IVL
INSTITUTET FÖR VATTEN- OCH LUFTVÅRDSFORSKNING
HÄLSINGEGATAN 43 · BOX 21060 · 100 31 STOCKHOLM · TEL. 08-24 96 80
STEN STUREGATAN 42 · BOX 5207 · 402 24 GÖTEBORG · TEL. 031-81 02 80

"Anodic Stripping Voltametry" för tungmetallanalys.
Föredrag vid "Provtagning och analysering av vatten vid stål- och metallindustrin".

Peter Solyom

INSTITUTET FÖR VATTEN-
OCH LUFTVÅRDSFORSKNING
Biblioteket

B 241
Stockholm
Maj 1975

"Anodic stripping"

Tekn.lic. Peter Solyom
Institutet för Vatten-
och Luftvårdsforskning

En historisk tillbakablick på metallanalytik visar att elektrokemiska metoder introducerades redan på 1920-talet. Och att dessa metoder var speciellt lämpade för analys av joner över huvud taget, och metaller i synnerhet, var uppenbart med tanke på metodernas selektivitet och känslighet. Polarografin utvecklades av tjecken Heyrovsky, som fick Nobelpriset 1959 för sina insatser inom detta gebit 30 år senare. De tidigaste arbetena inom vattenanalytik för tungmetaller utfördes av Heller 1935, då han använde polarografin med hängande kvicksilverdroppe och analyserade koppar, bismut, bly, kadmium och zink, ner till 0,01 mg/l. Utvecklingen av elektroanalytiken gick snabbt och 1952 har man introducerat puls-polarografin, som hade ännu högre känslighet.

De första arbetena rörande "ASV" - anodic stripping voltammetry - förslag till svensk nomenklatur mottas med tacksamhet - utfördes av den tjeckiska skolan under 50-talet. Mät- och instrumentutvecklingen skedde i maklig takt och de första kommersiella analysinstrumenten blev inte tillgängliga förrän i slutet på 60-talet. Jag skall här dels ge de grundläggande principerna för ASV-tekniken, dels säga någonting om dess nuvarande och framtida användningsområden.

Till en ASV-mätning behöver man ett elektrodsystem bestående av en arbetselektrod, en referenselektrod och en hjälpelektrod. Arbetselektroden, som är den viktigaste i sammanhanget, kan vara utformad som en hängande kvicksilverdroppe (HMDE) eller som en s.k. MTFE dvs. tunn film av kvicksilver på grafitelektrod. Den senare har bättre känslighet och selektivitet som gör att dess användning är mera utbredd. Referenselektroden är en silver/silverkloridelektrod och hjälpelektroden är av enkel platinatyp.

ASV-mätningar utförs i två steg, Fig 1: i det första reduceras metallerna vid arbetselektroden genom att dess potential hålls konstant och negativ i förhållande till de analyserade metallernas reduktionspotential. Vi har översatt den engelska benämningen och kallar detta steg för plättering. Under det andra steget oxideras metallerna, dvs elektrolyseras eller "strippas" av från arbetselektroden tillbaka i lösningen genom att elektrodens potential ändras kontinuerligt tillbaka i oxidationsriktningen, dvs elektroden blir mer och mer positiv. Vid uppnådd oxidationspotential för varje enskild metall produceras elektrisk ström, enl Faraday, som uppmäts. Resultatet erhålls i form av elektrolysströmmen som funktion av elektrod- eller oxidationspotentialer. Elektrolysströmmen som uppstår vid oxidationen av varje enskild metall är proportionell till metallkoncentrationen vid (eller i) arbetselektroden och därigenom också till metallkoncentrationen i provet.

Plätteringen är ett koncentreringssteg och oberoende av arbetselektrodens utformning följer processen samma allmänna elektrolytiska utfällningsteorin, som kan återges av Levich's formel:

$$i(t)dep = 0,62nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\mu^{-1/6}C(t)$$

Denna avskräckande formel anges enbart för att visa hur yttre påverkbara parametrar inverkar på plätteringen. För en metall som reduceras vid arbetselektroden beror plätteringsströmmen, i(t)dep vid tiden t av metallens laddning, n, Faradays konstant, F, arbetselektrodens yta, A. diffusionskoefficienten D, omrörningshastigheten ω, elektrolytens (provets) binematiska viskositet μ och jonkoncentrationen vid plätteringstiden t, C(t). Härav kan man kontrollera och optimera elektrodytan, plätteringstiden, omrörningen och viskositeten för att kunna få fram den bästa plätteringsgraden, med andra ord mängden av utfälld metall per tidsenhet. I praktiken arbetar man med konstanta plätteringstider och under uniforma omrörningsförhållanden för att uppnå reprodicibilitet. I den apparat som IVL besitter plätterar vi i 10 minuter under nitrogengasgenombubbling som omrörning. pH och jonstyrka hålls konstant med NaAc. Vid analys av Cd, Pb och Cu hålls potentialen vid -1000 mV mellan elektroderna.

