

Bepaling van Anorganiese en Totale Kwik in Water en Uitvloeiels deur Vlamlose Atoomabsorpsie*

D J HUYSER
[NASIONALE INSTITUUT VIR WATERNAVORSING, W.N.N.R.,
POSBUS 395, PRETORIA, 0001]

EN

R G BÖHMER
[DEPARTEMENT ANORGANIESE EN ANALITIESE CHEMIE, UNIVERSITEIT VAN
PRETORIA, BROOKLYN, PRETORIA, 0002]

Abstract

The Determination of Inorganic and Total Mercury in Water and Effluents by Flameless Atomic Absorption

The flameless (cold vapour) method is most commonly used to determine mercury in water. Cold vapour techniques differ only in sample treatment and the means of introducing the sample into the analytical light path of the atomic absorption spectrophotometer. Some of these treatment procedures were investigated for both inorganic and total mercury in samples varying from almost distilled water to heavily polluted water such as settled sewage.

The methods for the determination of inorganic mercury cannot be applied to all types of water. Particular care must be taken with sewage samples. With the method used, recovery of mercury added to settled sewage was very low, even after the addition of varying quantities of different inorganic acids. The same was true for humus tank effluent, though to a lesser extent.

Three digestion procedures for determining total mercury were investigated. These procedures entailed the use of varying quantities of oxidizing agents and acid, together with different digestion temperatures and times. From this investigation it was evident that oxidation of organic material in the water sample must be complete and that an excess of oxidizing agent must be present. In this respect, coloured oxidizing agents are advantageous. It is also important that digestion takes place at high temperatures, such as on a boiling water bath.

The method used by the Environmental Protection Agency is recommended, although even with this method, the recovery of added organomercury compounds from polluted samples may be rather low.

Inleiding

Kwikvergiftiging het reeds in die middeleeue voorgekom, met meer onlangse gevalle by Minimatabaai (1953) en Niigata (1963) in Japan (Wood, 1971).

Na dié gevalle en die ontdekking dat anorganiese kwik-verbindings deur mikroörganismes na die dodelike metielkwik-verbindings omgesit kan word, is tot die besef gekom dat die gesondheid en welvaart van die publiek bedreig word (Wood, 1971). Dit het weer aanleiding gegee tot die verskyning van 'n magdom publikasies oor die bepaling van kwik in feitlik enige moontlike matriks. Die analitiese chemikus het dus te staan gekom voor die probleem om 'n metode te vind wat betroubare resultate sal gee vir die medium waarmee hy werk.

Omdat water 'n integrale deel van enige mens se dieet is en baie van die kwikverbindings wat in die landbou en nywerheid gebruik word uiteindelik in die water beland, is ondersoek ingestel na die betroubaarheid van metodes om kwik in water te bepaal.

Metodes vir die Bepaling van Kwik

Beskikbare metodes vir die bepaling van kwik behels kolorimetriese metodes, atoomabsorpsie (konvensioneel sowel as vlamloos), gaschromatografie, neutronaktiveringsanalise (Ankersmith *et al.*, 1974), gravimetriese analise (Launer, 1975) en emissie-spektrometrie (Lichte en Skogerboe, 1972).

Die kolorimetriese metodes is tydrowend, onsensitief en vereis 'n ervare analitikus; dié metodes is dus nie geskik vir roetine analises nie. Gaschromatografie is wel daarvoor geskik en sensitief genoeg om individuele kwikkomponente te bepaal.

*Uittreksel uit verhandeling wat ingedien is as vervulling van 'n deel van die vereistes vir die graad M.Sc. in die Fakulteit Wis- en Natuurkunde (Departement Anorganiese en Analitiese Chemie) aan die Universiteit van Pretoria

Die nadeel van gaschromatografie is egter dat dit heelwat manipulasie van die monster insluit alvorens 'n analise uitgevoer kan word. Verder kan die tegniek hoofsaaklik net organiese kwikverbindinge bepaal.

