

Analys av kvicksilverhalt i sediment med atomabsorptionsspektrometri

Karin Berg, Malin Lundin och Jessica Petersson

Miljövetarprogrammet
Linköpings universitet, Campus Norrköping

24 oktober 2001

Innehåll

1 Tillämpning	3
2 Atomabsorptionsspektrometri	3
2.1 Allmänna principer	3
2.2 Mätning av kvicksilverhalt med AAS	3
3 Kemikalier och lösningar	3
3.1 Avjoniserat vatten	4
3.2 Salpetersyra (koncentrerad)	4
3.3 Saltsyra (koncentrerad)	4
3.4 Salpetersyra till analys/kalibrering (1.5%)	4
3.5 Salpetersyralösning till syradiskning (0.18%)	4
3.6 Tenn(II)kloridlösning	4
3.7 Kviksilverstamlösning	4
3.8 Kalibreringslösning (1 ppm)	4
3.9 Kaliumpermanganat (5%)	4
3.10 Drivgas	4
4 Utrustning	5
4.1 Provtagning	5
4.1.1 Provtagningsflaskor	5
4.1.2 Sedimentprovtagare	5
4.2 Analys	5
4.2.1 Uppslutningsflaskor	5
4.2.2 Deglar	5
4.2.3 Atomabsorptionsspektrofotometer	5
5 Provtagning och provberedning	5
5.1 Syradiskning	5
5.2 Provtagning	6
5.3 Transport och förvaring	6
5.4 Bestämning av torrsbstanshalt	6
5.5 Uppslutning	6
6 Bestämning	6
6.1 Kalibrering	6
6.2 Spädning av prover	7
6.3 Analys	7
7 Resultatberäkning	7

8	Metodbegränsningar	8
8.1	Provtagning	8
8.2	Provbehandling	8
8.3	AAS	8

1 Tillämpning

Manualen beskriver bestämning av den syralösliga delen kvicksilver (Hg) i slam och sediment med en flamlös atomabsorptionsmetod. Manualen omfattar inte bestämning av kvicksilver i biologiskt material men kan användas på lösningen efter uppslutning av sådant material. Provtagning och beredning av vattenprover berörs inte heller i manualen. Däremot kan redan beredda vattenprover bestämmas med AAS på samma sätt som vid analys av sediment. För information om vattenprovtagning se t.ex. SS 02 81 50 och SS 02 81 75. För metodens övriga begränsningar se stycke 8.

2 Atomabsorptionsspektrometri

2.1 Allmänna principer

Grundidén bakom atomabsorptionsspektrometri (AAS) är att utnyttja att grundämnen kan absorbera ljus av speciell våglängd i UV- eller visuella området. AAS används främst för kvantitativa undersökningar av metallhalter. Provet som skall undersökas placeras i en kyvett, vanligtvis flamma eller grafitugn, och belyses av en ljuskälla som består av samma ämne som analyten. Härav kan endast ett ämne i taget analyseras. Provet upphettas tillräckligt för att det ämne man är intresserad av ska atomiseras. Om det sökta ämnet förekommer i provet kommer vissa våglängder av ljuset att absorberas, intensiteten står i direkt proportion till analytens koncentration. Därefter omvandlas ljussignalerna till elektriska signaler, som förstärks och bearbetas. [Goedkoop & Sonesten, 1995]

2.2 Mätning av kvicksilverhalt med AAS

Eftersom kvicksilver är mycket lättflyktigt i rumstemperatur behövs ingen upphettning för att få det i gasfas. Kyvetten består i detta fall av ett rör där den kalla kvicksilverårgan leds in med hjälp av drivgas. [AAS-manual] Syra tillsätts vid beredning av prov för att oxidera Hg(g) till Hg⁺ och på så vis förhindra avdunstning. För att återföra kvicksilverjonerna till gasform vid analystillfället används tennklorid, som reducerar jonerna till Hg(g). Tennkloridlösning och provvätska blandas och kvicksilverårgan som bildas förs av drivgasen till kyvetten. [SS 02 81 75]

3 Kemikalier och lösningar

Följande kemikalier används i analysen: avjoniserat vatten (bästa tillgängliga kvalitet), salpetersyra (HNO₃), saltsyra (HCl), tenn(II)klorid (SnCl₂·2H₂O), kvicksilver(II)oxid (HgO), kaliumpermanganat (KMnO₄) samt kvävgas (N₂). Observera att koncentrationen på kalibreringslösningar, stamlösningar o dyl kan skilja sig mellan olika AAS-apparater. Kvicksilverhaltigt avfall ska omhändertas enligt gällande föreskrifter, se produktinformationsblad.