Det andra steget är, som tidigare sagts, strippingen. Elektrolysströmmen, i_p, som erhålls under strippingen följer följande uttryck:

$$i_p = 1{,}1157 \times 10^6 \; n^2 \; A \; C_E \; L \; \nu$$

I denna formel är n återigen metallens laddning, A elektrodytan, C_E metallkoncentrationen i elektrodfilmen, L är filmtjockleken och ν står för potentialförändringens hastighet eller svephastighet som den också kallas.

Mängen av metall i en kvicksilver-tunnfilmselektrod ges av formeln:

$$Qm = n \; F \; A \; C_E \; L$$

och den förra formeln förenklas till

$$i_p = 11{,}6 \; n \; \nu \; Qm$$

Härav framgår att elektrolysströmmen för tunnfilmselektroder bestäms av mängden metall i filmen. Av praktiska skäl har man fastnat för en filmtjocklek på mellan 2000 och 10 000 Å, som hålls konstant genom enhetlig elektrolytisk utfällning av kvicksilver på grafit. Svephastigheten eller potentialförändringens hastighet är egentligen den parameter som kan ändras utifrån. För erhållande av god upplösning mellan närliggande metaller och tillräckligt höga elektrolysströmstoppar har man optimerat svephastigheten till ca + 50 - 55 mV/sek. I praktiken utförs svepet från - 1000 mV till - 10 mV på ca 18 sekunder. Potentialförändringens form har jag inte sagt någonting om ännu. Potentialen kan ändras i ett linjärt svep, och detta sätt är det enklaste och vanligaste. Svepet kan också ha växelströmsvågform eller appliceras som pulser var 0,5-te sekund. Båda dessa tekniker har vissa fördelar jämfört med linjärt svep, speciellt vad känsligheten beträffar.

Vid det här laget tror jag att det är nog om det teoretiska, och frågan ställer sig själv - vad kan man analysera med ASV och varför använda denna teknik? Tekniken har använts och kan användas - efter val av lämplig arbetselektrod - för analys av Ag, As, Au, Ba, Bi, Cd, Cu, Ga, Ge, Hg, In, K, Mn, Ni, Pb, Pt, Rh, Sb, Sn, Tl och Zn. En av metodens intressantare sidor - vid sidan av dess höga känslighet - spårelementsbestämning - är att genom lämplig elektrolys och

pH-val kan fria metaller och totala metallhalter analyseras. Skillnaden utgörs av komplexbundna metaller, en ytterst vanlig förekomstform i akvatisk miljö, en förekomstform som är lättrörligare än jonformen och därför mera lättillgänglig för vattenlevande organismer.

I tabell 1 jämförs ASV-teknikens känslighet med den mest konventionella metallanalystekniken av idag, dvs atomabsorptionens.

