

ZINK, CADMIUM, LOOD EN KOPER DOOR MIDDEL VAN DIFFERENTIËLE PULS ANODISCHE STRIPPING VOLTAMMETRIE

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/B.8 van maart 1997.

De elementen zink, cadmium, lood en koper kunnen met de beschreven methodes gemeten worden in (sterk zoutbelaste) uitloogvloeistoffen en watermonsters.

Men maakt een onderscheid tussen de bepaling van de opgeloste (gefiltreerde monsteroplossingen) en de totale metaalconcentratie (ongefiltreerd water) waarbij een ontsluitingsmethode op het monster dient toegepast te worden.

Voor metingen met de polarograaf zijn ontsluitingen met een UV-destructietoestel aangewezen.

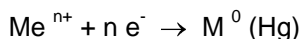
2 PRINCIPE

Bij de DPASV wordt in een eerste stap een preconcentratie uitgevoerd, waarbij de metaalionen elektrolytisch uit de oplossing worden neergeslagen in een inert en constant elektrodeoppervlak en dit bij een constante potentiaal van deze werkende elektrode.

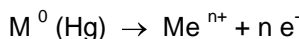
De opgelegde potentiaal is negatiever dan de oxidatiepotentialen van de te bepalen elementen.

In de beschreven methode is dit een hangende kwikdruppel (HMDE) die voor elke nieuwe meting wordt vervangen.

De metaalionen zullen aan de anode(HMDE) gereduceerd worden en in hun metallische vorm worden omgezet. Ze vormen daarbij een verdunde amalgaamplossing in de kwikdruppel aan de elektrode.



In een tweede stap krijgen we dan de eigenlijke analytische bepaling. Men gaat aan de werkende elektrode een langzaam stijgende potentiaal opleggen in de positieve richting (=anodische stripping of oxidatie).



Gedurende opeenvolgende intervallen ($t_{\text{step}} = 0.3 \text{ sec}$) gaat men pulsen aanleggen van een bepaalde lengte ($t_{\text{pulse}} = 40 \text{ msec}$) en een bepaalde grootte ($U_{\text{amp}} = 50 \text{ mV}$) waarbij telkens een spanningsstap (U_{step}) wordt verkregen tijdens de stripping of de sweep.

Men meet de stroom gedurende een korte tijd (t_{meas}) telkens voor het begin van de puls en net voor het einde van de puls. Uit het verschil van deze twee stroommetingen krijgen we uiteindelijk een resulterend signaal : $I = I_2 - I_1$

Deze stroommetingen gebeuren bij opeenvolgende potentialen die slechts enkele millivolt van elkaar verschillen. Als resultaat tijdens de sweep zien we een piek verschijnen bij een bepaalde potentiaal (U_{verify}) met een bepaalde hoogte en oppervlak.

De gemeten oxidatiestromen zijn bij constante aanrijgingsomstandigheden (duur en snelheid) recht evenredig met de metaalconcentratie in de oplossing.

Door gebruik van de standaardadditiemethode is het mogelijk de metaalconcentratie van een metaal te berekenen.

3 INTERFERENTIES

3.1 Contaminatie

Metingen met de polarograaf gebeuren op een laag niveau. Daarom dient men zo zuiver mogelijk te werken om de kans op contaminatie zo klein mogelijk te houden. Om die reden worden de gebruikte recipiënten eerst met zuur voorgespoeld en grondig met ultra puur water nagespoeld. Daarnaast worden reagentia gebruikt met een zuiverheidsgraad van suprapur of ultrapur. Op deze manier proberen we de blancobijdrage zo laag mogelijk te houden. Het gebruik van zuivere kwik en zuiver stikstofgas voor de ontluchting is daarbij ook heel belangrijk. Beide kunnen zorgen voor contaminatie. De bufferoplossingen worden na bereiding best bewaard in glazen recipiënten. Ze kunnen namelijk tijdens hun bewaring toch metalen uit kunststoffen recipiënten uitloggen.

Wanneer er monsters werden gemeten met een hoge metaalconcentratie dan doet men er goed aan de polarografische cel te spoelen met salpeterzuur alvorens weer zeer lage concentraties te meten (verwijder echter de elektrodes uit de cel).

