



# INSTITUTET FÖR VATTEN- OCH LUFTVÅRDSFORSKNING

DROTTNING KRISTINAS VÄG 47 · STOCKHOLM Ö · TELEFON 08-22 25 40 (VÄXEL)

## ANALYTISKA ASPEKTER PÅ UTSLÄPP TILL VATTENDRAG AV METALLISKT OCH OORGANISKT KVICKSILVER

Jan Werner

B 20  
Stockholm.  
Juni  
1967

Analytiska aspekter på utsläpp till vattendrag av metalliskt och oorganiskt kvicksilver

Föredrag i Lund, Analysdagar 2/6 1967

Det måste för en kemist vara ganska självklart att det komplext sammansatta och till sin karaktär varierande medium som benämnes sjö- resp. havsvatten är ytterst svårt att teoretiskt beskriva. I detta korta anförande tänker jag dels teoretiskt behandla ett enkelt system, systemet kvicksilver-klorid, dels det komplexa systemet kvicksilver-bottensediment.

Kvicksilver har liksom alla tungmetaller en starkt komplexbildande förmåga. Envärt kvicksilver bildar ytterst svår-lösliga halogenkomplex, de enda komplex man behöver ta hänsyn till i vattensammanhang. Den teoretiska behandlingen av  $\text{Hg}_2^{2+}$ -kemien är därför relativt enkel.

Direkt motsatt är förhållandet med tvåvärt kvicksilver. Det stora flertalet allmänt goda komplexbildare bildar starka komplex med  $\text{Hg}^{2+}$ :

För att förenkla de interna sambandet mellan olika  $\text{Hg}^{2+}$ -komplex har man infört en s.k.  $\alpha$ -koefficient.

Bild 1.

$\alpha$ -koefficientens definition

$$\alpha = \frac{\text{Me}^{n+} + \sum_{n=1}^n \text{MeX}_n + \sum_{m=1}^m \text{MeY}_m + \dots}{\text{Me}^{n+}} = \frac{\sum \text{Me}^{n+}}{\text{Me}^{n+}}$$

Bild 1. visar det allmänna uttrycket för  $\alpha$ , d.v.s. i täljaren summeras alla tänkbara förekommande komplex med metalljonen på valensstadiet  $n+$ . I nämnaren återfinns endast den icke komplext bundna metalljonen. Man kan även se  $\alpha$  som förhållandet mellan totalmängd metalljon på valensstadiet  $n+$  och fri  $Me^{n+}$ .

Bild 2.

$\alpha$ -koefficienten tillämpad på  $Hg^{2+}$ -system

$$\alpha = \frac{Hg^{2+} + \sum_{m=1}^4 HgCl_m + \sum_{n=1}^4 HgBr_n + \sum_{p=1}^2 Hg(OH)_p + \sum_{q=1}^2 HgS_q + \dots}{Hg^{2+}}$$

$$= \frac{\sum Hg^{2+}}{Hg^{2+}}$$

Bild 2. visar tillämpningen av  $\alpha$ -koefficienten på  $Hg^{2+}$ -systemet och några förslag på ett antal tänkbara och i vatten förekommande komplex. I havsvatten, där goda syreförhållanden råder, dominerar kloridkomplexen. Bromidkomplexen är svagare. Vid mindre kloridhaltiga vatten kan vid högre pH kvicksilverhydroxidkomplexen dominera, samt slutligen och mycket viktiga är sulfidkomplexen, som spelar en stor roll där vattnets svavelhalt är relativt hög och där dåliga syreförhållanden råder.

Bild 3.

$\alpha$ -koefficienten i systemet  $Hg^{2+} - Cl^-$

$$\alpha = \frac{Hg^{2+} + HgCl^+ + HgCl_2 + HgCl_3^- + HgCl_4^{2-}}{Hg^{2+}} =$$

$$= 1 + \frac{HgCl^+}{Hg^{2+}} + \frac{HgCl_2}{Hg^{2+}} + \frac{HgCl_3^-}{Hg^{2+}} + \frac{HgCl_4^{2-}}{Hg^{2+}}$$

Bild 3. är en mycket förenklad framställning, som endast visar kvicksilvers kloridkomplex som dessutom är det intressantaste.

På bilden ser man de olika komplexen och för att underlätta framställningen är uttrycket uppdelat i partialbråk.

Bild 4.

