

Bepaling van sporen lood, koper, zink, cadmium, nikkel, kobalt, mangaan en ijzer in water d.m.v. gelijktijdige extractie en atoomabsorptiespectrofotometrie

Inleiding

Bij de analyse van sporelementen in oppervlaktewater ontstaan problemen die worden veroorzaakt door de aanwezigheid van variabele hoeveelheden zwevende stof van wisselende samenstelling. Onderstaand artikel beschrijft een analysemethode geschikt voor gecentrifugeerd oppervlaktewater en drinkwater. De beschreven methode is niet in staat alle in ongecentrifugeerd oppervlaktewater aanwezige elementen *volledig* in oplossing te brengen. In de meeste gevallen echter zal, behalve voor ijzer, het achtergebleven materiaal verwaarloosbaar zijn. Voor een exakte analyse, vooral bij aanwezigheid van grote hoeveelheden slib, dient dit laatste afgecentrifugeerd en afzonderlijk geanalyseerd te worden.

Bij de ontwikkeling van deze methode is er van uitgegaan dat de uiteindelijke gehaltebepalingen worden uitgevoerd met behulp van atoomabsorptiespectrofotometrie (AAS) in een acetyleen/lucht vlam. Een extractie/concentratieprocedure is derhalve noodzakelijk om de voor de meeste elementen vereiste detectiegrens van 1 microgram/l te bereiken. Gelijktijdige extractie van een zo groot mogelijk aantal te bepalen sporelementen verdient hierbij de voorkeur. In de literatuur zijn reeds verscheidene procedures hiervoor beschreven (zie bijv. ref. 1, 2 en 3), waarbij uitgegaan wordt van directe verstuiving van het organische extract in de vlam.

Bij de voorbereidende experimenten is gebleken dat een oxydatieve voorbehandeling van het monster noodzakelijk is. Hiervoor is steeds ammoniumperoxodisulfaat toegepast. Daar restanten oxydatiemiddel de extractie ongunstig beïnvloeden wordt daarna een overmaat ascorbinezuur toegevoegd, waardoor bovendien eventueel gevormd MnO_2 weer in oplossing gaat.

De extractie van bovengenoemde elementen is nagenoeg volledig als een ammoniumpyrrolidinedithiocarbamaat (APDC)/methyl-iso-butylketon (MIBK) extractie wordt toegepast, gevolgd door een tweede extractie met diëthylammonium-diëthyl-dithiocarbamaat (DADDTc)/chloroform ($CHCl_3$) [4].

Hoewel metingen met AAS in organische oplosmiddelen het voordeel van een versterkingseffect („enhancement”) bieden [1, 3], wordt deze verhoging van de gevoeligheid weer teniet gedaan door de snellere consumptie van het extract, waarin immers een groot aantal elementen moet worden bepaald. Door het soms sterk variërende gehalte aan metaalchelaten wordt de vlam beïnvloed, waardoor een belangrijke onnauwkeurigheid in de meting kan ontstaan. De extracten zijn, vooral bij aanwezigheid van ijzer, niet houdbaar, terwijl bovendien aan elke serie een aantal standaarden en blanco's moet worden toegevoegd. Hierdoor kan slechts een beperkt aantal monsters gelijktijdig in bewerking genomen worden. Re-extractie in verdund zuur van de in de organische vloeistof geconcentreerde elementen maakt het mogelijk concentratiemetingen te verrichten tegen direct in verdund zuur bereide standaardoplossingen, hetgeen een grote tijdsbesparing inhoudt. De vlamruis is beduidend minder, waardoor de detectiegrens gunstiger wordt. Als bijkomend voordeel kan vermeld worden, dat re-extractie de mogelijkheid biedt uitputtend met het organische oplosmiddel te extraheren, daar de hoeveelheid organische vloeistof geen invloed meer heeft op de concentratiemeting.

Om moleculaire absorptie, veroorzaakt door de in het zure

extract opgeloste organische stoffen, te voorkomen is het nodig dit extract te wassen met chloroform. De op deze wijze verkregen zure extracten zijn minstens een week houdbaar, waardoor een aanmerkelijk groter aantal monsters in bewerking genomen kan worden. Bij de normaal in oppervlaktewater voorkomende concentraties storen de geëxtraheerde elementen elkaar niet.