3.2 Standaarden

De standaardoplossingen dienen zo zuiver mogelijk te zijn.

De standaarden worden best bewaard in kunststof recipiënten om adsorptie aan de wanden tegen te gaan en aldus verliezen te vermijden.

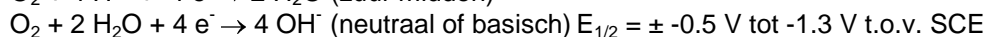
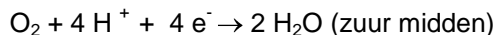
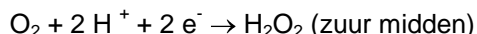
3.3 Organische stof

Het vooraf vernietigen van de organische stof is noodzakelijk, daar de aanwezigheid ervan stoort op de meting. Het gebruik van een UV-destructie heeft dan als voordeel dat men niet met grote hoeveelheden oxiderende zuren moet gaan werken hetgeen de blancobijdrage minimaliseert. Het gebruik van 100µl H₂O₂ en 100µl HNO₃ per 10ml monster bij een maximale destructieduur van 2 uur volstaan meestal voor de destructie van de organische belasting. Voor monsters met een hogere organische belasting voegt men na 1 uur destructie opnieuw 100 µl H₂O₂ toe.

De polarografische cel dient zeer goed gespoeld te worden nadat er organische reagentia (complexvorming) werden gebruikt tijdens een meting. Restanten van deze reagentia kunnen namelijk de metalen complexeren. Ze worden hierdoor niet of in geringere mate ontladen.

3.4 Ontgassen

Het ontluchten van de cel is zeer belangrijk om twee redenen nl. zuurstof op zich is zelf electroactief en daarnaast kunnen er chemische reacties optreden tussen de zuurstof en de te bepalen component. Maar ook zijn reactieproducten kunnen na reductie gaan reageren met de te bepalen component.



3.5 Zuurtegraad

De pH van de meetoplossing is zeer belangrijk vooral tijdens de strippingstap in de methode en niet zozeer in de elektrolyse stap. Men dient hier namelijk een venster aan te geven waarbinnen het toestel een piek moet herkennen. Indien de piek tengevolge van een pH wijziging te veel verschuift dan zal hij niet herkend worden en zal het toestel bijgevolg een verkeerde hoeveelheid standaard automatisch gaan toevoegen.

Daarnaast kan deze pH belangrijk zijn indien men beroep dient te doen op complexvorming bij de meting hetzij voor het opheffen van interferenties vb. toevoegen van EDTA bij thallium meting om de storing door cadmium en lood weg te halen of voor de meting zelf vb. vorming van de dimethylglyoxime-complexen bij de meting van nikkel en kobalt.

4 MONSTERBEHANDELING

Ernstige contaminatieproblemen kunnen optreden zowel bij de bemonstering als bij de bewaring van de monsters. Tijdens de behandeling van de monsters wordt er door de uitvoerder op toegezien dat de kans op contaminatie van de monsters en standaarden zo klein mogelijk wordt gehouden. Alle materialen (recipiënten, reagentia,...) die in contact komen met het monster tijdens het monsterbehandelingsproces (deelmonster, voorbereiding en meting) dienen zeer zuiver te zijn (de recipiënten indien mogelijk eerst met zuur spoelen, vervolgens overvloedig spoelen met zuiver water en vervolgens voorspoelen met het monster).

Bij de behandeling van de watermonsters en de uitlogingen kan er verlies van metalen optreden door adsorptie en/of precipitatie in de monsterrecipiënten te wijten aan onvoldoende aanzuren. Aanzuren van dergelijke monsters tot minstens pH=2 is noodzakelijk zo kort mogelijk na de ontvangst. Watermonsters en uitlogingen worden in de koelkast bewaard tot zij in aanmerking komen voor analyse. Het onverdunde deelmonster moet op kamertemperatuur zijn alvorens het geanalyseerd kan worden. Indien van het monster een volumetrisch deelmonster genomen wordt, dan laat men het monster eerst op kamertemperatuur komen.

De monsteroplossingen worden bij voorkeur in polyethyleen of polypropyleen recipiënten bewaard.