Massverkans lag tillämpad på komplexen  $\text{HgCl}$  och  $\text{HgCl}_4$

$$\frac{[\overline{\text{HgCl}^+}]}{[\overline{\text{Hg}^{2+}}][\overline{\text{Cl}^-}]} = K_1; \quad \frac{[\overline{\text{HgCl}_4^{2-}}]}{[\overline{\text{Hg}^{2+}}][\overline{\text{Cl}^-}]^4} = K_1, K_2, K_3, K_4;$$

$$K_1 = 10^{6,8}, \quad K_2 = 10^{6,6}, \quad K_3 = 10^{0,57}, \quad K_4 = 10^{1,46};$$

Konstanter hämtade ur Sillén-Martell: Stability Constants.

Bild 4. visar massverkans lag tillämpad på två av de fyra komplexen och vi ser att vi helt enkelt genom att multiplicera upp uttrycket för kloridjonkoncentrationen erhåller ett uttryck för varje partialbråk för sig.

Bild 5.

$\alpha$ -koefficienten efter insättning av uttrycket för massverkans lag

$$\alpha = 1 + [\overline{\text{Cl}^-}] \cdot 10^{6,8} + [\overline{\text{Cl}^-}]^2 \cdot 10^{13,4} + [\overline{\text{Cl}^-}]^3 \cdot 10^{14,0} + [\overline{\text{Cl}^-}]^4 \cdot 10^{15,4};$$

Bild 5. är den enkla formel man erhåller och ur vilken man kan framräkna inte bara  $\alpha$ -värdet utan även den inbördes relationen mellan komplexen vid en känd kloridjonkoncentration.

Bild 6. $\alpha$  för kloridkomplexen

(Cl <sup>-</sup> )	$\alpha_{\text{HgCl}}$	Mest förekommande jonslag	Typ av vatten
10 <sup>0</sup>	10 <sup>15,4</sup>	(HgCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	havsvatten
10 <sup>-1</sup>	10 <sup>11,7</sup>	(HgCl <sub>2</sub> , HgCl <sub>3</sub> , HgCl <sub>4</sub> )	brackvatten
10 <sup>-2</sup>	10 <sup>9,4</sup>	(HgCl <sub>2</sub> )	brackvatten
10 <sup>-3</sup>	10 <sup>7,4</sup>	(HgCl <sub>2</sub> )	sötvatten
10 <sup>-4</sup>	10 <sup>5,4</sup>	(HgCl <sub>2</sub> )	

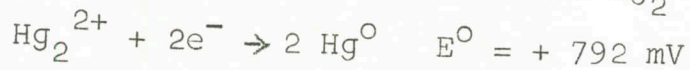
På bild 6. återfinns  $\alpha$ -värden vid några olika klorid-nivåer och även vilket jonslag som mest förekommer. I havsvatten är det sålunda mest HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> varefter vid 0,1 M kloridjonhalt en blandning av ungefärligen lika mängder HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HgCl<sub>3</sub><sup>-</sup> och HgCl<sub>2</sub> förekommer. Vid samtliga lägre kloridjonnivåer dominerar HgCl<sub>2</sub> ända till kloridjonhalten 10<sup>-6</sup>.

Man övergår därefter till beräkning av erforderliga redoxpotentialer för oxidation resp. reduktion.

Bild 7.

Beräkning av erforderliga redoxpotentialer för oxidation resp. reduktion av Hg-salter

a. oxidation av Hg-metall till Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>



$$E = 792 + 30 \text{ Log } (\text{Hg}_2^{2+})$$

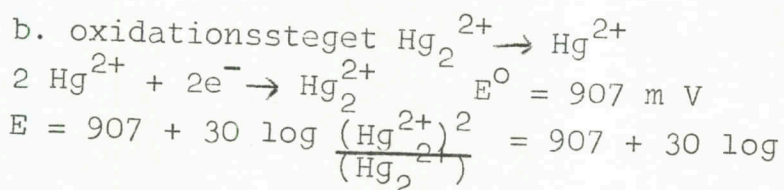
$$L_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 10^{-17} = (\text{Hg}^{2+}) (\text{Cl}^-)^2$$

$$E = 792 - 30 \cdot 17 - 59 \text{ log } (\text{Cl}^-)$$

$$E = 282 - 59 \text{ log } (\text{Cl}^-)$$

Bild 7. visar första oxidationssteget metall till  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Nernst formel kombinerad med löslighetsprodukten för  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ger ett enkelt samband. Man kan således enkelt upprita en rät linje i ett  $E(\text{redox}) = f(\text{Cl}^-)$  i ett diagram, vilket jag strax återkommer till.

