

Heroplossingspolarografie voor automatische meting van cadmium, lood en koper in water

1. Inleiding

In verband met de grote toxicologische betekenis wordt de laatste jaren op grote schaal onderzoek verricht naar het voorkomen van de zogenaamde zware metalen in oppervlaktewater en drinkwater. Bij de 2e ministerconferentie in het kader van de Internationale Rijn Commissie op 4 en 5 december 1973 in Bonn is onder meer besloten lood en koper op de zgn. grijze en cadmium op de zgn. zwarte lijst te plaatsen. De door de WHO voorgestelde maximaal toelaatbare concentraties voor



DRS. B. J. A. HARING

Chemisch-biologische afdeling
van het Rijksinstituut voor
Drinkwatervoorziening

cadmium en lood in drinkwater zijn resp. 0,005 en 0,05 mg/l. Voor koper wordt overleg gepleegd over een niveau van 0,05 mg/l. Voor de analyse van deze zware metalen wordt doorgaans gebruik gemaakt van atomaire absorptie spectrofotometrie. Ook andere technieken met name heroplossingspolarografie lijken echter goed bruikbaar en kunnen tevens voordelen bieden met het oog op automatisering.

Doel van het hier beschreven onderzoek was na te gaan of m.b.v. polarografie een automatische methode voor het meten van cadmium, lood en koper ontwikkeld kan worden, en tevens meer informatie te krijgen over de vorm waarin het metaal zich in het water bevindt. Dit laatste is vooral van belang bij de bestudering van mobilisatie processen van zware metalen die voor een belangrijk deel aan slib zijn geadsorbeerd en als zodanig in spaarbekkens kunnen worden geaccumuleerd.

2. Werking heroplossingspolarografie

[2, 3, 4, 5]

Polarografie is een elektrochemische analyse-methodiek, waarmee oxideerbare en reduceerbare stoffen door respectievelijk oxidatie en reductie aan een elektrode bepaald kunnen worden.

Voor de bepaling van zware metalen wordt veelal gebruik gemaakt van heroplossingspolarografie. De hierbij gebruikte kwikelektrode (hangende kwikdruppel of kwikfilm elektrode) wordt gedurende een bepaalde tijd op een dusdanige potentiaal gehouden dat in het water aanwezige metaalionen aan de elektrode reduceren en onder amalgaam-vorming in het kwik oplossen. Tijdens dit pre-concentratie proces van de metalen in de kwikelektrode dient de oplossing voldoende in beweging

te zijn daar anders een concentratie gradiënt van de metaalionen in de buurt van de elektrode zou ontstaan.

Na deze pré-elektrolyse wordt de potentiaal van de kwikelektrode lineair met een bepaalde snelheid (5 mV/sek) verhoogd. De metalen zullen als hun zogenaamde halfwaarde potentiaal bereikt is achtereenvolgens door oxidatie weer in oplossing gaan, terwijl de stroom die daarmee gepaard gaat een maat is voor de concentratie van de verschillende metalen. Het is duidelijk dat de heroplossingspolarografie alleen gebruikt kan worden voor de analyse van amalgaam vormende metalen, zoals cadmium, lood en koper.

3. Complexering van metalen

Metaalionen in oppervlaktewater kunnen gebonden worden aan anorganische of organische stoffen.

Tot de anorganische groep behoren chloride, carbonaat en sulfaationen.

Tot de organische liganda behoren humuszuren, porphyrienen, NTA en dergelijke. Voor zwakke metaalcomplexen vindt een verschuiving van de halfwaardepotentiaal in negatieve richting plaats.

Metalen welke gecomplexeed zijn met sterke complexvormers zoals ethyleen-diamine-tetra-azijnzuur (EDTA) kunnen door hun sterische omhulling niet aan de kwikelektrode gereduceerd worden. De poligrafische bepaling ervan is pas dan mogelijk als deze metalen uit hun complexen zijn vrijgemaakt.

Met perchloorzuur (0,01 N) worden de liganda van deze complexgebonden metalen grotendeels uitgewisseld [1].

Op deze wijze kan in drinkwater vrij- zowel als complexgebonden cadmium, lood en koper bepaald worden.