Neutronaktivering is baie sensitief maar het die nadeel van 'n baie lang analisetyd ('n paar dae); die apparaat is ook baie duur en dus nie altyd binne die bereik van 'n roetine analitiese laboratorium nie. Neutronaktivering is dus ook nie geskik vir roetine analises nie.

Konvensionele atoomabsorpsie, waar van 'n vlam gebruik gemaak word, het 'n baie kort analisetyd maar sensitiwiteit ontbreek. Indien van die vlamlose atoomabsorpsietegniek gebruik gemaak word, word die nodige sensitiwiteit verkry, maar die analisetyd word langer. In vergelyking met gaschromatografie en neutronaktivering is die analisetyd nog baie korter by die vlamlose tegniek as by eersgenoemde twee. Verder is atoomabsorpsie relatief goedkoop, selektief en sensitief en om dié redes is vlamlose atoomabsorpsie in hierdie geval as metode vir die bepaling van kwik gebruik.

Die vlamlose atoomabsorpsietegniek kan beskryf word as daardie tegniek waar die konvensionele vlam vervang word met 'n glasabsorpsiebuis, voorsien van kwartsvensters en die kwik uit die monster vervlugtig word deur die byvoeging van 'n reduseermiddel en gemeet word met behulp van die absorpsiebuis. 'n Skematiese voorstelling van die apparaat word in Fig. 1 gegee.

Die Bepaling van Kwik in Water deur Vlamlose Atoomabsorpsie

Kwikverbindinge kan in twee basiese groepe verdeel word, nl. anorganiese kwikverbindinge en organiesegebonde kwik, waarvan laasgenoemde groep in die algemeen meer toksies is. Aangesien daar nog geen direkte metode vir die bepaling van organiese kwikverbindinge in water deur vlamlose atoomabsorpsie is nie, word die totale kwikkonsentrasie bepaal. Indien 'n hoë totale

kwikkonsentrasie in 'n watermonster voorkom, word die anorganiese kwik ook bepaal en van die totale kwikkonsentrasie afgetrek om die organiesegebonde kwikkonsentrasie te verkry. Om dié rede moet die bepaling van beide die totale en die anorganiese kwik betroubaar wees.

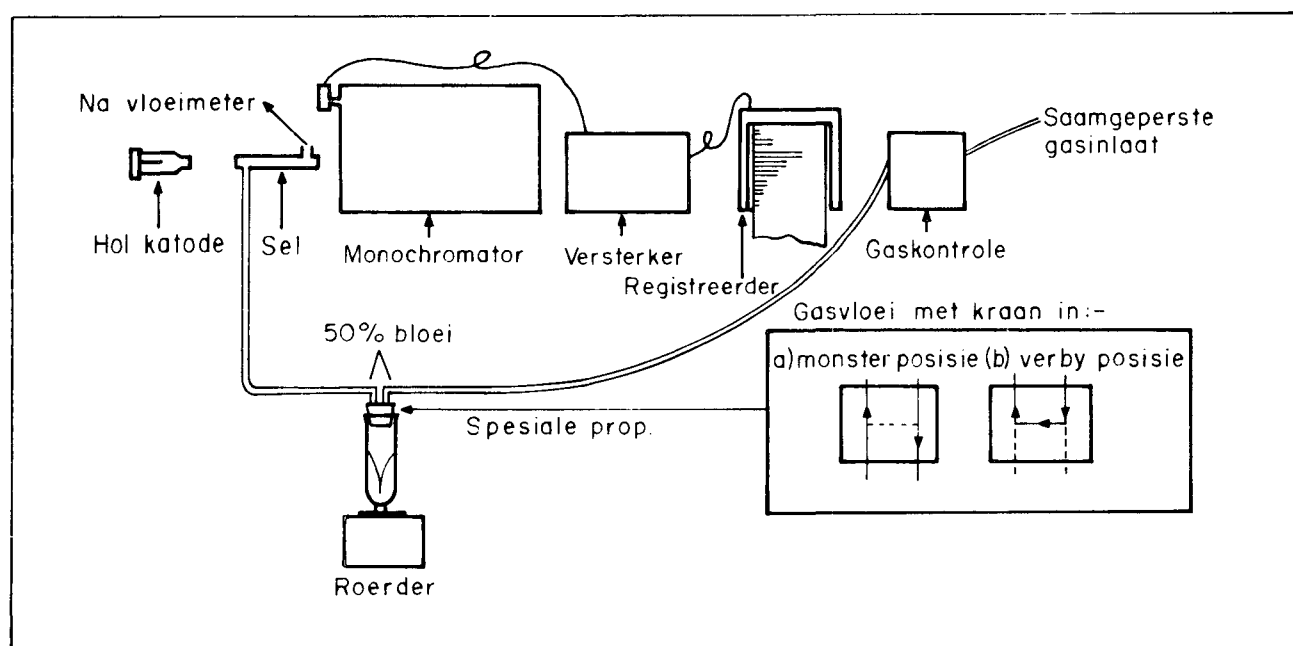
Die bepaling van anorganiese kwik in water