5 APPARATUUR

- 5.1 polarograaf
 - Metrohm VA Processor 693
 - Metrohm VA Stand
 - Metrohm Monsterwisselaar 695 en randapparatuur
- 5.2 stikstofgas aanvoer met een goede drukregeling : 1 bar -zuiverheid 1.0
- 5.3 automatische pipetten (Eppendorf):
 - 10µl - 100µl
 - 50µl - 250µl
 - 200µl - 1000µl
 - 500µl - 2500µl
- 5.4 maatkolven (AS type, Brandt) : 10ml, 20ml, 25ml, 50ml, 100ml
- 5.5 proefbuizen en additievloeistofpotten in plastic

6 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 6.1 ultra puur water: (elektrische geleidbaarheid kleiner dan 0,1 mS m⁻¹, equivalent met een weerstand groter dan 0,01 MΩ m bij 25°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een water zuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan 0,18 MΩ m (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als 18 MΩ cm).
- 6.2 zoutzuur, HCl Suprapur 30% d=1.15 voor aanzuren standaarden
- 6.3 salpeterzuur, HNO₃ bereid via subboiling procédé uitgaande van salpeterzuur G.R. 65% d=1.40
- 6.4 Natriumacetaat-buffer:
 - los 11,18 g kaliumchloride en 4,1 g natriumacetaat op in 100 ml ultra puur water. Bewaar in een recipiënt vervaardigd uit glas.
- 6.5 metaal-stockoplossingen: in de handel verkrijgbare standaarden worden gebruikt voor het aanmaken van de ijkoplossingen:
 - Zn(NO₃)₂ in 0.5 mol/l HNO₃ : Zn = 1000 ± 2 mg/l
 - Cd(NO₃)₂ in 0.5 mol/l HNO₃ : Cd = 1000 ± 2 mg/l
 - Pb(NO₃)₂ in 0.5 mol/l HNO₃ : Pb = 1000 ± 2 mg/l
 - Cu in 2% HNO₃ : Cu = 997 ± 2 mg/l
- 6.6 additie standaarden
 - spoel voor de aanmaak van iedere oplossing een maatkolf van 100 ml verscheidene malen met kleine hoeveelheden salpeterzuur (extra pure 65%). Het kolfje wordt

vervolgens nagespoeld met ultra puur water. Breng vervolgens in iedere kolf 100 µl zoutzuur (HCl suprapur).

- voor de bereiding van de standaarden met een concentratie van 10 mg/l brengt men telkens
- 1 ml van de metaalstockoplossing in een maatkolffje van 100 ml.
- voor de bereiding van de standaarden met een concentratie van 1mg/l brengt men telkens 100 µl van de metaalstockoplossing in een maatkolffje van 100 ml.
- voor de bereiding van de standaarden met een concentratie van 100 µg/l brengt men vanuit de 1mg/l oplossing 10 ml over in een kolffje van 100 ml (zie tabel).
- overzichtstabel voor de bereiding van de additiestandaarden :

Metaal	mg/l	mg/l
Zink	10	1
Cadmium	1	0.1
Lood	10	1
Koper	10	1

- in ieder kolffje werd reeds 100 µl salpeterzuur subboiled aangebracht.
- deze oplossingen worden overgebracht in de recipiënten voorzien op de monsterwisselaar.
- deze recipiënten worden een aantal malen voorgespoeld met de standaardoplossingen alvorens deze volledig over te brengen.

6.7 multi-elementstockoplossingen

- in de handel verkrijgbare standaarden van 10 000 mg/l worden gebruikt voor het aanmaken van de stockoplossing van waaruit de controlestandaard door verdunning zal bereid worden.
- spoel een kolffje van 100 ml verscheidene malen met kleine hoeveelheden salpeterzuur suprapur 65%. Het kolffje wordt vervolgens nagespoeld met grote hoeveelheden ultra puur water. Het kunststoffen recipiënt ondergaat eenzelfde behandeling en wordt bovendien bij 60°C gedroogd.
- breng in een gereinigd kolffje van 100 ml, 10 ml salpeterzuur suprapur van 65 % en voeg een weinig ultra puur water toe. Breng onderstaande volumes van de metaalstandaarden in het kolffje, leng aan met ultra puur water en homogeniseer. Spoel het kunststof potje een aantal keren met de Multi-elementstandaard alvorens volledig over te brengen.