Extractie-opbrengst

Uitgaande van 1 liter gedestilleerd water met standaard toevoegingen van de diverse elementen werden van verschillende extractie-procedures de opbrengstpercentages bepaald. De concentraties in de extracten werden gemeten met behulp van een Varian Techtron AA5 atoomabsorptiespectrofotometer met een acetyleen/lucht vlam. Van een aantal hierna volgende procedures met goede opbrengsten worden in tabel I de resultaten samengevat.

Procedure 1: Monster op pH 4, extractie met MIBK na toevoeging van APDC [1], re-extractie met verdund salpeterzuur onder toevoeging van broom.

Procedure 2: Monster op pH 4, extractie met chloroform na toevoeging van APDC, verder als procedure 1.

Procedure 3: Monster op pH 4, schudden met DADDTc in chloroform, op pH 7 brengen met KOH-oplossing [4] en weer schudden, verder als procedure 1.

Procedure 4: Monster op pH 4, schudden met DADDTc in chloroform na toevoeging van APDC, verder als procedure 3.

TABEL I - Opbrengstpercentages bij verschillende extractie-procedures

Procedure	Pb	Cu	Zn	Cd	Ni	Co	Mn
1	100	100	100	55	100	100	0
2	100	95	100	100	95	25	10
3	100	85	95	100	85	65	90
4	100	95	100	95	90	35	90

Van elk element was 50 microgram toegevoegd; de opbrengstpercentages zijn afgerond op veelvoud van 5%. Het element ijzer werd pas in een later stadium bij het onderzoek betrokken. Opvallend zijn bij procedure 1 de lage cadmium- en mangaanopbrengsten, terwijl alle andere procedures lage kobaltopbrengsten geven.

Op grond van bovenstaande resultaten werd een nader onderzoek ingesteld naar een gecombineerde extractieprocedure met APDC/MIBK en DADDTc/ $CHCl_3$.

Om de eventuele invloed vast te stellen van de, voor oppervlaktewater noodzakelijke, oxydatieve voorbewerking werd deze op de standaardoplossing (50 μg van elk element per liter) toegepast (zie Voorschrift).

Twee van de onderzochte extractieprocedures zijn hieronder vermeld en de resultaten ervan in tabel II weergegeven. Ook hier zijn de opbrengstpercentages afgerond op veelvouden van 5%.

Procedure 5: Voeg aan de inhoud van de scheitrechter 25 ml APDC-oplossing 3% en 50 ml MIBK toe, schud

1 minuut, tap de waterlaag af en breng de MIBK-laag over in een scheitrechter van 100 ml. Giet de waterige vloeistof terug in de grote scheitrechter en breng de vloeistof op pH 7 (met KOH-oplossing). Voeg 40 ml DADDTC-oplossing 2 % in chloroform toe, schud 1 minuut en voeg de organische laag bij de inhoud van de kleine scheitrechter. Schud de verzamelde extracten met 10 ml HNO₃ 1N onder toevoeging van enkele druppels broom. Tap de organische laag af en was het zure extract met 10 ml chloroform.

Procedure 6: Voeg aan de inhoud van de scheitrechter 25 ml APDC-oplossing 3 % en 40 ml MIBK toe, schud 1 minuut en voeg 50 ml DADDTC-oplossing 2 % in chloroform toe. Breng de vloeistof met KOH-oplossing op pH 7 en schud 1 minuut. Tap de organische laag af in een scheitrechter van 100 ml en behandel dit extract als bij procedure 5.

TABEL II - Opbrengstpercentages bij gemengde extractieprocedures.

Procedure	Pb	Cu	Zn	Cd	Ni	Co	Mn
5	100	100	100	100	100	90	100
6	100	100	100	100	100	100	100

Daar de resultaten van procedure 6 voor het element kobalt gunstiger lagen en deze methode bovendien minder bewerkelijk was, werd hiermee verder gewerkt.

Om de invloed van ijzerzouten vast te stellen werd procedure 6 herhaald, waarbij 20 mg ijzer vooraf was toegevoegd. Om uitvlokken van organische ijzerverbindingen in het water te voorkomen, bleek het nodig te zijn eerst de 40 ml MIBK krachtig door het water te schudden en onmiddellijk daarna de APDC-oplossing toe te voegen. De toegevoegde hoeveelheid ijzer bleek geen merkbare invloed op de resultaten van de andere elementen te hebben. Wel werd aangetoond dat het element ijzer eveneens volledig geëxtraheerd wordt.