Die prosedure om kwik uit 'n oplossing te verwyder deur reduksie met tin (II) en belugting is deur Kimura en Miller (1962) gebruik om kwik in grond- en graanmonsters te bepaal. Dié prosedure is slegs as 'n konsentreringstap gebruik, waarna die kwik met 'n kolorimetries metode bepaal is.

Hatch en Ott (1968) het bogenoemde proses, gekoppel aan 'n atoomabsorpsiespektrofotometer, gebruik om kwik in nikkel- en kobaltmetale sowel as grond- en klipmonsters te bepaal. Sederdien staan die metode bekend as die vlamlose atoomabsorpsietegniek ('cold vapour technique') en is dit gebruik om kwik in wyd uiteenlopende matrikse te bepaal. (April en Hume, 1970; Agemain *et al.*, 1975; Ankersmith *et al.*, 1974; Aston en Riley, 1972; Bailey en Lo, 1971; Bouchard, 1973; Deitz *et al.*, 1973; Dassani *et al.*, 1975; Thompson en Hoffmann, 1975; en nog vele ander.)

Die algemene metode om anorganiese kwik te bepaal is om 'n reduseermiddel by die watermonster te voeg en dan die gereduseerde kwik met lug (of stikstofgas of argon) uit die monster, deur die absorpsiebuis, te verwyder. (April en Hume, 1970; Baltisberger en Knudson, 1974; Frimmel en Winkler, 1973; Dujmovic en Winkler, 1974; Hoggins en Brooks, 1973; Stux en Rothery, 1971 en Varian Techtron.) Sommige van bogenoemde outeurs het die monster aangesuur, terwyl ander geen melding maak van die byvoeging van suur nie. In die algemeen word tin (II) soute as reduseermiddel gebruik.

Omdat die Nasionale Instituut vir Waternavorsing kwikbepaling op watermonsters, wat kan wissel van feitlik gedistilleerde water tot erg besoedelde rioolwater, moet doen is die



Figuur 1
Skematiese voorstelling van apparaat vir die bepaling van kwik

uitwerking van besoedeling op die bepaling van anorganiese kwik ondersoek. Omdat die pH van die watermonsters baie kan wissel, is die invloed van verskillende anorganiese sure op die bepaling van anorganiese kwik ook ondersoek. Die suur word bygevoeg om te verhoed dat die tin (II) hidroliseer.