In oppervlaktewater zijn cadmium en vooral lood en koper voor een belangrijk deel aan het zwevend stof gebonden, ook na aanzuren met perchloorzuur blijft een gedeelte van de metalen aan het slib zitten. Slechts na destructie door droogdampen van het monster met 30 % H₂O₂ en gec. HNO₃ (1 ml H₂O₂ + 1 ml HNO₃ op 25 ml water) kan een totaal metaalgehalte gemeten worden [6]. Een illustratie van de op deze

wijze gemeten loodgehalten in Rijn- en Maaswater geeft tabel I.

Het percentage van het met perchloorzuur uitwisselbare loodgehalte ligt voor de onderzochte monsters in de Maas duidelijk lager dan voor de Rijnmonsters. Een mogelijke oorzaak hiervan is dat het merendeel van het aanwezige lood in het Maaswater van natuurlijke herkomst is en zich bevindt in de moeilijk te ontsluiten minerale sedimentfractie. Omdat m.b.v. polarografie een onderscheid kan worden gemaakt tussen 'vrije' en 'complexgebonden' metaalionen is het ook mogelijk om met deze techniek de snelheid te bestuderen van processen waarbij metalen aan liganda en kleimineralen gebonden worden [8].

4. Eigenschappen van de kwikfilm elektrode [9, 10]

De op het RID gebruikte elektrode bestaat uit een met was geïmpregneerde grafietstaaf, waarvan de onderzijde gepolijst is. Op dit gepolijste oppervlak wordt elektrolytisch een dunne kwikfilm aangebracht. De respons van deze kwikfilm-grafiet elektrode is afhankelijk van de kwaliteit van de kwikfilm. Deze kan veranderen door de vorming van intermetallische verbindingen in de kwikfilm of door absorptie van oppervlakte actieve stoffen.

Sommige metalen zoals nikkel en cobalt reageren met kwik en vormen verbindingen die niet meer uit de kwikfilm gestript kunnen worden, anderen zoals koper en zink vormen een intermetallische verbinding in de kwikfilm. Door ophoping van dergelijke verbindingen zal de respons van de kwikfilm veranderen [7].

Als aan een standaardoplossing van lood en koper een ligand als humuszuur wordt toegevoegd zullen de stripping pieken van de metaalionen afnemen en verschuiven. Volgens D. N. Hume en J. N. Carter [5] is de oorzaak niet alleen complexvorming met lood en koper maar ook adsorptie van humuszuur aan de kwikfilm, waardoor afscherming van de kwikfilm voor de te reduceren metaalionen plaatsvindt. Zij toonden dit aan doordat de kwikfilm elektrode zich hetzelfde bleef gedragen bij directe overbrenging naar een 'schone' standaardoplossing.

TABEL I - Bepaling van het met perchloorzuur uitwisselbare loodgehalte in Rijn- en Maaswater.

rivier	monsteromschrijving		totaal lood na destructie in µg/l	lood in µg/l zonder voorafgaande destructie	percentage van het met perchloorzuur uit- wisselbare loodgehalte
	plaats	datum			
Maas	Eijsden	13-9-73	14	7	50
Maas	Grave	13-9-73	16	8	50
Maas	Keizersveer	13-9-73	11	5	45
Maas	Grave	26-9-73	12	7	58
Rijn	Gorkum	27-9-73	25	20	80
Rijn	Vreeswijk	27-9-73	26	20	77
Rijn	Kampen	27-9-73	25	20	80

Met humuszuur, dat op het RID uit aarde werd geëxtraheerd, kon wel complexvorming met lood en koper aangetoond worden doch geen adsorptie aan de kwikfilm.

5. Werkwijze

Een schema van de opstelling is weer gegeven in afb. 1.

De opstelling bestaat uit:

1. Een perspex doorstroomcel (zie afb. 2 en 3) met een inwendig volume van 1,5 ml.
2. Een PAR Model 174 Polarographic Analyser.
3. Een Houston 2000 X Y rekorder.
4. Een peristaltische slangenpomp (Verder). Het slangenmateriaal is van tygon.

Door zuiver stikstofgas door te leiden werden de watermonsters tevoren zuurstofvrij gemaakt om de reductiestroom van zuurstof welke storend kan werken te voorkomen.

Alle bepalingen werden uitgevoerd in 0,01 N perchloorzuur milieu.

