تحويل الزئبق العضوي الى الزئبق اللاعضوي، بعدها حدد فيها تركيز الزئبق باستخدام كلوريد القصديري كمادة مرجعة، وحسبت نسبة الاستخلاص.

**فصل واستخلاص الزئبق الكلي باستخدام السيليكا جل المعدلة:**

لدراسة تأثير قيم pH على استخلاص الزئبق الكلي باستخدام السيليكا جل المعدلة، حضرت سلسلة من عينات المياه الطبيعية (النهرية) ضمن مجال (pH: 2-10) بحجم عينة 500 ml وجرى تمريرها على أعمدة فصل تحوي 0.2 g سيليكا جل معدلة لاستخلاص الزئبق الكلي عند سرعة تمرير 10 ml/min بعد ذلك أخذت القطافات الناتجة عن الاستخلاص وجرى اكسدتها بشكل كامل باستخدام المؤكسدات القوية (HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) من اجل تحويل الزئبق العضوي الى الزئبق اللاعضوي، بعدها حدد فيها تركيز الزئبق باستخدام كلوريد القصديري كمادة مرجعة، وحسبت نسبة الاستخلاص.

**الاستعادة (Recovery):**

تمت دراسة عملية استعادة الزئبق العضوي واللاعضوي والكلي من أعمدة الفصل الحاوية على السيليكا جل المعدلة والمنشطة على التوالي باستخدام عدة محاليل لحمض الآزوت ضمن مجال تركيز (1-7) M وحجم 5 ml لكل منها، وبعد ذلك أخذت القطافات الناتجة وقيس فيها تركيز الزئبق العضوي واللاعضوي والكلي كما ذكر سابقاً وحددت نسبة الاستعادة بالإضافة لمعامل التركيز (pre-concentration factor) الذي يحسب من العلاقة:

$$Pre-concentration\ factor = Volume\ of\ sample / Volume\ of\ eluent$$

**التحقق من صحة الطريقة الجديدة: (Method Validation)**

من أجل اختبار صحة وفعالية الطريقة المعتمدة في هذا البحث تمت عملية المقارنة بين نتائجها مع نتائج الطريقة المرجعية التي تم تطبيقها على نفس العينات والتي تتلخص كما يلي: تعتمد الطريقة المرجعية على قياس تركيز الزئبق اللاعضوي في العينات المائية (مياه نهريّة) بالتحديد المباشر باستخدام كلوريد القصديري كمادة مرجعة، حيث يعتبر كلوريد القصديري مرجع نوعي للزئبق اللاعضوي بينما لا يستطيع ارجاع الزئبق العضوي، بعد ذلك تم تحديد تركيز الزئبق الكلي في عينات المياه الطبيعية المدروسة السابقة وذلك من خلال اجراء عملية الاكسدة الكاملة لجميع اشكال الزئبق وتحويلها الى زئبق لاعضوي باستخدام المؤكسدات القوية (HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) بعدها تم قياس تركيز الزئبق اللاعضوي الناتج عن عملية الأكسدة بالإضافة للزئبق اللاعضوي الموجود مسبقاً باستخدام تقنية البخار البارد بوجود كلوريد القصديري كمادة مرجعة كما ذكرنا سابقاً، وبعدها تم حساب تركيز الزئبق العضوي في العينات المدروسة من خلال الفرق بين تركيز الزئبق الكلي والزئبق اللاعضوي فيها [16].

**السعة الادمصاصية (Capacity):**

$$Q = \frac{(C_o - C_i)V}{M}$$

تعطى السعة الادمصاصية بالعلاقة:

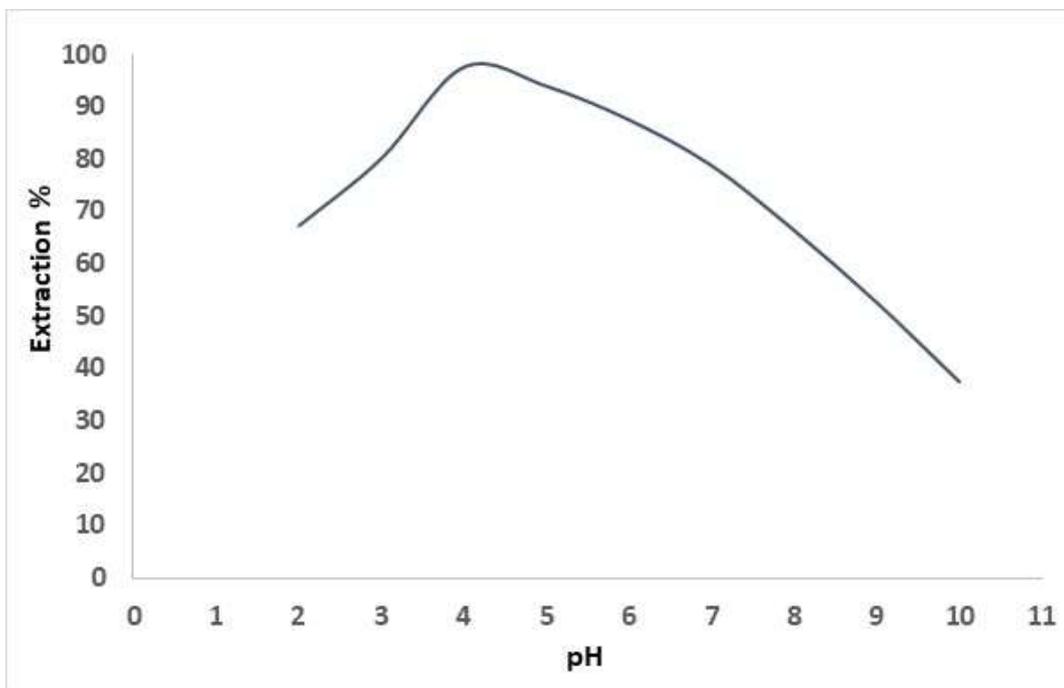
حيث  $C_0, C_i$  هي التركيز الابتدائي وتركيز التوازن على التوالي ( $\mu\text{g/l}$ )،  $V$  هو حجم المحلول (L)،  $M$  هي كتلة المادة الدامصة (السيليكا جل) (g)، [17].

لدراسة السعة الامصاصية لكل من السيليكا جل المنشطة والمعدلة، اخذت كمية قدرها g (0.1) من كلا النوعين ووضعت في عمودي فصل، وحضر محلولين للزئبق بتركيز  $1200 \mu\text{g/l}$  وحجم محلول L (0.1) لكل منهما، بعدها تم ضبط pH المحاليل عند القيمة المثلى للاستخلاص الخاص بكل نوع من السيليكا، ومررت المحاليل على أعمدة الفصل وحسبت تراكيز الزئبق في القطفات الناتجة.