3.1 Avjoniserat vatten

Avjoniserat vatten av högsta renhetsgrad skall användas vid provberedning och framställning av alla lösningar.

3.2 Salpetersyra (koncentrerad)

Salpetersyra (HNO_3), densitet 1.40 g/ml.

3.3 Saltsyra (koncentrerad)

Saltsyra (HCL) densitet 1.19 g/mol.

3.4 Salpetersyra till analys/kalibrering (1.5%)

Koncentrerad salpetersyra (36%) spädes 24 ggr, dvs 42 ml koncentrerad salpetersyra per liter avjoniserat vatten. [[AAS-manual](#)]

3.5 Salpetersyralösning till syradiskning (0.18%)

5 ml koncentrerad salpetersyra spädes med 1 liter vatten. [[Lidehorn, muntligen](#)]

3.6 Tenn(II)kloridlösning

OBS! Lösningen är flyktig och måste nyberedas samma dag som analysen utförs. Väg in 50 mg tenn(II)klorid och lägg i en 500 ml mätkolv. Tillsätt vatten så att tenn(II)kloriden löses upp. Tillsätt därefter 33 ml koncentrerad saltsyra och späd med avjoniserat vatten till märket. [[SS 02 81 75](#)]

3.7 Kvicksilverstamlösning

Lös 1.080 g kvicksilver(II)oxid i en liten mängd saltsyra (1+1). Späd till 1 liter med avjoniserat vatten. [[AAS-manual](#)]

3.8 Kalibreringslösning (1 ppm)

Späd kvicksilverstamlösning 1000 gånger med 1.5% salpetersyra. (1 ppm = miljon-del, i detta fall 1 mg/liter) [[AAS-manual](#)]

3.9 Kaliumpermanganat (5%)

Lös 5 g kaliumpermanganat i 100 ml avjoniserat vatten. [[SS 02 81 75](#)]

3.10 Drivgas

Kvävgas (N_2), av teknisk kvalitet.

4 Utrustning

Alla glasvaror ska syradiskas innan användning. Laboratoriet ska vara utrustat med autoklav för uppslutning av prover och värmeskåp för torkning av prover.

4.1 Provtagning

4.1.1 Provtagningsflaskor

Flaskor av borsilikatglas eller annat kemiskt resistent glas. Flaskor och proppar skall vara färglösa. Skruvproppar skall ha inlägg av flouretenplast (PTFE). Flaskorna bör ha vid hals. [SS 02 81 75]

4.1.2 Sedimentprovtagare

Välj sedimentprovtagare efter bottenstruktur för bästa resultat. Kajakhämtare eller dylikt kan användas på de flesta bottentyper, men vid mycket lös eller stenig botten rekommenderas Ekmanhuggare (var försiktig!).

4.2 Analys

4.2.1 Uppslutningsflaskor

Färglösa glasflaskor av borsilikatglas eller motsvarande kvalitet, 100 ml, med skruvlock. Flaskor och lock skall tåla 200 kPa (120°C). [SS 02 81 75] Om flaskorna har plastlock bör teflon läggas på botten av locket för att undvika att det blir frätskador från syran vid autoklaveringen.

4.2.2 Deglar

Används för att bestämma torrsubstanshalt. Ska torkas i ugn före användning. [Goedkoop & Sonesten, 1995]

4.2.3 Atomabsorptionsspektrofotometer

Atomabsorptionsspektrofotometer med utrustning för kvicksilveranalys.

5 Provtagning och provberedning

Utför om möjligt analysen på vått prov för att undvika kvicksilverförlust.

5.1 Syradiskning

Fyll provtagningsflaskorna med 0.18% salpetersyra och värm i mikrovågsugn till minst 70°C. Låt flaskorna med syralösningen stå minst över en natt. Skölj sedan med avjoniserat vatten och förvara flaskorna i plastpåsar. [Lidehorn, muntligen]

5.2 Provtagning

Sedimentprovtagare och provtagningsflaskornas hals bör ha ungefär samma diameter för att underlätta överföring av prov från provtagare till provflaska. Därmed minskas risken för kontaminering och förlust av gasformigt kvicksilver.