Tenslotte werden de experimenten volgens procedure 6 nog herhaald, waarbij ook lagere concentraties (tot 5 microgram per liter) van de genoemde elementen werden gebruikt. De opbrengstpercentages varieerden daarbij tussen 97 en 102. Gezien deze gunstige resultaten werd besloten aan de hand van procedure 6 het hieronder beschreven voorschrift voor de bepaling van de genoemde elementen in drinkwater en gecentrifugeerd oppervlaktewater op te stellen en te toetsen aan proefnemingen met oppervlaktewater.

Voorschrift

Voeg aan 500 ml helder (gecentrifugeerd) oppervlaktewater of drinkwater 0,5 ml salpeterzuur 65 % en 5 ml geconcentreerde ammoniumperoxodisulfaatoplossing toe en verhit tot koken. Kook gedurende 10 minuten, laat een minuut afkoelen en voeg 25 ml verdunde ammoniumperoxodisulfaatoplossing toe. Kook in tot 350 ml. Koel af tot 20°, voeg 5 ml ascorbinezuuroplossing toe, meng en wacht 10 minuten. Breng de inhoud van het bekerglas over in een scheitrechter van 500 ml, voeg achtereenvolgens toe 4 ml kaliumhydroxyde-oplossing (tot pH 2 à 2,5) en 25 ml MIBK, schud even en voeg 15 ml APDC-oplossing toe. Schud dan gedurende 30 seconden en breng het geheel met KOH-oplossing op pH 3,5 (controleer met indicatorpapier).

Schud krachtig gedurende 15 seconden en voeg 30 ml DADDTC-oplossing toe, schud even, breng met KOH-oplossing op pH 6-7 en wacht 5 minuten. Schud vervolgens krachtig gedurende 1 minuut, laat de lagen scheiden en tap de organische vloeistof in een scheitrechter van 100 ml af. Schud de waterige laag na met 5 ml DADDTC-oplossing en voeg dit bij de inhoud van de kleine scheitrechter. Indien bij deze na-extractie een rose kleur van het mangaancomplex wordt waargenomen, is de pH-regeling niet goed geweest en dient dit mangaan uitputtend verder te worden geëxtraheerd. De verzamelde organische extracten mogen geen waterdruppels bevatten.

Pipetteer bij de verzamelde extracten 10 ml verdund salpeterzuur en 3 druppels broom. Schud krachtig gedurende

1 minuut, wacht 10 minuten en schud gedurende 30 seconden. Laat de lagen scheiden en tap de organische laag af. Was de salpeterzuuroplossing met 10 ml chloroform, tap de chloroformlaag af en breng de salpeterzuurlaag over in een centrifugebuisje. Centrifugeer 2 minuten en vergelijk de atomaire absorptie met die van gemengde standaardoplossingen in verdund salpeterzuur.

Reagentia en glaswerk

Gedestilleerd water: aqua bidest. uit kwartsapparatuur.

Ammoniumperoxodisulfaatoplossingen:

Los 500 g ammoniumperoxodisulfaat (p.a. Merck) op in gedest. water en vul aan tot 1 liter.

Bereid de verdunde oplossing door de geconcentreerde oplossing met gedest. water 1 : 10 te verdunnen.

Ascorbinezuuroplossing 10 %:

Los 10 g ascorbinezuur (p.a. Merck) op in gedest. water en vul aan tot 100 ml.

Kaliumhydroxyde-oplossing, Merck „Suprapur” 30 %.

Methyl-iso-butylketon (MIBK), p.a. Merck.

Ammoniumzout van tetramethyleendithiocarbaminezuur (APDC), Schuchardt:

Los 2,5 g op in gedest. water en vul aan tot 100 ml.

Breng de oplossing over in een scheitrechter van 100 ml en schud de vloeistof met 25 ml MIBK.

Indicatorpapier, pH 1-12, Dual Tint, Baker.

Diëthylammoniumzout van diëthylthiocarbaminezuur (DADDTC), Schuchardt:

Los 2 g op in chloroform en vul met chloroform aan tot 100 ml.

Chloroform, p.a. Merck.

Salpeterzuur, Merck „Suprapur”:

Vul 70 ml met gedest. water aan tot 1 liter.

Broom, p.a. Merck.