## النتائج والمناقشة:

### 1- تأثير قيم pH على ادمصاص الزئبق اللاعضوي باستخدام السيليكا المنشطة:

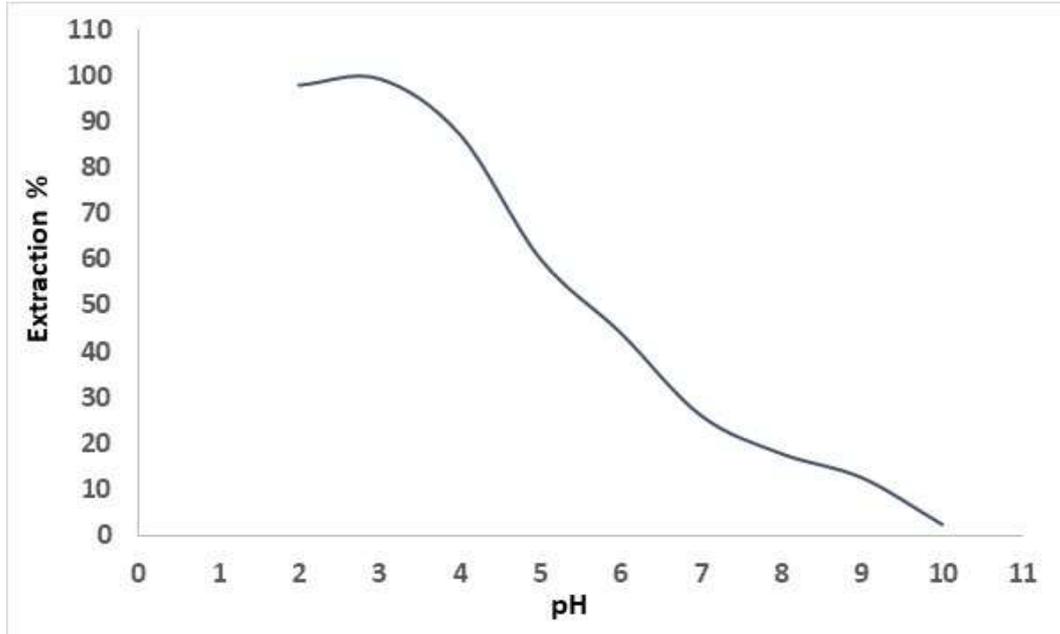
يبين الشكل رقم (1) نسبة استخلاص الزئبق اللاعضوي تبعاً لقيم pH في المياه الطبيعية باستخدام السيليكا جل المنشطة حيث يلاحظ الارتفاع التدريجي لنسبة الاستخلاص بدءاً من القيمة (pH=2) لتصل لحدها الأعظمي (97.7) % عند القيمة (pH=4)، ثم تبدأ بعدها نسبة الاستخلاص بالتناقص التدريجي حتى القيمة (pH=10). يعزى سبب تدني نسبة الاستخلاص عند قيم pH المنخفضة الى وجود تنافس بين شوارد  $\text{Hg}^{2+}$  وشوارد  $\text{H}^+$  على مراكز الامصاص المتوضعة على سطح السيليكا جل المنشطة، أما عند قيم pH المرتفعة ومع زيادة تركيز شوارد  $\text{OH}^-$  يتحول  $\text{Hg}^{2+}$  الى الشكل  $\text{Hg}(\text{OH})^+$  و  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  مما ينتج عنه تناقص في انحلاليته وتراجع قدرته للادمصاص على المراكز الفعالة المنتشرة على سطح السيليكا جل المنشطة [18].



الشكل (1): نسبة استخلاص الزئبق اللاعضوي باستخدام السيليكا جل المنشطة تبعاً لقيم pH

## 2- تأثير قيم pH على ادمصاص الزئبق العضوي باستخدام السيليكا المعدلة:

يبين الشكل رقم (2) نسبة استخلاص الزئبق العضوي تبعاً لقيم pH في المياه الطبيعية باستخدام السيليكا جل المعدلة، حيث يلاحظ أن نسبة استخلاص الزئبق العضوي ضمن قيم (pH=2-3) باستخدام السيليكا جل المعدلة كانت اعلى مقارنة مع نسب استخلاص الزئبق اللاعضوي باستخدام السيليكا جل المنشطة ويعود السبب الرئيسي في ذلك الى زيادة عدد مراكز الادمصاص الفعالة على سطح السيليكا جل المعدلة نتيجة ادخال مجموعات وظيفية جديدة ذات الفة عالية تجاه الزئبق [19]، وهذا الأمر يحد بشكل كبير من منافسة شوارد  $H^+$  على هذه المراكز، حيث بلغت اعلى نسبة استخلاص للزئبق العضوي % (99.3) عند القيمة (pH=3)، ويلاحظ من الشكل (2) ايضاً انخفاض كبير في نسبة استخلاص الزئبق العضوي عند قيم pH العالية بسبب زيادة تركيز شوارد  $OH^-$  وتحول ميثيل الزئبق  $CH_3Hg^+$  ذو الشحنة الاحادية الموجبة (+1) الى الشكل  $CH_3HgOH$  المتعادل، وهذا الامر يحد وبشكل كبير من قدرته الادمصاصية حيث ان عملية ادمصاص الشوارد على السطوح الحاوية على زمر فعالة تعتمد بشكل عام على مبدأ الانجذاب الكهربائي الساكن (Electrostatic Attraction) بين السطح المشحون سلباً والشوارد الموجبة [20].