De potentiaal waarbij de pré-elektrolyse plaatsvindt moet ten minste 200 mV negatiever zijn dan de halfwaarde potentiaal van het te bepalen metaalion.

Bij de bepaling van cadmium, lood en koper in 0,01 N perchloorzuur milieu was de pré-elektrolyse potentiaal $-1,0$ V t.o.v. de verzadigde calomel elektrode.

De halfwaarde potentialen van cadmium, lood en koper zijn dan resp. -580 mV, -390 mV en $+15$ mV.

Tijdens de pré-elektrolyse wordt de oplossing d.m.v. een peristaltische slangenpomp en een doorstroomcel langs de elektroden gepompt.

Gedurende het scannen van de elektrode potentiaal wordt de pomp stopgezet.

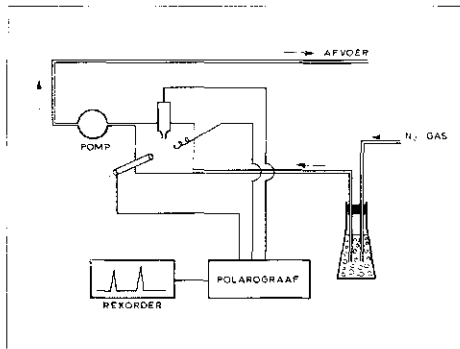
Het aanbrengen van de kwikfilm op de elektrode kan op twee manieren gebeuren:

- 1e. De kwikfilm wordt tevoren aangebracht door gedurende 15 minuten een oplossing met 20 mg Hg^{2+} /l door de cel te pompen (1 ml/sek), waarbij de potentiaal van de elektrode op $-1,0$ V t.o.v. de referentie elektrode wordt gehouden. Bij langdurige metingen (16 uur met deze elektrode aan standaardoplossingen van Cd, Pb en Cu in aqua bidest) ($0,01$ N $HClO_4$) bleek de respons van de elektrode niet te veranderen.

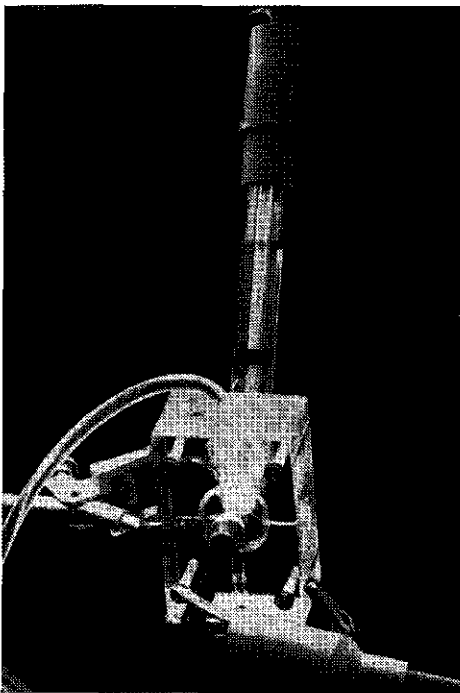
Tijdens metingen aan drinkwater nam de respons voor Cd en Pb langzaam toe, waarbij de toename van de Cd piek t.o.v. de Pb piek groter was.

Als bij ijking blijkt dat de respons van de elektrode afneemt wordt nadat het werkzaam oppervlak met tissues is schoon-geveegd een nieuwe kwikfilm aangebracht.