5.3 Transport och förvaring

Förvara provet i provtagningsflaskan utan tillsats av konserveringssyra. Provet kan djupfrysas, vilket i så fall bör ske så fort som möjligt. [SS 02 81 75]

5.4 Bestämning av torrsubstanshalt

Vikt hos deglar och sediment ska noteras med ± 1 mg noggrannhet. Bestämning av torrsubstanshalt enligt Goedkoop & Sonesten (1995): Torka deglarna i värmeskåp 105°C en timme och låt svalna. Kontrollera deglarnas vikt. Väg in minst 40 g sediment per degel. Ställ i värmeskåp 105°C och låt torka över natten. Väg deglarna med det torkade sedimentet. Torrsubstanshalten anges i % med en decimal och räknas ut som

$$T = \frac{m_t}{m_v} \cdot 100 \quad (1)$$

där

T = torrsubstanshalt i %

m_t = torrsvikt i g (exklusive degel)

m_v = våtvtikt i g (exklusive degel)

5.5 Uppslutning

Uppslutningsflaskorna ska syradiskas innan användning. Häll ca 20 ml 0.18% salpetersyra i flaskorna. Värm flaskorna med syran i mikrovågsugn till minst 70°C och skaka om ordentligt så att hela flaskan sköljs av. Skölj med avjoniserat vatten och förvara i plastpåse. Väg upp sediment motsvarande ca 1 g torrsvikt med en noggrannhet av ± 1 mg i varje uppslutningsflaska. Tillsätt 10 ml avjoniserat vatten och därefter 10 ml koncentrerad salpetersyra. Autoklavera i 120°C i 30 minuter. Låt proverna svalna till rumstemperatur.

6 Bestämning

6.1 Kalibrering

Utgå från instrumentmanual och förväntade kvicksilverhalter i de prover som ska undersökas vid bestämning av kalibreringskoncentrationer. Ta gärna stickprover för att se ungefär inom vilket intervall proverna befinner sig. Provolymen varierar

mellan olika instrument. I fortsättningen kommer provvolymen 30 ml att användas för att ge ett exempel på proportioner och tillvägagångssätt.

Bered kalibreringsprover genom att tillsätta olika volymer av 1 ppm kalibreringslösning till 30 ml 1.5% salpetersyra. Bered även ett blindprov med enbart 1.5% salpetersyra. Mät provernas absorbans och märk ut kalibreringspunkterna i ett diagram med kvicksilverkoncentration på x-axeln och absorbans på y-axeln. Konstruera därefter en kalibreringskurva efter dessa punkter. Kurvan ska vara så linjär som möjligt. Se till att ha många kalibreringsvärden i det område mätningar kommer att ske.

6.2 Spädning av prover

De uppslutna proverna bör ha samma syrahalt som den syralösning som används vid kalibrering, annars kan provresultatet bli felaktigt. Om proverna uppsluts enligt 5.5 är syrahalten 18%. Används 1.5% salpetersyra vid kalibreringen behöver man följaktligen späda proverna ca 10 ggr för att få samma halt. Pipettera provets vätskefas till en mätkolv och späd med avjoniserat vatten. [Lidehorn, muntligen]

6.3 Analys

Provvolymen ska vara samma som kalibreringsvolymen, exempelvis 30 ml. Beror på vilken kvicksilverhalt provet förväntas ha kan provlösningen spädas ytterligare vid mätningen. Om värdena förväntas vara höga kan förslagsvis 5 ml provlösning spädas med 25 ml 1.5% salpetersyra. Vid lägre halter används större andel provlösning. Är andelen provlösning hög kan spädning ske med avjoniserat vatten istället för syra. För ytterligare anvisningar se instrumentmanual för den AAS som ska användas.