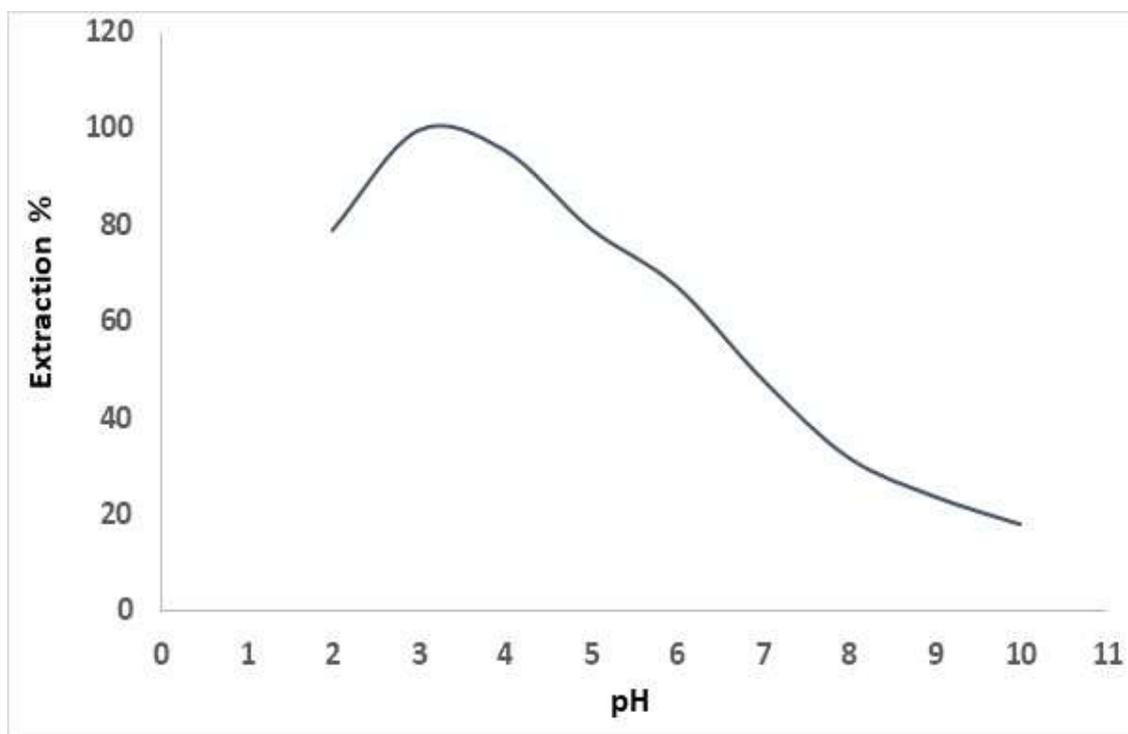


الشكل (2): نسبة استخلاص الزئبق العضوي باستخدام السيليكا جل المعدلة تبعاً لقيم pH

## 3- تأثير قيم pH على ادمصاص الزئبق الكلي باستخدام السيليكا المعدلة:

يبين الشكل رقم (3) نسبة استخلاص الزئبق الكلي تبعاً لقيم pH في المياه الطبيعية باستخدام السيليكا جل المعدلة، حيث سجلت نسبة استخلاص الزئبق الكلي الحد الأعلى لها % (99.6) عند القيمة (pH=3)، وهي تعتبر نسبة جيدة جداً مما يدل على الالفة العالية للزمر الفعالة على سطح السيليكا جل المعدلة تجاه كل من شكلي الزئبق العضوي واللاعضوي على حد سواء. ومن ناحية أخرى تشير نسبة الاستخلاص العالية للزئبق الكلي على سطح السيليكا جل المعدلة الى أن تأثير قالب العينة (Sample Matrix) على عملية الاستخلاص يكاد يكون شبه معدوم ومهمل عند قيمة (pH=3)، ويعود السبب في ذلك الى انه عند قيم pH المنخفضة فإن اغلب الشوارد الرئيسية المكونة للمياه

النهرية تميل للتواجد بالشكل المنحل [21]، وهذا الامر يقلل بشكل كبير من قدرتها للادمصاص والارتباط مع المراكز الفعالة على سطح السيليكا جل المعدلة.