Die metode van Varian Techtron is as riglyn gebruik. By 40 ml monster word x ml suur (9 mol l^{-1} van die waterstofioon) en y ml gedeïoniseerde water ($x + y = 10 \text{ ml}$) in die reaksiefles gevoeg. Hierby word 2 ml 10 persent tin (II) chloriedoplossing (in 1:5 verdunde soutsuur) gevoeg, die prop onmiddellik opgesit en vir 90 s met 'n magnetiese roerder geroer. Na die roertyd word die roerder afgeskakel en die lug terselfdertyd deur die reaksiefles en absorpsiebuis gelei. Die analitiese sein word as 'n piek op die registreerder waargeneem.

Vir die doel van die ondersoek is gebruik gemaak van gedeïoniseerde water, humustenkuitvloeisel (HTU) en besinkte rioolwater waarby kwik (II) chloried gevoeg is om 'n konsentrasie van $10 \mu\text{g l}^{-1}$ kwik te gee. Vier verskillende sure (soutsuur, swaelsuur, salpetersuur en perchloorsuur), verdun tot dieselfde konsentrasie, is gebruik om die effek van suurbyvoeging te ondersoek. Die resultate word in Figuur 2 aangetoon.

Die bepaling van totale kwik in water

Die metodes wat gebruik word om die organiese kwikverbindings na anorganiese kwik om te skakel sluit, onder andere, nat vertering met suur en oksideermiddels (Kopp *et al.*, 1972; Bennet *et al.*, 1972; Environmental Protection Agency (EPA), 1972; El-Awady *et al.*, 1976), fotochemiese ontbinding (Kiemeneij en Kloosterboer, 1976), termiese vervlugtigting (Hoggins en Brooks,

1973; Aston en Riley, 1972) en elektrolise na vertering (Heinrichs, 1975) in.

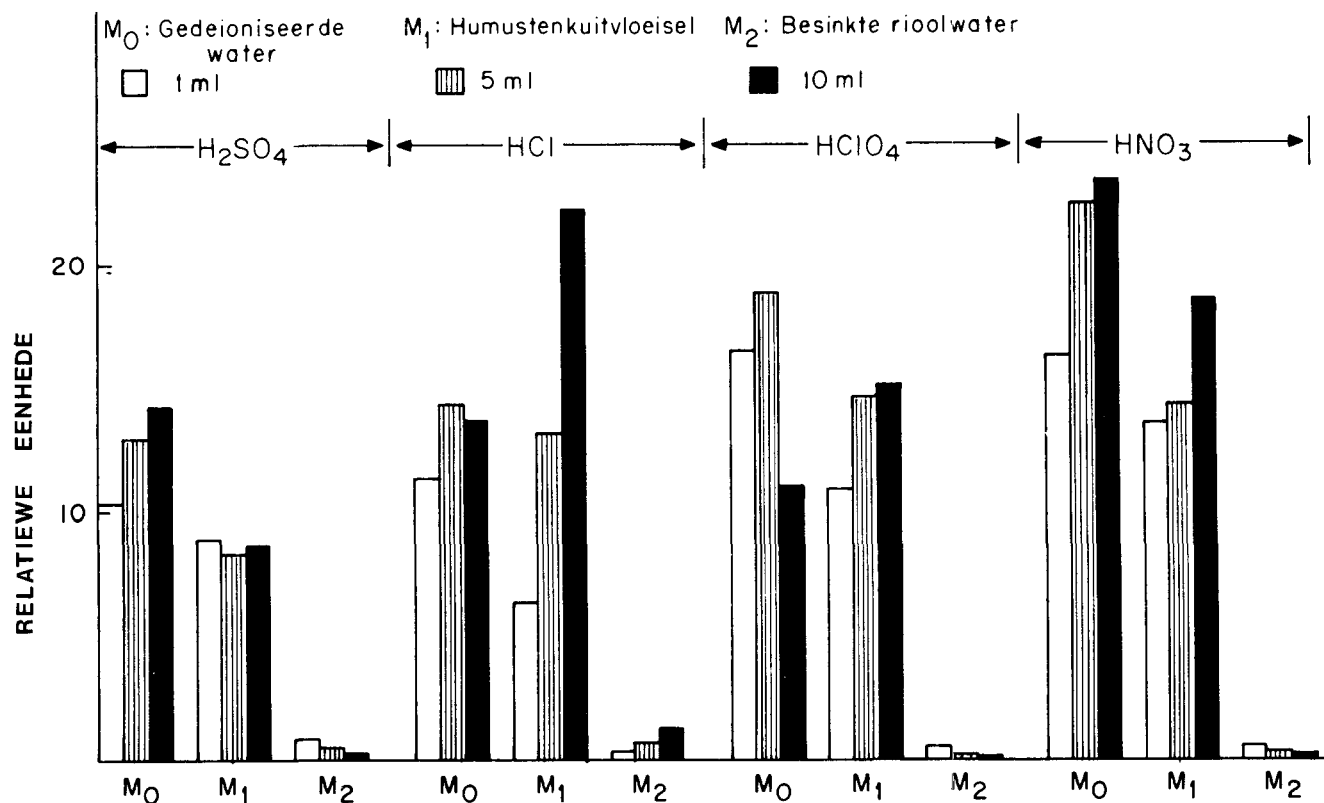
Omdat die breë matriks water is, moet van nat verteringsmetodes gebruik gemaak word. Verder moet die verteringsmetodes verkieslik van gekleurde oksideermiddels gebruik maak om onvolledige oksidasie van organiese materiaal en dus moontlik lae kwikkonsentrasies te verhoed.