7 Resultatberäkning

Resultatberäkningen baseras på SS 02 81 75, förutom $\frac{V_{tot}}{V}$ som är en kompensering för att man inte alltid använder hela det uppslutna provet i analysen. Halten kvicksilver i det fasta provet beräknas som

$$f = \frac{A_p \cdot C \cdot V_{tot}^2}{A_k \cdot h \cdot V} \quad (2)$$

där

f = provets kvicksilverhalt, $\mu\text{g}/\text{kg}$

A_p = provets absorbans minus blindprovets absorbans

C = kvicksilverhalt i kalibreringslösningen, $\mu\text{g}/\text{l}$

V_{tot} = utspädd volym efter uppslutning och eventuell spädning, ml

A_k = kalibreringslösningens absorbans minus blindprovets absorbans

h = invägd mängd prov (torrvikt), g

V = volym prov som använts i analysen, ml (användes allt är $V = V_{tot}$)

8 Metodbegränsningar

8.1 Provtagning

Det är svårt att undvika kontaminering av prover ute i fält. Vid provtagning för kvicksilveranalys är detta dock av mindre betydelse eftersom kvicksilver är ett ovanligt ämne och därför ej brukar förekomma på provtagningsredskap o.dyl. Det största problemet vid provtagning för kvicksilveranalys är att kvicksilvret är flyktigt, vilket gör att risken för förlust är stor. För att minska problemet bör vidhalsade flaskor användas eller om möjligt förvaringskolonner i samma storlek som sedimentprovtagaren. Uppslutning och analys bör ske så snart som möjligt efter provtagning.

8.2 Provbehandling

Vid analys av sediment kan felkällorna vara större än vid vattenanalys. Detta på grund av att mer provberedning krävs innan analys kan ske. Vid uppslutning av sediment kan det vara svårt att få ut allt kvicksilver från sedimentet till vätskefasen. Uppslutningen kan också ge upphov till att provet måste spädas fler gånger än ett vattenprov och för var gång detta sker ökar felkällorna.

8.3 AAS

AAS har en rad olika begränsningar beroende på frågeställning. En av dessa är att man enbart kan mäta ett ämne i taget då varje ämne kräver att en speciell ljuskälla används. Detta gör att AAS är en relativt dyr teknik om man vill mäta flera ämnen.

En felkälla ligger i de manuella momenten vid analys med AAS. Spädning av prover och kalibreringslösningar har stor inverkan på resultatet. Analysen innebär flera moment med subjektiv bedömning som t.ex. att avgöra hur lång tid analysen bör pågå (gäller endast vid mätning av kvicksilver, för andra metaller går detta automatiskt) och hur linjär kalibreringskurvan behöver vara för att ge ett tillräckligt tillförlitligt resultat. AAS kan ej upptäcka allt för låga halter, men för sedimentprover bör inte detta vara ett problem då halten oftast är klart över detektionsgränsen. Vid analys av prover med halter under detektionsgränsen, t.ex. många vattenprover eller mycket utspädda sedimentprover, kan problem uppstå och en annan metod behövas.

Metoden är enkel och ger bra upplösning. Eftersom ljuskällan är anpassad efter ämnet som analyseras är risken för spektrisk störning från andra ämnen minimal.

Detta resulterar i att detektionsgränsen blir lägre än vid analys av flera ämnen samtidigt. Undantaget är om det finns mycket järn och/eller jodid i matrisen, vilket påverkar absorbansen [Fifield & Haines, 2000]. Metoden har använts länge och är väl beprövad, vilket underlättar jämförelser med tidigare resultat.

Referenser

- [SS 02 81 50] SS 02 81 50 Vattenundersökningar - Bestämning av metaller med atomabsorptionsspektrometri i flamma - Allmänna principer och regler. Utgåva 2.
- [SS 02 81 75] SS 02 81 75 Vattenundersökningar - Metallhalt i vatten, slam och sediment - Bestämning med flamlös atomabsorptionsspektrometri - Speciella anvisningar för kvicksilver. Utgåva 1.
- [Goedkoop & Sonesten, 1995] Goedkoop, Willem och Sonesten, Lars. Laborationsmanual för kemiska och fysikaliska analyser av inlansvatten och sediment. 1995. Limnologiska institutionen, Uppsala universitet.
- [Fifield & Haines, 2000] Fifield, F.W och Haines, P.J. Environmental Analytical Chemistry, 2nd ed. 2000. Blackwell Science Ltd.
- [AAS-manual] Instrumentmanual för Perkin-Elmer Atomabsorptionsspektrometer
- [Lidehorn, muntligen] Lidehorn, Charlotte. Miljövetarprogrammet, Campus Norrköping, Linköpings Universitet. Muntligen september 2001.