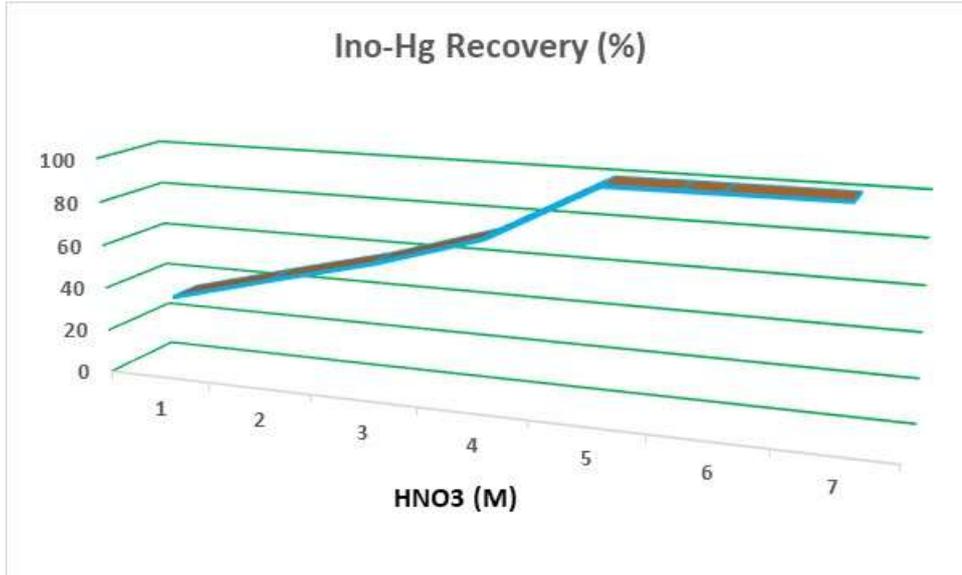
الشكل (3): نسبة استخلاص الزئبق الكلي باستخدام السيليكا جل المعدلة تبعاً لقيم pH

#### 4- الاستعادة (Recovery):

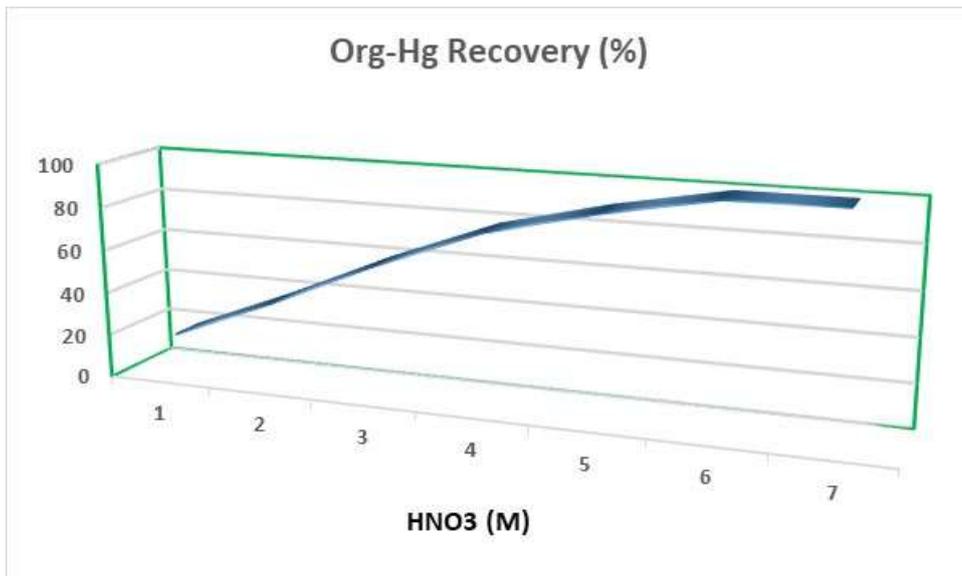
تبين الاشكال (4,5 و 6) النسبة المئوية لاستعادة الزئبق اللاعضوي، العضوي والكلي من أعمدة الفصل الحاوية السيليكا جل المنشطة والمعدلة على التوالي. حيث بينت النتائج ان نسبة الاستعادة للزئبق اللاعضوي كانت (>99.5) % عند تركيز الحمض M (>5)، أما بالنسبة للزئبق العضوي فقد بلغت نسبة الاستعادة % (>99.5) عند تركيز الحمض (M=6-7) وفيما يتعلق بالزئبق الكلي كانت اعلى نسبة استعادة % (>99.7) عند تركيز الحمض (6-7 M)، وبالتالي فان تركيز حمض الأزوت M (6) يعتبر مناسباً لاستعادة الأشكال الثلاث للزئبق العضوي، اللاعضوي والكلي. أما بالنسبة لمعامل التركيز فقد بلغت قيمته (100).