- 2e. Aan de te analyseren oplossing wordt

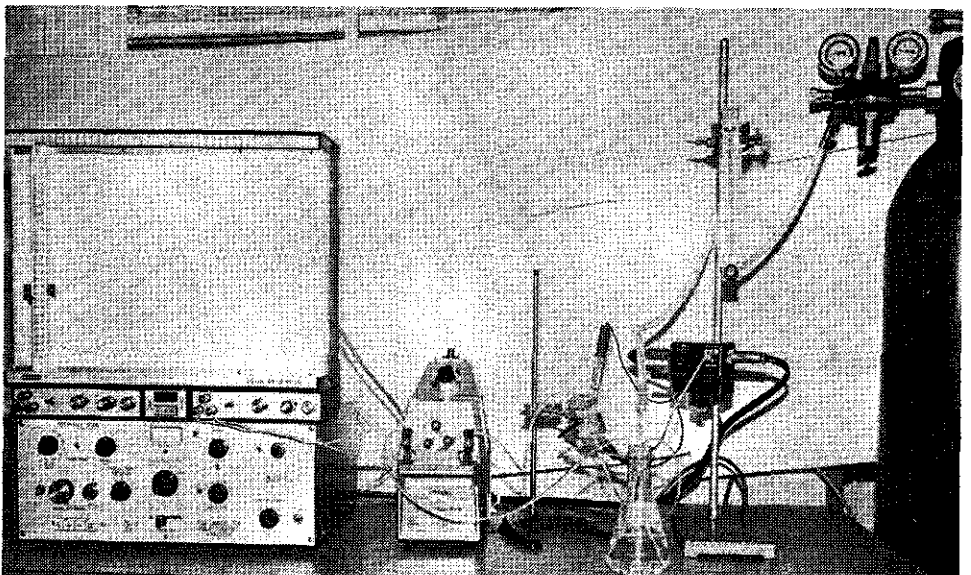


Afb. 1.



Afb. 2.

Afb. 3.



Hg^{2+} (10 mg/l) toegevoegd. Het aanbrengen van de kwikfilm en de pré-concentratie van de metaalionen kan nu in één stap geschieden. Het voordeel van deze methode is dat men altijd een kwikfilm met een schoon oppervlak heeft.

Mogelijk zou na meerdere analyses de respons van de elektrode kunnen veranderen doordat de kwikfilmdikte toeneemt. Bij een proef, waarbij gedurende 24 uur cadmium, lood en koper in monsters van oppervlaktewater werden gemeten, bleek de respons van de elektrode tijdens de eerste 3 metingen toe te nemen om vervolgens constant te blijven.

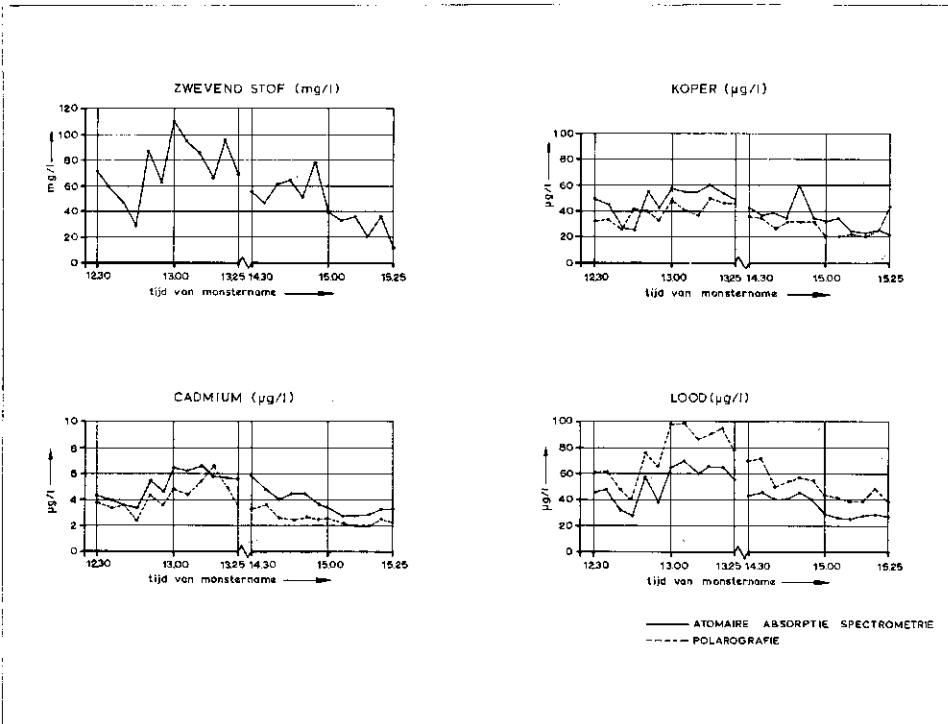
Meetresultaten in rivierwater

Teneinde de resultaten die met heroplossingspolarografie worden verkregen te kunnen vergelijken met de uitkomsten van atomaire absorptie spectrometrie, werd Merwedewater bij Gorkum op 19-3-'74 bemonsterd. Voor de polarografische bepaling werden de watermonsters aangezuurd met perchloorzuur tot $pH = 2$. Twee dagen later werden ze geconcentreerd, waarna aan elk monster 10 mg/l $Hg(NO_3)_2$ werd toegevoegd.