Bild 8.



$$\frac{(\text{Hg}^{2+}_{\text{tot}})^2 (\text{Cl}^-)^2}{\alpha^2 \cdot 10^{-17} \text{Hg}^{2+}}$$

Ur ovanstående relation kan den erforderliga potentialen för olika  $\text{Hg}^{2+}$ -nivåer vid kända  $\text{Cl}^-$ -halter beräknas.

På bild 8. härledes andra oxidationssteget  $\text{Hg}_2^{2+}$  till  $\text{Hg}^{2+}$ . Insättes i detta uttryck i stället för  $\text{Hg}_2^{2+}$   $\frac{10^{-17}}{(\text{Cl}^-)^2}$  d.v.s. löslighetsprodukten och i stället för  $(\text{Hg}^{2+})$   $\frac{\text{Hg}^{2+}_{\text{total}}}{\alpha}$  erhålles det nedre uttrycket. Genom att mäta kloridhalten kan man uträkna  $\alpha$  och därefter ansätta vissa nivåer på  $\text{Hg}^{2+}_{\text{tot}}$ . varpå den erforderliga redoxpotentialen kan beräknas. Detta är gjort i det följande diagrammet, bild 9. som även visar första oxidationssteget. Som synes blir den erforderliga redoxpotentialen högre vid högre  $\text{Hg}^{2+}_{\text{tot}}$ , vilket ju är väntat och även framgick av den nyss visade formeln. Här har endast tagits hänsyn till kloridkomplexen och detta bör betonas. Vilka blir då slutsatserna av detta diagram? Två viktiga slutsatser kan dragas, nämligen att det dels är betydligt lättare att oxidera kvicksilver i havsvatten än i sötvatten och dels att 0,5 ppm  $\text{Hg}^{2+}_{\text{tot}}$  eller mer måste finnas för att  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  skall fällas ut. Det sista är mycket viktigt emedan man med stor säkerhet ej överskrider denna nivå i recipientvatten och den kvicksilverfixering till bottensediment som nu skall beskrivas således ej är att hänföras till  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -utfällning utan till tvåvärt kvicksilver, komplext bundet till det organiska materialet

Eredox = f (Cl<sup>-</sup>)