#### 5- حد كشف الطريقة (Method Detection Limit):

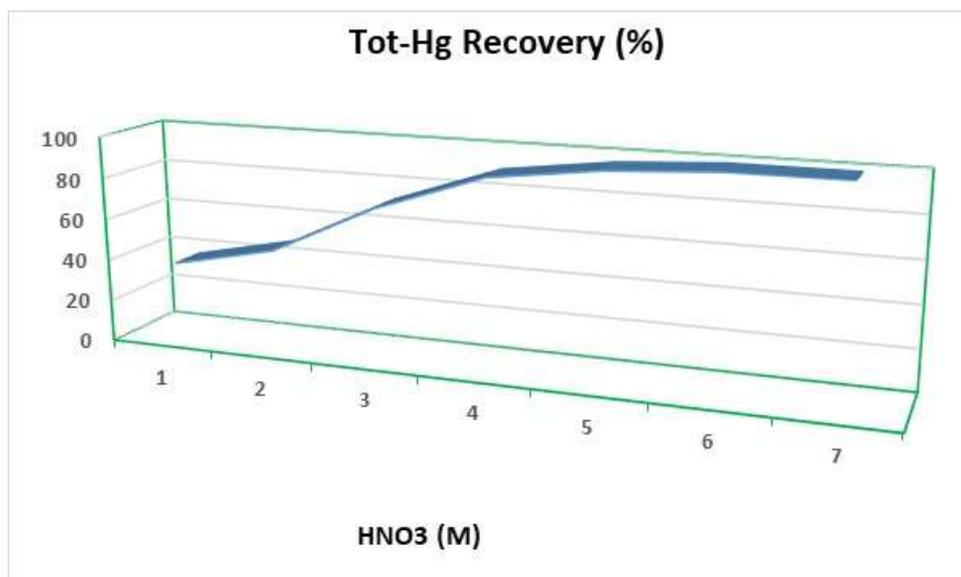
يعرف حد الكشف بأنه الحد الأدنى من التركيز الذي يمكن الكشف عنه باستخدام طريقة أو تقانة تحليلية، وبما أن حد الكشف (Instrument Detection Limit) بالنسبة لتقانة البخار البارد (CV-AAS) المستخدمة لتحديد تراكيز الزئبق هو  $0.012 \mu\text{g/l}$  (ويعتبار قيمة معامل التركيز هي (100)، فيصبح حد كشف الطريقة الجديدة المستخدمة في هذا البحث (Method Detection Limit) هو  $0.12 \text{ ng/l}$ ).



الشكل (4): النسبة المئوية لاستعادة الزئبق اللاعضوي تبعاً لتركيز حمض الآزوت



الشكل (5): النسبة المئوية لاستعادة الزئبق العضوي تبعاً لتركيز حمض الآزوت



الشكل (6): النسبة المئوية لاستعادة الزئبق الكلي تبعاً لتركيز حمض الآزوت

#### 4- صحة وفعالية الطريقة الجديدة (Method Validation):

يبين الجدول رقم (1) تركيز الزئبق الكلي والعضوي واللاعضوي في عينة المياه الطبيعية وفق الطريقة المرجعية التي تم فيها حساب تركيز الزئبق العضوي من الفرق بين التركيز الكلي للزئبق وتركيزه بالشكل اللاعضوي، ووفق الطريقة الجديدة المتبعة في هذا البحث حيث بلغت نسبة الانحراف عن الطريقة المرجعية % (4.17) بالنسبة للزئبق الكلي، % (3.87) للزئبق اللاعضوي أما بالنسبة للزئبق العضوي فبلغت نسبة الانحراف % (1.66). أي ان نسب الانحراف بالنسبة للأشكال الثلاثة للزئبق لم تتجاوز % (5) وبالتالي تعتبر الطريقة الجديدة المتبعة في هذا البحث ذات صحة وفعالية جيدة جداً.