Metaal	Volume ml	Conc. mg/l	Concentratie na verdunning µg/l	Uitgangspunt	Matrix
Chroom (Cr)	0.05	5	5	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	5% HNO ₃
Lood (Pb)	0.5	50	50	Pb	5% HNO ₃
Kobalt (Co)	0.05	5	5	CoCO ₃	5% HNO ₃
Cadmium (Cd)	0.05	5	5	Cd	5% HNO ₃
Zink (Zn)	0.5	50	50	Zn	5% HNO ₃
Koper (Cu)	0.5	50	50	Cu	5% HNO ₃
Nikkel (Ni)	0.05	5	5	Ni	5% HNO ₃

- breng van deze oplossing 0.05 ml over in een zuiver kolffje van 50 ml en leng aan met ultra puur water.
- leng aan tot de maatstreep met ultra puur water. Meet deze oplossing al of niet verder verdund als onafhankelijke standaard.

7 ANALYSEPROCEDURE

De na een UV-destructie behandelde monsteroplossingen worden in proefbuizen van 15 ml overgebracht en in de monsterwisselaar geplaatst. De monsterwisselaar zal telkens uit een proefbuis het monster opzuigen en (eventueel na verdunning) overbrengen in de analysecup van de polarograaf

samen met de bufferoplossing. Men gebruikt per 10 ml oplossing in de cel minimum 1ml van de acetaatbuffer (bij hoge zuurconcentraties van het monster voegt men meer buffer toe zodat de metaalstripping-pieken niet gaan verschuiven). Er moet minimum 7 ml vloeistof aanwezig zijn in de polarografische cel opdat het toestel een meting zou kunnen uitvoeren.

De polarograaf zal daarna een meting uitvoeren voor de vier metalen gelijktijdig of metaal per metaal afhankelijk van de gekozen analysemethode. Voor de verschillende metalen zijn de volgende instellingen voor de meting hetzelfde:

- Dropsize: 4
- t_{step} : 0,30 sec
- $U_{\text{amplitude}}$: 50 mV
- t_{meas} : 20 ms
- t_{pulse} : 40 ms
- U_{step} : 6 mV/s
- Sweep rate: 20 mV/s

De instellingen op het toestel specifiek voor ieder metaal kan men terugvinden in onderstaande tabel.

METAAL	Segment	Analysetijd	U_{verify}	U_{meas}	U_{start}	U_{end}	Proportionele
		sec	mv	mv	mv	mv	factor
Zink	Zn1	120.0	-960	-1150	-1150	100	0.6
	Zn	30.0	-960	-1150	-1150	-700	0.3
Cadmium	Cd1	180.0	-600	-700	-700	-450	10
	Cd	30.0	-600	-700	-700	-450	5
Lood	Pb1	120.0	-379	-600	-600	-200	4.07
	Pb	30.0	-379	-600	-600	-200	5
Koper	Cu1	120.0	-110	-300	-300	100	3.77
	Cu	30.0	-110	-300	-300	100	1

Aan de hand van de gemeten stroomsterkte voor de metalen in het monster zal het toestel proportioneel (= in overeenstemming met de ingestelde en experimenteel bepaalde proportionele factor) een hoeveelheid standaardoplossing gaan toevoegen voor ieder metaal.

Hierna volgt er een nieuwe meting waarbij de gemeten stroomsterkte de som is van de stroomsterkte van het monster en van de stroomsterkte van de additie. Er kunnen maximaal acht addities worden uitgevoerd. Het uitvoeren van twee à drie standaardaddities is voldoende om tot een goede meting te komen.

Aan de hand van deze metingen wordt een standaardadditiecurve opgesteld en zal het toestel de concentratie van het metaal voor het betrokken monster berekenen. Het toestel houdt tevens rekening met de verdunning te wijten aan het toevoegen van de buffer en de volumes van de standaardadditieoplossingen en eventueel verdunningswater.