Bild 9

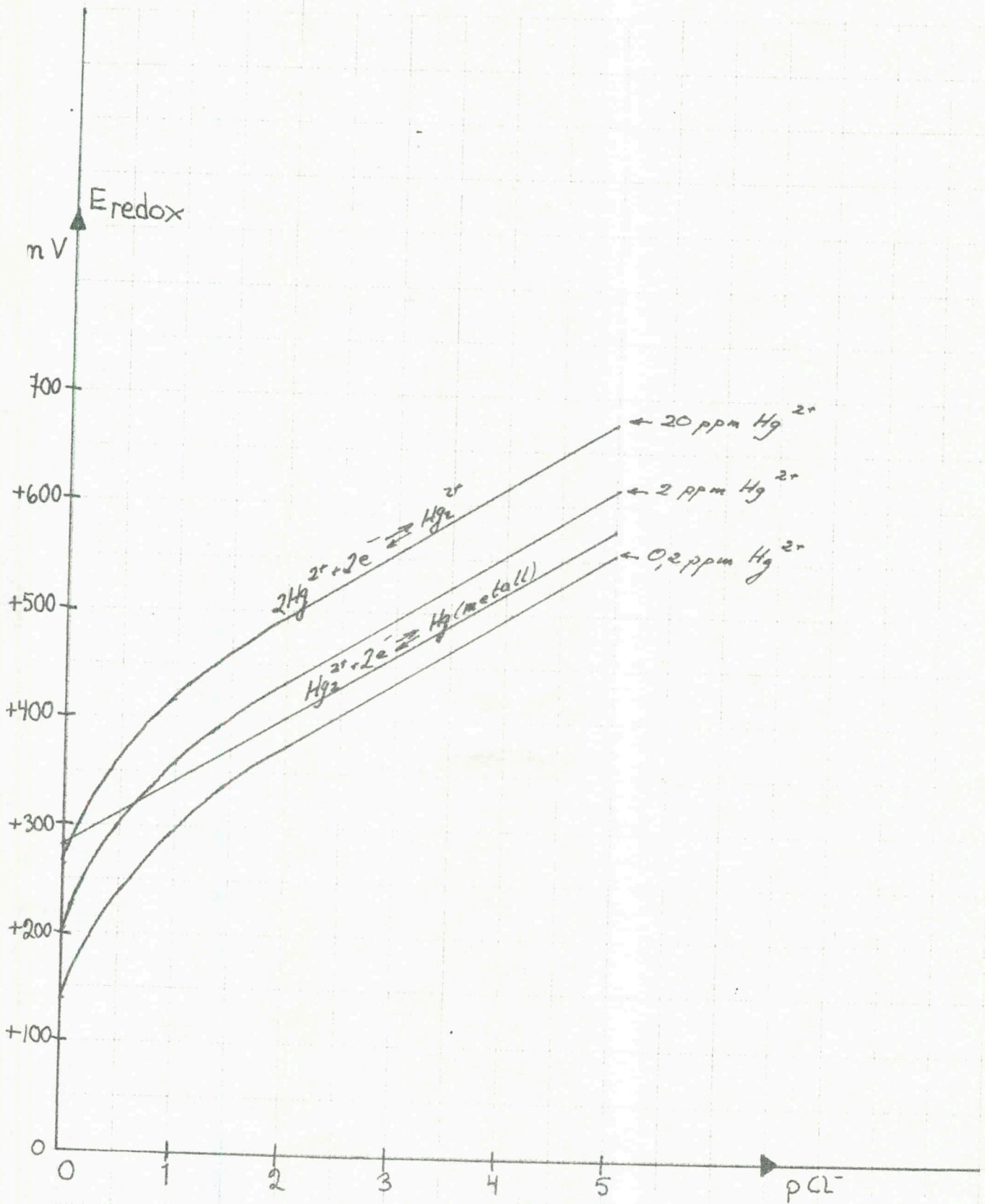


Bild 10.

$\alpha$ -koefficienten sedd som konkurrensfaktor mellan två eller fler komplex

$$\alpha_{\text{Hg-total}} = \alpha_{\text{Hg-komplex 1}} + \alpha_{\text{Hg-komplex 2}} + \dots (1)$$

$$\alpha_{\text{Hg-total}} = \alpha_{\text{HgCl}} + \alpha_{\text{slam}} \quad (2)$$

$$\alpha_{\text{slam}} = \frac{\text{Hg}^{2+} + \text{Hg-slam}}{\text{Hg}^{2+}} = 1 + K(\text{slam}) \quad (5)$$

Hur koncentrationsbeskriva (slam) ?

Som framgick av de inledande bilderna är  $\alpha$  = summan av samtliga  $\text{Hg}^{2+}$ -komplex dividerat med fri  $\text{Hg}^{2+}$ . Men man kan också definiera ett  $\alpha$ -värde för varje komplextyp och sedan summera de olika  $\alpha$  varvid man gör ett obetydligt matematiskt fel. Bild 10. visar denna summering. Ofta visar det sig då att ett av komplexen överväger så mycket att de andra blir försumbara. Man kan alltså säga att varje komplex konkurrerar om kvicksilvret med sin  $\alpha$ -faktor och huruvida detta komplex går segrande ur leken, beror på dess  $\alpha$ -faktor i relation till de övrigas. Om man således matchar ett kvicksilverkloridkomplex mot ett slam, i detta fall bottensediment, kan man genom att undersöka var kvicksilvret finns bundet uttala sig om det okända slammets kvicksilverbindande förmåga. Eftersom man tillsätter kloridjoner i form av NaCl till lösningen känner man kloridkomplexets  $\alpha$ -värde. Återfinns alltså kvicksilvret i lösningen kan man säga att  $\alpha$ -kloridkomplex är större än  $\alpha$ -slamkomplex och om kvicksilvret återfinns i slammet att  $\alpha$ -slamkomplexet är större än  $\alpha$ -kloridkomplex. I samband med detta ställes frågan "Hur koncentrationsbeskriva (slam)?"

Bild 11.Försök med fiskavföring

Test 1. 1 g fiskavföring (torrsubstans)  
 25 ml vattenledningsvatten  
 pH-buffring med  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  pH = 6,6  
 $E_{\text{redox}}$  - buffring till + 350 m V med  
 systemet  $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$  ( $E_{\text{redox}} > + 300$ )  
 Till systemet sättes 25 ml  
 1 ppm  $\text{Hg}^{2+}$  i 2 M NaCl  
 Efter 5 min uttages 20 ml prov  
 med pipett (slam + lösning)  
 Provet filtreras, filtret och filterkaka  
 analyseras på Hg-förekomst  
 Resultat: filtret 0  $\mu\text{g}$   $\text{Hg}^{2+}$   
 filterkaka 10  $\mu\text{g}$   $\text{Hg}^{2+}$   
 $\alpha_{\text{HgCl}}$  (Cl = IM) =  $10^{15,4}$   
 $\alpha_{\text{Hg-slam}}$  >  $10^{15,4}$

Bild 12.