الجدول (1) تركيز الزئبق الكلي والعضوي واللاعضوي في عينة مياه نهريّة وفق الطريقة المرجعية وطريقة البحث

River Water	Concentration of Tot-Hg	Concentration of Ino-Hg	Concentration of Org-Hg
Reference Method	2.593 ppb	2.171 ppb	0.422 ppb
Our Method	2.485 ppb	2.089 ppb	0.415 ppb
Deviation	4.17 %	3.78 %	1.66 %

#### 5- السعة الامصاصية (Capacity):

يبين الجدول رقم (2) نتائج السعة الامصاصية لكل من السيليكا جل المنشطة (Activated) والمعدلة (Modified)، حيث بلغت السعة الامصاصية للسيليكا جل المنشطة  $\mu\text{g/g}$  (Q= 628.44)، أما بالنسبة للسيليكا جل المعدلة فقد سجلت السعة الامصاصية لها القيمة  $\mu\text{g/g}$  (Q= 1022.04). ان زيادة السعة الامصاصية للسيليكا جل المعدلة مقارنة مع السيليكا جل المنشطة عائد بشكل أساسي الى وجود عنصر الكبريت ضمن بنية الامونيوم بيروليدين ثنائي

ثيو كرمات والذي يملك الفة كبيرة تجاه عنصر الزئبق وبالتالي يساهم هذا الامر بزيادة السعة الادمصاصية للسيليكا جل المعدلة بشكل كبير .

الجدول (2) السعة الادمصاصية للسيليكا جل المنشطة والمعدلة

Co (µg/l)		Ci (µg/l)		V (L)		M (g)		Q (µg/g)	
Act	Mod	Act	Mod	Act	Mod	Act	Mod	Act	Mod
1200	1200	571.56	177.96	0.1	0.1	0.1	0.1	628.44	1022.04

### الاستنتاجات والتوصيات:

- 1- بلغت نسبة استخلاص الزئبق اللاعضوي باستخدام السيليكا جل المنشطة % (97.7) عند (pH=4).
- 2- بلغت نسبة استخلاص الزئبق العضوي باستخدام السيليكا جل المعدلة % (99.3) عند (pH=3).
- 3- بلغت نسبة استخلاص الزئبق الكلي باستخدام السيليكا جل المعدلة % (99.6) عند (pH=3).
- 4- بلغت السعة الادمصاصية للسيليكا جل المنشطة µg/g (628.44).
- 5- بلغت السعة الادمصاصية للسيليكا جل المعدلة µg/g (1022.04).
- 6- بلغت قيمة حد الكشف للطريقة الجديدة مرتبة (0.12) ng/l.
- 7- يعد تركيز حمض الأزوت (6)M مناسباً لاستعادة الزئبق الكلي، العضوي واللاعضوي من على سطح السيليكا جل المنشطة والمعدلة.
- 8- أعطت الطريقة الجديدة نتائج جيدة جيداً مقارنة مع الطريقة المرجعية بقيمة انحراف اقل من % (5).

### References:

- [1] Preechaburana, P; Sangnuy, S; Amloy, S. *Paper-based colorimetric sensor for mercury ion detection using smartphone digital imaging*. Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol. 33, No. 2, 2023, pp. 81-87.
- [2] Liu, H; Zhou, X; Shen, J; Xing, D. *Sensitive detection of Hg<sup>2+</sup> with switchable electrochemiluminescence luminophore and disposable bipolar electrode*. ChemElectroChem, vol. 4, 2017, pp. 1681-1685.
- [3] Kruzikova, K, N; Siroka, Z; Kral, T; Hliwa, P; Gomulka, P; Spodniewska, A; Svobodova, Z. *Mercury distribution in the great cormorant (Phalacrocorax carbo) from the Krogulna ponds and Nysa Kłodzka River (Poland)*. Veterinarni Medicina, V, 68, No, 04, 2023, p: 164–174.
- [4] Marnane I. EEA report: Mercury in Europe's environment: A priority for European and global action. Copenhagen, Denmark: European Environment Agency; 2018. 72 p.
- [5] Albertos S, Berenguer NI, Sanchez- Virosta P, Gomez- Ramirez P, Jimenez P, Torres- Chaparro MY, Valverde I, Navas I, Maria- Mojica P, Garcia- Fernandez AJ, Espin S. *Mercury exposure in birds linked to marine ecosystems in the Western Mediterranean*. Arch Environ Con Tox. V, 79, No,4. 2020, p:435-53.
- [6] Kaur, M; Sharma, A. *A review on heavy metal accumulation and toxicity in biotic and abiotic components*. Earth and Environmental Science V. 889, No. 1, 2021, p. 012062.
- [7] Saraswathy, G; Sudha, P.N; Lavanya, G; Balaji, T.N; Venkatesh, K.S. *Bioavailability of Heavy Metals in Soils and their Uptake by Paddy (Oryza sativum) – An Empirical Study*. journal of Propulsion Technology. V. 44, No. 3. 2023, P, 3644-3652.