Men kan de methode per metaal gevoeliger of minder gevoelig maken door de analysetijd en de U_{ampl} respectievelijk te verhogen of te verlagen. De beschreven methode is bruikbaar van 1 tot 200 $\mu\text{g/l}$. Voor hogere concentraties dient men te verdunnen of moet men een andere meetmethode kiezen (zonder voorafgaandelijke aanrijking (MEAS=0) of met de SMDE (statische kwik druppel elektrode). De aangegeven U_{verify} zijn te gebruiken als richtwaarden daar deze beïnvloed worden door de pH van het monster in de cel.

8 BEREKENINGEN

De standaardadditie curve wordt software-matig opgesteld aan hand van de gemeten stroomsterkten en de concentraties van de geaddeerde hoeveelheid metaalstandaard. Aan de hand van deze curve wordt de concentratie voor het monster bepaald, eventueel rekening houdend met de verdunning.

Na de meting wordt nagaan of de piekintegratie goed is verlopen en indien nodig wordt een herintegratie uitgevoerd.

Men laat het toestel aan de hand van de nieuwe ingestelde waarden een herberekening maken voor de metaalconcentratie in het monster.

9 ANALYSEORGANISATIE

Ieder monster wordt 2 à 3 maal gemeten, waarna er minstens twee standaardaddities volgen die de monster-stroompiek minstens met 50% verhogen.

Bij iedere reeks monsters zal er een procedureblanco worden gemeten die eveneens een UV-destrukctie heeft ondergaan teneinde de blanco-bijdrage te kennen. Daarnaast zal er een multi-element controlestandaard worden meegenomen voor het begin van de metingen en aan het einde van de metingen. De resultaten hiervan worden in een controlekaart bijgehouden en geëvalueerd.

Schematische weergave van een analyse

oplossing = controlestandaard of onbekend monster (al of niet verdund)

10 ml "oplossing" → cel

additie van 1 ml bufferoplossing

ontluchting met stikstof

n x MS M

standaardadditie 1

n x (MS M + MS S1)

standaardadditie 2

n x (MS M + MS S1 + MS S2)

standaardadditie n

MS = meetsignaal

M = monster

S = standaard

n x (MS M + n x MS Sx)

10 KWALITEITSCONTROLE

Elk monster wordt minimaal 2 maal gemeten en er worden minimaal 2 proportionele standaardaddities uitgevoerd.

Voor de rapportering van de resultaten wordt de integratie voor elk metaal per monster bekeken en indien nodig gecorrigeerd. Indien nodig zal de meting herhaald worden.

Voor elk metaal wordt de verkregen standaardadditiecurve gecontroleerd.

De additiestandaarden en controlestandaarden worden bereid uitgaande van oplossingen met een gekende zuiverheidsgraad en een nauwkeurig gekend gehalte voor elk metaal.

Metten van gecertificeerde referentiematerialen op regelmatige tijdstippen.

Deelname aan ringonderzoeken.

11 VEILIGHEID

Metaalzouten

- vele metaalzouten zijn zeer toxisch vandaar dat de handelingen dienen uitgevoerd te worden in een trekkast gebruikmakend van handschoenen en een veiligheidsbril.

Zuren

- de gebruikte zuren zijn corrosief de nodige voorzichtigheid is aangewezen.
- werken in de zuurkast en gebruik van handschoenen en veiligheidsbril is aan te raden.

Kwik

- bij de manipulatie van metallisch kwik dient de nodige voorzichtigheid in acht genomen te worden.
- gebruik van handschoenen en veiligheidsbril is aan te raden.
- daar kwikdampen zeer toxisch zijn dient er tijdens de manipulatie steeds onder een trekkast gewerkt te worden.

UV-destructie

- UV-licht is schadelijk voor de ogen. Het gebruik van het voorziene scherm is daarom ook verplicht. Bij de destructie ontstaat er ozon, een goede afzuiging is daarom noodzakelijk.

12 REFERENTIES

- DIN 38 406 (E16) : Bestimmung von 7 metallen (Zinc, Cadmium, Blei, Kupfer, Thallium, Nickel, Cobalt) mittels voltammetrie
- Methrohm Application Bulletin Nr. 231/1 e : Determination of Zinc, Cadmium, Lead, Copper, Thallium, Nickel and Cobalt in water samples after DIN 38406 E16