Indien bogenoemde beperkings toegepas word, is daar nog 'n groot verskeidenheid metodes wat aan die vereistes voldoen. 'n Verdere beperking is toegepas en net dié metodes wat van kaliumpermanganaat as oksideermiddel gebruik maak, is uitgekies.

Die oksidasie van monsters met 'n mengsel van swaelsuur, permanganaat en persulfaat en variasies hiervan is blykbaar die algemeenste verteringsmetode vir watermonsters (Varian Techtron; Kopp *et al.*, 1972; Bennet *et al.*, 1972; EPA, 1972; Frimmel en Winkler, 1973; El-Awady *et al.*, 1976). Die vertering kan by kamertemperatuur (Omang, 1971), op 'n kokende waterbad (Varian Techtron; Kopp *et al.*, 1972; EPA, 1972) en met ultravioletbestraling (Dujmovic en Winkler, 1974) gedoen word.

Uit die verskeidenheid van metodes is drie metodes vir ondersoek geselekteer op grond van die hoeveelheid oksideermiddels wat gebruik word, die verteringstyd en temperatuur waarby vertering plaasvind. Die verteringsmetodes is dié van die EPA (1972); Varian Techtron, en Omang (1971). Vir die doel van hierdie ondersoek is sekere wysigings aan die metodes aangebring, veral wat volumes betref.

Omdat die finale volumes van die verteringsmetodes nie dieselfde is nie sal die 50 ml deelvolume nie dieselfde absolute



Figuur 2
Invloed van monstertipe op die bepaling van anorganiese kwik met verskillende hoeveelhede H_2SO_4 , HCl , HClO_4 en HNO_3 bygevoeg

hoeveelheid kwik bevat nie. Dié probleem is oorkom deur 'n reeks standarde saam met elke verteringsmetode te doen.

Die drie verteringsmetodes is op gedeïoniseerde water, humustenkuitvloeiisel en besinkte rioolwater waarby $10 \mu\text{g l}^{-1}$ kwik afkomstig van kwik(II)chloried en metielkwik(II)chloried gevoeg is, uitgetoets. Die resultate verskyn in Figuur 3.

Resultate en Bespreking

Die herwinning van bygevoegde anorganiese kwik in gedeïoniseerde water, humustenkuitvloeiisel en besinkte rioolwater met variërende konsentrasies van verskillende sure bygevoeg, word in Figuur 2 aangetoon.