Voor de extracties dient met voorkeur gebruik gemaakt te worden van scheitrecters met teflon kranen. Al het glaswerk dient na reiniging nog eens met ca. 5N salpeterzuur te worden behandeld en nagespoeld te worden met gedestilleerd water.

Instelling van de atoomabsorptiespectrofotometer

Stel de monochromator in op de meest gevoelige absorptielijn van het te meten element. De hoogte van de spleetbrander wordt voor alle elementen zodanig ingesteld dat de lichtbundel net boven de kern van de vlam wordt gesitueerd. Voor zink, mangaan en ijzer wordt de brander, afhankelijk van de gevoeligheid, enigermate dwars geplaatst. Voor lood wordt een koude, niet reducerende acetyleen-lucht vlam gebruikt, voor de andere elementen een hete vlam. Waar nodig wordt schaalexpansie toegepast.

Toepasbaarheid op oppervlaktewater

In eerste instantie werden voor het onderzoek monsters oppervlaktewater met het bijbehorende slib, in feite dus suspensies, gebruikt. Hierop werd de analyse toegepast volgens het voorafgaande voorschrift. Van elk monster werd op deze wijze naast het gehalte (x) van ieder element, tevens het gehalte (y) in een met een gelijke hoeveelheid gedestilleerd water verdunde suspensie en het gehalte (z) in een met gelijke hoeveelheid standaardoplossing (concentratie a) verdunde suspensie bepaald. In het ideale geval moeten dus de volgende betrekkingen gelden:

$$y = \frac{1}{2}x$$

$$z = \frac{1}{2}x + \frac{1}{2}a$$

Na aanvankelijke moeilijkheden met het homogeniseren van de monsters bleken deze relaties gevolgd te worden binnen een nauwkeurigheid van ca. 5 % voor concentraties $x > 10 \mu\text{g/l}$ voor alle elementen met uitzondering van cadmium, waarvoor deze nauwkeurigheid bereikt werd bij concentraties $> 1 \mu\text{g/l}$.

Bij een nader onderzoek van de residuen zwevende stof van

enkele onderzochte monsters bleek evenwel, dat een deel van de te bepalen elementen hierin achtergebleven was. In de meeste gevallen zal dit echter een betrekkelijk kleine fout veroorzaken in de gehalten van de elementen Pb, Cu, Zn, Cd, Ni en Mn. Zo bleek bij een onderzoek van 6 monsters Waalwater de afwijking van het ware gehalte voor Cu, Zn, Cd en Mn hoogstens 5 % en voor Pb en Ni hoogstens 10 % te zijn. Voor Fe kan de bepaling niet toegepast worden bij aanwezigheid van zwevende stof, terwijl het Co-gehalte in de Rijn te laag is om duidelijk te kunnen vaststellen of hier te hoge afwijkingen kunnen optreden.

Strikt genomen mag deze redenering niet toegepast worden op andere monsters oppervlaktewater, vooral als aanzienlijke hoeveelheden zwevende stof aanwezig zijn, zodat in analytisch-chemische zin de geschetste methode alleen geschikt is voor gecentrifugeerd of gefiltreerd oppervlaktewater en drinkwater.

Aangetoond werd dat in dat geval standaardaddities vrijwel exact worden teruggevonden. Een voorbeeld is gegeven in tabel III voor oppervlaktewater na snelfiltratie.

TABEL III - *Onderzoek van oppervlaktewater met standaardaddities*

	Pb	Cu	Zn	Cd	Ni	Co	Mn	Fe
monster *)	9	21	180	0,8	11	1,5	225	150
toevoeging	20	20	200	4,0	10	4,0	200	200
monster + toevoeging	30	40	380	4,7	21	5,5	415	355
teruggevonden in %	105	95	100	97,5	100	100	95	102,5

*) Snelfiltraat van het pompstation te Jutphaas van de WRK.

Literatuur

1. Mulford, C. E., Atomic Abs. Newsletter, 5 (1966) 88.
2. Schaller, K. H., Lindner, K. en Lehnert, G., Arch. Hyg., 152/4 (1968) 298.
3. Sachdev, S. L. en West, P. W., Anal. Chem. Acta, 44 (1969) 301.
4. Koch, O. G., Koch-Dedic, G. A., Handbuch der Spurenanalyse, Springer Verlag, Berlin, 1964, p. 230-232.