- [8] International Union of Pure and Applied Chemistry, (IUPAC, 2014). Compendium of Chemical Terminology, Gold Book. v, 2.3.3. pp; 1622.
- [9] Kulomaki, S; Lahtinen, E; Peramaki, S; Vaisanen, A. *Preconcentration and speciation analysis of mercury: 3D printed metal scavenger- based solid- phase extraction followed by analysis with inductively coupled plasma spectrometry*. Talanta. V, 240. 2022.
- [10] Chen, X; Han, C; Cheng, H; Wang, Y; Liu, J; Xu, Z; Hu, L *Rapid speciation analysis of mercury in seawater and marine fish by cation exchange chromatography hyphenated with inductively coupled plasma mass spectrometry*. J. chromatogr. V, 1314. 2013, P: 86-93.
- [11] Amde, M; Yin, Y; Zhang, D; Liu, J. *Methods and recent advances in speciation analysis of mercury chemical species in environmental samples: a review*. Chem. Speciat. Bioavailab. V, 28, 2016. p; 51–65.
- [12] Abellán-Martín, S, J; Villalgorido-Hernández, D; Aguirre, M, A; Ramos-Fernández, E, V; Narciso, J; Canals, A. *Enhancing Trace Metal Extraction from Waste water: Magnetic Activated Carbon as a High-Performance Sorbent for Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry Analysis*. Separations. V, 10, 2023, 563.
- [13] Ozdemir, S.; Turkan, Z.; Kilinc, E.; Bayat, R.; Soylak, M.; Sen, F. *Preconcentrations of Cu (II) and Mn (II) by Magnetic Solid-Phase Extraction on Bacillus Cereus Loaded  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanomaterials*. Environ. Res. V, 209, No. 112766. 2022.
- [14] Khalifa, M. E.; Abdelrahman, E. A.; Hassanien, M. M.; Ibrahim, W. A. *Application of Mesoporous Silica Nanoparticles Modified with Dibenzoylmethane as a Novel Composite for Efficient Removal of Cd(II), Hg(II), and Cu(II) Ions from Aqueous Media*. J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. V, 30, 2020, p: 2182–2196.
- [15] Al-Wasidi, A. S.; Naglah, A. M.; Saad, F. A.; Abdelrahman, E. A. *Modification of Silica Nanoparticles with 4,6-Diacetylresorcinol as a Novel Composite for the Efficient Removal of Pb(II), Cu(II), Co(II), and Ni(II) Ions from Aqueous Media*. J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. V, 32, 2022, p: 2332–2344.
- [16] Yang, H; Jian, R; Liao, J; Cui, J; Fang, P; Zou, Z; Huang, K. *Recent development of non-chromatographic atomic spectrometry for speciation analysis of mercury*. Appl. Spectrosc. Rev. V, 57, 2022. p: 441–460.
- [17] Wang, Z; Liu, Y; Zhang, W; Wang, Y; Xu, H; Yang, L; Feng, J; Hou, B; Li, M; Yan, W. *Selective Mercury Adsorption and Enrichment Enabled by Phenyllic Carboxyl Functionalized Poly (pyrrole methane) s Chelating Polymers*. Science of the total environment, V, 858. 2023, 159870.
- [18] Marjani, A; Mohammadi, R.K. *Synthesis of novel adsorbent based on tetrasulfide-functionalized fibrous silica KCC-1 for removal of Hg(II) cations*. Sci Rep, V,11, 2021. 10735.
- [19] Jinrong, L; Xiaonan, W; Yao, L; Wenquan, C; Yinghua. L. *Modified silica gel surface with chelating ligand for effective mercury ions adsorption*. Surfaces and Interfaces. V, 12. 2018.p: 108-115.
- [20] Awad, F, S; AbouZied, K, M; Abou El-Maaty, W, M; El-Wakil, A, M; El-Shall, S. *Effective removal of mercury (II) from aqueous solutions by chemically modified graphene oxide nanosheets*. Arabian Journal of Chemistry. V,13, 2020, p: 2659–2670.
- [21] Saalidong, B, M; Aram, S, A; Otu, S; Lartey, P, O. *Examining the dynamics of the relationship between water pH and other water quality parameters in ground and surface water system*. PLOS ONE, V, 17. No. 1. 2022. 0262117.