Test 2. S:a försök med  $\text{Br}^-$   
 Resultat: filtrat = 0  $\mu\text{g}$   
 filterkaka = 10  $\mu\text{g}$   
 $\alpha_{\text{Hg Br}}$  ( $\text{Br}^- = \text{IM}$ ) =  $10^{21}$   
 $\alpha_{\text{Slam}}$  >  $10^{21}$

På Bild 11. och 12. beskrives två experiment.

Som synes visar sig  $\alpha$ -koefficienten för nämnda slam överstiga  $10^{15,4}$  och även  $10^{21}$ .

Bild 13.Beräkning av erforderlig potential för oxidation av Hg-metall till  $\text{Hg}^{2+}$ 

$$E = 850 + 30 \log \frac{\text{Hg}^{+2}_{\text{tot}}}{a}$$

insättes  $a = 10^{21}$  erhålles

$$E = 230 + 30 \log \text{Hg}^{2+}_{\text{tot}}$$

sättes  $\text{Hg}^{2+}_{\text{tot}} = 2 \text{ ppm} = 10^{-5} \text{ M}$  erhålles

$$E = + 80 \text{ mV}$$

Konsekvensen blir att man kan göra följande kalkyl. Den erforderliga potentialen är så låg som +80 mV, en potential som mycket väl förekommer i bottensediment där metalliskt kvicksilver får antas avsätta sig, då risk för sådant utsläpp finns. För att konfirmera den ungefärliga riktigheten av ovannämnda påstående vid beräkning av erforderlig potential för kvicksilveroxidation gjordes följande experiment. I ett provrör med samma fiskslamtyp som ovan tillsattes en droppe kvicksilvermetall och omskakades något. Provet fick stå 10 dagar varefter överdelen av slammet avdrogs för sig och den undre delen som varit i kontakt med metallytan analyserades på  $\text{Hg}^{2+}$  enligt följande förfarande. Provet lakades i dest.vatten varvid metalliskt kvicksilver satte sig på botten av lakkärlet. Överdelen med slam överfördes till en gasabsorptionsflaska varefter kvävgas bubblades igenom provet samtidigt som gastvättflaskan värmdes. Vid gasgenombubblingen avdunstade resterande mikrokvantiteter metalliskt kvicksilver. På slammet gjordes därefter Hg-analys varvid provet befanns innehålla ca 10  $\mu\text{g}$ . Hg bundet som  $\text{Hg}^{2+}$ -komplex. Oxidationen förlöper ytterst långsamt vilket får anses bero på metallens låga löslighet i vatten.

Denna metod kan generaliseras. Metoden bygger ju helt enkelt på att matcha metalljonen mellan ett fast komplex, slammet, och ett lösligt komplex vars komplexbildande data är kända. För nästan varje metalljon existerar dylika starka komplexbildare och som är lösliga. EDTA är ju en typisk sådan men många fler finns. Man kan här variera  $\alpha$ -EDTA-Metall-komplexet dels med EDTA koncentrationen, dels med pH inom de gränser som kan anses rimliga ur det organiska slammets synpunkt. Ur det erhållna värdet på  $\alpha$ -koefficienten kan sedan de tre intressanta egenskaperna undersökas komplexets styrka, - kinetikstudier av metallfixeringen, - den erforderliga potentialen för att bryta komplexet, endera för oxidation eller reduktion.

Slutligen några negativa synpunkter.

- 1) Man måste vara ganska väl förtrogen med den metall med vilkens irrgångar man sysslar. En mycket god hjälp har man av boken Sillén-Martell: Stability Constants.
- 2) När man väl inskaffat denna bok bör man kritiskt granska den lösning vari konstanterna mätts. Precisionen på  $\alpha$  bör inskränka sig till hela tiopotenser.
- 3) Reaktionerna med bottensedimenten är ofta irreversibla, något som försvårar den teoretiska behandlingen och även den praktiska. För kvicksilvers del vågar man kanske anta att detta binder sig till proteinmaterial, kanske mest där till SH-gruppen i cystein och att därvid proteinets tertiärstruktur förändras så att kvicksilver blir mekaniskt inneslutet i molekylen, oåtkomligt för komplexbildaren. Ytterligare kan man tänka sig att tvåvärt kvicksilver bryter -S-S- bryggan i cystin och bildar ett chelat och som med stor sannolikhet är ytterligt starkt fixerat rent kemiskt. Detta sista är, får väl betonas, tillsvidare endast arbetshypoteser från författarens sida.