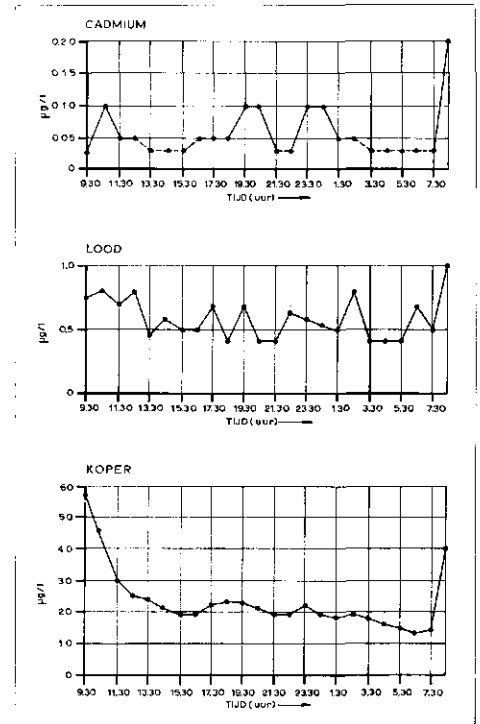
Ook met behulp van atomaire absorptie werd van dezelfde monsters het cadmium, lood en kopergehalte bepaald. De voorbehandeling bestond hier slechts uit het aanzuren van het ongecentreerde water tot $pH = 2$ met salpeterzuur.

De grafieken in afb. 4 geven de gemeten gehalten aan zwevend stof, cadmium, lood en koper weer.

De verschillen tussen beide analysemethoden ontstaan doordat bij atomaire absorptie matrixeffecten een belangrijke rol spelen; bij de polarografische bepaling zullen na aanzuren met perchloorzuur de metaalionen



Afb. 4 - Vergelijking van de meetuitkomsten van koper, cadmium en lood met heroplossingspolarografie en atomaire absorptie spectroscopie van de Waal te Gorinchem (19-3-'74).



Afb. 5 - 24 uur meting van cadmium, lood en koper in perifeer drinkwater (RID, Den Haag 25 en 26-6-'74).

TABEL II - Bepaling van cadmium, lood en koper in perifeer drinkwater (alle concentraties in µg/l).

	direkt			na 2 minuten doorstroming		
	cadmium	lood	koper	cadmium	lood	koper
Dordrecht	0,1	2,5	170	< 0,1	0,7	42
Dordrecht	0,2	118	480	< 0,1	35	50
Dordrecht	< 0,1	192	9	< 0,1	43	3
Rotterdam	< 0,1	26	760	< 0,1	90	280
Rotterdam	< 0,1	2,0	60	< 0,1	15	15
Rotterdam	< 0,1	80	7	< 0,1	47	5
Delft zuid	< 0,1	1,0	505	< 0,1	1,0	495
Delft zuid	< 0,1	2,0	90	< 0,1	1,6	90
Delft zuid	< 0,1	19	80	< 0,1	23	44
Den Haag	< 0,1	102	9	< 0,1	56	2
Rijswijk	< 0,1	2,2	450	< 0,1	1,1	184
Woerden	< 0,1	3,0	620	< 0,1	1,5	160
Den Haag	< 0,1	202	55	< 0,1	54	11
Voorburg	< 0,1	118	166	< 0,1	25	52
Den Haag	< 0,1	110	39	< 0,1	44	7
Pijnacker	0,2	14	570	< 0,1	10	190

niet volledig van het zwevend stof worden vrijgemaakt. Opvallend is dat ondanks dat bij lood hogere waarden worden gevonden met de polarograaf (correlatiecoëfficiënt van 0,966 met atomaire absorptie spectroscopie). Tevens tonen deze grafieken vooral t.a.v. lood het verband tussen de concentratie aan metaal en het zwevend stof gehalte aan (correlatie coëfficiënt 0,87).