Dit is duidelik dat die bepaling van anorganiese kwik in besinkte rioolwater, en in 'n mate humustenkuitvloeiisel, aanleiding kan gee tot valse waardes (Fig. 2). Die anorganiese kwik word of gekomplekseer of na organiese kwikverbindings omskakel. Dié bindings is so sterk dat die kwik, selfs na die byvoeging van suur, nie beskikbaar is vir bepaling met die anorganiese kwikmetode nie.

Hierdie bevinding is teenstrydig met die resultate van El-Awady *et al.* (1976). Dié outeurs het 85 persent tot 109 persent herwinning van bygevoegde kwik in rouriool- en behandelde rioolwater gekry. Die teenstrydigheid kan moontlik verklaar word deurdat die monsters wat hulle gebruik het met suur gepreserveer was (0,5% salpetersuur). Feit bly egter dat die monster, of water, in die praktyk nie aangesuur is op die stadium wat die kwik in die rioolwater gestort word nie. Dus is aansuur van die monster, nadat kwik gestort is, nie 'n oplossing vir die probleem nie. Indien meer drastiese metodes aangewend word om die anorganiese kwik vry te stel, bestaan die gevaar dat van die organiesgebonde kwik ook vrygestel kan word en dus word valse waardes weer eens verkry.

Die herwinning van bygevoegde kwik, anorganies sowel as organiesgebonde kwik, met drie verskillende verteringsmetodes word in Figuur 3 aangedui. Selfs by die bepaling van totale kwik, speel die monstertipe ook nog in 'n mindere mate 'n rol. Die monstertipe het 'n kleiner invloed by die verteringsmetode van EPA (1972) as by die ander twee metodes.

Indien die herwinning van organiesgebonde kwik (in die geval van metielkwik(II)chloried) vir die drie verteringsmetodes vergelyk word, is daar min te kies tussen die metodes van EPA (1972) en Varian Techtron vir gedeïoniseerde water en humustenkuitvloeiisel. Word die herwinning van organiesgebonde kwik in besinkte rioolwater vir die drie metodes vergelyk dan is die metode van die EPA (1972) die beste.

Die rol van die verteringsmetode is te wagte omdat die oksiderende krag afneem in die volgorde EPA, Varian Techtron en Omang. By die verteringsmetode van EPA word van drie kragtige oksideermiddels, nl. kaliumpermanganaat, kaliumperoksidisulfaat en salpetersuur, tesame met verhitting, gebruik gemaak. Die metode van Varian Techtron maak van minder kaliumpermanganaat, minder kaliumperoksidisulfaat, geen salpetersuur en 'n korter verhittingstyd gebruik. Die verteringsmetode van Omang (1971) maak slegs van kaliumpermanganaat en kamertemperatuur gebruik.

Die resultate (Figuur 3) bevestig die aanbeveling van die EPA (1972) dat 'n verhittingstap vir die vertering van metielkwikverbindings noodsaaklik is. Die herwinning van metielkwik is met die verteringsmetode van Omang (1971) baie swakker as vir dié van Varian Techtron en die EPA (1972), wat van verhitting gebruik maak.