Meetresultaten in drinkwater

Een eerste toepassingsgebied voor automatische meting van cadmium, lood en koper m.b.v. polarografie lijkt te liggen in het bestuderen van kwaliteitsveranderingen van het gedistribueerde leidingwater.

Oriënterende metingen in drinkwater bleken zoals te verwachten sterk afhankelijk te zijn van het leidingmateriaal. In tabel II zijn voor enige drinkwatermonsters die 'direct' en na twee minuten doorstroming zijn genomen de gehalten aan cadmium, lood en koper naast elkaar gezet. De VEWIN-aanbevelingen (1961) voor het oplossend vermogen van water voor lood en koper (resp. 0,3 en 3 mg/l na 16 uur stilstand in de leiding) worden hier niet overschreden. Men kan echter verwachten dat in gebieden waar het drinkwater een lagere hardheid heeft het metaaloplossend vermogen groter zal zijn zodat de normen daar mogelijk wel worden overschreden. Opvallend is verder dat in torenflats, waar het leidingmateriaal

veelal uit koper bestaat, ook na enkele minuten doorstroming geen daling van het kopergehalte blijkt op te treden voor de hooggelegen tappunten. Bij een 24 uren meting van drinkwater uit een koperleiding bleken voor de lood- en cadmiumgehalten nauwelijks veranderingen in de tijd op te treden, wel duurde het enige uren voordat de hoeveelheid koper die door het leidingmateriaal werd afgegeven constant was (afb. 5).

6. Conclusie

1. Bij het epidemiologisch onderzoek betreffende de invloed van het gehalte aan zware metalen in drinkwater zal een geautomatiseerde bepaling van belang zijn.
2. Ook wat betreft het onderzoek naar de herkomst en naar mobilisatieprocessen van zware metalen in oppervlaktewater kan polarografie, vanwege het onderscheid dat ermee gemaakt kan worden tussen 'vrije' en 'gebonden' metaalionen, een belangrijke rol spelen.
3. Zo kan de snelheid waarmee zware metaalionen aan zwevend stof adsorberen polarografisch bepaald worden.
4. Gebleken is dat het zwevend stof in Rijn- en Maaswater verschillen vertoont voor wat betreft de wijze waarop zware metalen eraan adsorberen.

Literatuur

1. Allen, H. E., Matson, W. R. and Mancy, K. H. *Trace Metal Characterization in Aquatic*

- Environments by Anodic Stripping Voltammetry*. Journal WPCF, April 1970.
2. Seitz, W., Jones, R., Klatt, L. N., Mason, W. D. *Anodic Stripping Voltammetry at a Tubular Mercury-Covered Graphite Elektrode*. Anal. Chem. Vol. 45, No. 6, 1973.
 3. Liebermann, S. H., Zirino, A. *Anodic Stripping Voltammetry of Zinc in Seawater with a Tubular Mercury Graphite Electrode*. Anal. Chem. Vol. 46 No. 1, 1974.
 4. Mc Clelland, N. I. and Mancy, K. H. *Water Quality Monitoring in Distribution systems*. Journal AWWA, December 1972.
 5. Hume, D. N. and Carter, J. N. *Characteristics of the Mercury Coated Graphite Electrode in Anodic Stripping Voltammetry*. Chemia Analityczna, 17, 747 (1972).
 6. Chan, Y. K. and Lum Shue-Chan, K. *Determination of labile and strongly bound metals in lake water*. Water Research, Vol. 8, 383-388 (1974).
 7. Kozlovsky, M. and Zebreva, A. *Intermetallic compounds in Amalgams*. Kirov Kazakh University, Alma-Atta, USSR.
 8. Shuman, M. S. and Woodward, G. P. Jr. *Chemical Constants of Metal Complexes from a Complexometric Titration Followed with Anodic Stripping, Voltammetry*. Anal. Chem. Vol. 45 nr. 12 (1973).
 9. Roe, D. K. and Toni, J. E. A. *An Equation for Anodic Stripping Curves of Thin Mercury-film Electrodes*. Anal. Chem. Vol. 37 no. 12 (1965).
 10. Florence, T. M. *Anodic Stripping Voltammetry with a Glassy Carbon Electrode Mercury-Plated in situ*. J. Electro anal. Chem. 27 (1970) 273-281.