Gevolgtrekkings

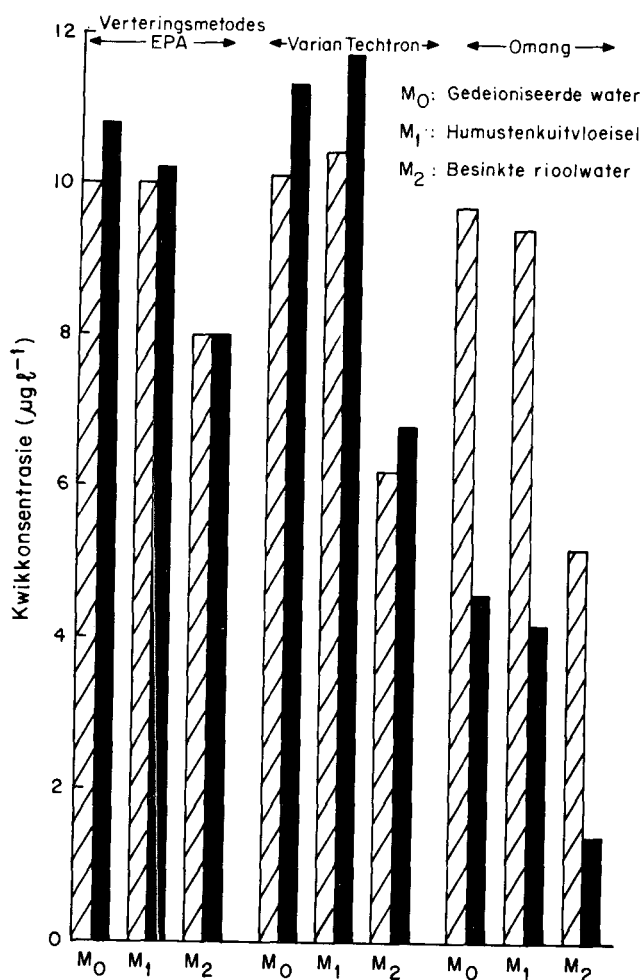
Die algemene metode om anorganiese kwik met die vlamlose atoomabsorpsietegniek te bepaal kan nie gebruik word om anorganiese kwik in erg besoedelde water en uitvloeiels te bepaal nie. Die mate van besoedeling van water het 'n baie belangrike invloed op die bepaling van anorganiese kwik.

Van die drie verteringsmetodes wat ondersoek is, word die metode van die EPA (1972) aanbeveel vir die bepaling van totale kwik. Vir erg besoedelde water, moet laer totale kwikwaardes egter verwag word omdat die monstertipe ook by die bepaling van totale kwik 'n rol speel.

Vir die bepaling van totale kwik is dit noodsaaklik dat verhitting gedurende vertering gebruik word, anders word onbetroubare resultate verkry.

Dankbetuiging

Hierdie artikel word met die goedkeuring van die Direkteur van die Nasionale Instituut vir Watervanavorsing gepubliseer.



Figuur 3
Vergelyking van drie verteringsmetodes vir die bepaling van totale kwik op drie monstertipes met bygevoegde HgCl_2 (diagonale) en CH_3HgCl (solied)

Verwysings

- AGEMAIN, H., ASPILA, K.I. en CHAU, A.S.Y. (1975) A comparison of the extraction of mercury from sediments by using hydrochloric-nitric acid, sulphuric-nitric acid and hydrofluoric acid-Aqua Regia mixtures. *Analyst Lond.* **100** 253.
- ANKERSMITH, R. *et al.* (1974) Standardization of methods for the determination of traces of mercury. Part 1. Determination of total inorganic mercury in inorganic samples. *Analytica chim. Acta* **72** 37.
- APRIL, R.W. en HUME, D.N. (1970) Environmental Mercury: Rapid determination in water at nanogram levels. *Science, N.Y.*, **170** (3960) 849.
- ASTON, S.R. en RILEY, J.P. (1972) The determination of mercury in rocks and sediments. *Analytica chim. Acta* **59** 349.
- BAILEY, B.W. en LO, F.C. (1971) Automated method for determination of mercury. *Analyt. Chem.* **43**(11) 1525.
- BALTISBERGER, R.J. en KNUDSON, C.L. (1974) The differentiation of submicrogram amounts of inorganic and organomercury in water by flameless atomic absorption spectrometry. *Analytica chim. Acta* **73** 265.
- BENNETT, T.B., McDANIEL, W.H. en HEMPHILL, R.N. (1972) Automated flameless atomic absorption procedure for mercury in water. Pp. 73–77 in vol. 8 of: *Advances in automated analysis*. 1972. *Advanced Technicon International Congress*. Parrytown, New York, Medicated Incorporated.
- BOUCHARD, A. (1973) Determination of mercury after room temperature digestion by flameless atomic absorption. *At. Absorp. Newsl.* **12**(5) 115.
- DASSANI, S.D., McCLELLAN, B.E. en GORDON, M. (1975) Submicrogram level determination of mercury in seeds, grains and food products by cold-vapor atomic absorption spectrometry. *J. agric. Fd. Chem.* **23**(4) 671.
- DEITZ, F.D., SELL, J.L. en BRISTOL, D. (1973) Rapid, sensitive method for determination of mercury in a variety of biological samples. *Jnl. Ass. off. analyt. Chem.* **56**(2) 378.
- DUJMOVIC, V.M. en WINKLER, H.A. (1974) Quecksilber-Bestimmung in Wasser und Abwasser mit Hilfe der flammenlosen Atomabsorption. *Chemicker-Zeitung* **98**(5) 233.
- EL-AWADY, A.A., MILLER, R.B. en CARTER, M.J. (1976) Automated method for the determination of total and inorganic mercury in water and wastewater samples. *Analyt. Chem.* **48**(1) 110.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1972) *Provisional method. Mercury in water (cold vapour technique)*. Cincinnati, Ohio, Analytical Quality Control Laboratory.
- FRIMMEL, F. en WINKLER, H.A. (1973) Bestimmung von Quecksilber in Gewässern. *Vom. Wass.* **40** 55.
- HATCH, W.R. en OTT, W.L. (1968) Determination of submicrogram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry. *Analyt. Chem.* **40**(14) 2085.
- HEINRICHS, H. (1975) Determination of mercury in water, rocks, coal and petroleum with flameless atomic absorption spectrophotometry. *Z. Analyt. Chem.* **273**(3) 197.
- HOGGINS, F.E. en BROOKS, R.R. (1973) Instrumental parameters for determination of mercury by flameless atomic absorption spectrophotometry. *Jnl. Ass. off. analyt. Chem.* **56**(6) 1306.
- KIEMENEIJ, A.M. en KLOOSTERBOER, J.G. (1976) Rapid photochemical decomposition of organic mercury compounds in natural water. *Analyt. Chem.* **48**(3) 575.
- KIMURA, Y. en MILLER, V.L. (1962) Mercury determination at the microgram level by a reduction-aeration method of concentration. *Analytica chim. Acta* **27** 325.
- KOPP, J.F., LONGBOTTOM, M.C. en LOBRING, L.B. (1972) "Cold Vapour" method for determining mercury. *J. Am. Wat. Wks Ass.* **64** 20.
- LAUNER, J.E. (1975) Collaborative study of the gravimetric method for the determination of mercury in chlorinated pesticide formulations. *J. Ass. off. analyt. Chem.* **58**(1) 33.
- LICHTE, F.E. en SKOGERBOE, R.K. (1972) Emission spectrometric determination of trace amounts of mercury. *Analyt. Chem.* **44**(7) 1321.
- OMANG, S.H. (1971) Determination of mercury in natural waters and effluents by flameless atomic absorption spectrophotometry. *Analytica chim. Acta* **53** 415.
- STUX, R. en ROTHERY, E. (1971) A simple procedure for determining mercury at ppb levels. *Technical Topics*. Springvale, Australia, Varian Techtron.
- THOMPSON, R.D. en HOFFMANN, T.J. (1975) Determination of mercury-containing pharmaceuticals by vapor phase atomic absorption spectroscopy. *J. pharm. Sci.* **64**(11) 1863.
- VARIAN TECHTRON *Analytical methods for flame spectroscopy. Mercury in water*. Springvale, Australia, Varian Techtron.
- WOOD, J.M. (1971) Environmental pollution by mercury. *Adv. environ. Sci. & Techn.* **2** 39.