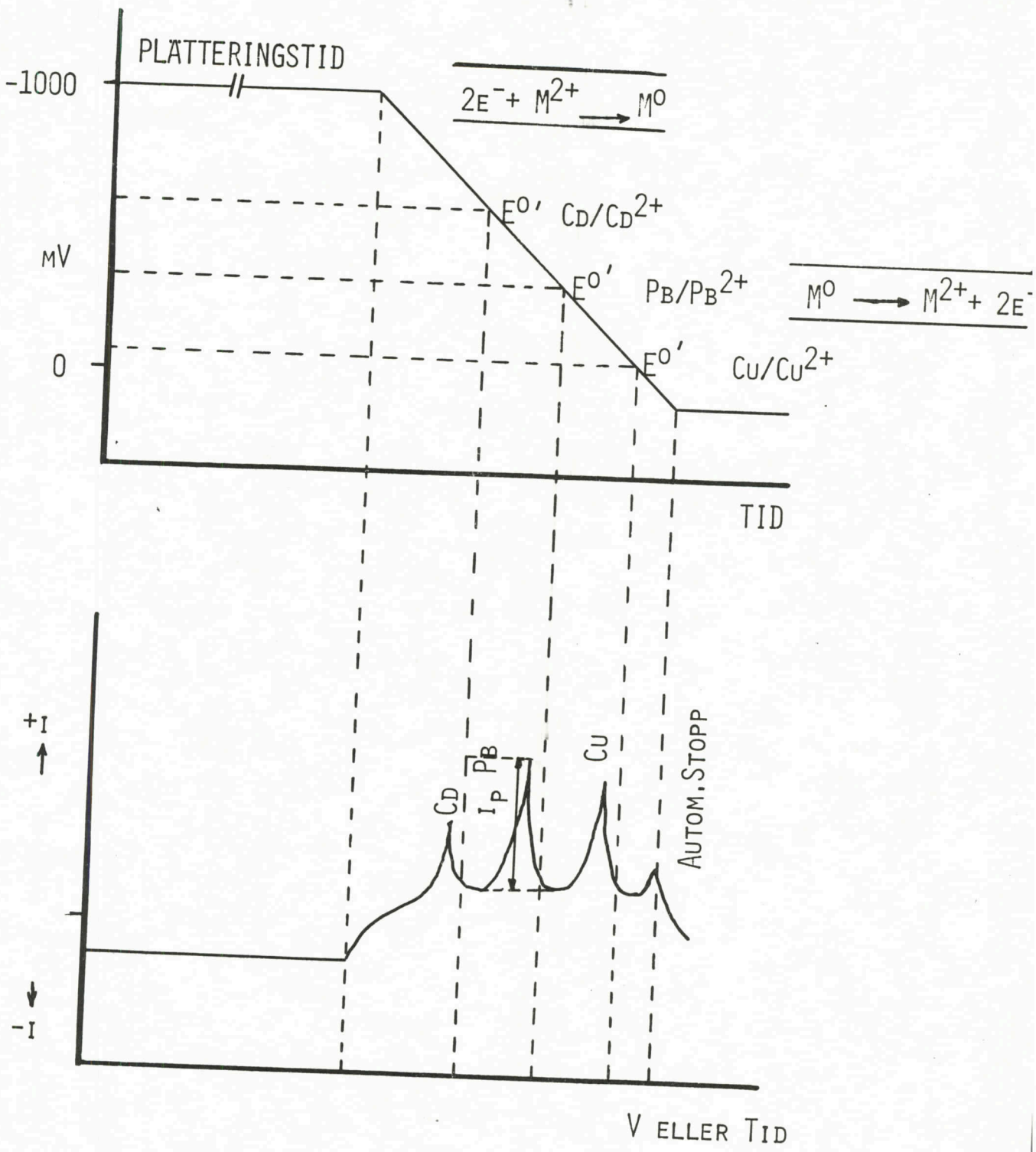
Härav framgår att ASV har bättre känslighet än AA med flamma och är jämförbar med flamlös AA-teknik.

Analystiden är ca 10 minuter per prov - längre än med AA, men bestämningen ger halten av flera metaller samtidigt. Analystekniken är icke-destruktiv, dvs kontroll av ASV-analysen med t ex AA är möjlig på samma prov.

Slutligen kostar instrumenteringen ca hälften av vad de mest använda atomabsorptionsspektrofotometrar kostar, utan flamlös analystillsats.

Svårigheter med ASV-tekniken? - De finns. Den höga känsligheten gör att metoden också är känslig för extern och intern kontaminering. Under intern kontaminering förstår man spädvattnets renhet, kemikaliernas renhet etc. Arbetselektrodens skötsel är inte alltid fri från bekymmer.

Avslutningsvis kan man sammanfatta följande: ASV-tekniken är en bra komplettering till atomabsorptionstekniken, och i samband med spåranalytik av tungmetaller kanske den enda gångbara analysvägen.



FÖRHÅLLANDET MELLAN SPÄNNING OCH STRÖM I EN ASV-ANALYS

TABELL 1. JÄMFÖRELSE AV KÄNSLIGHETSGRÄNSER (NG/ML)

	ASV		AA	
METALL	LINJÄRT SVEP	PULS	FLAMMA	FLAMLÖS
BI	0,01	-	46	3,0
CD	0,01	0,005	0,7	0,01
CU	0,01	0,005	2,0	0,3
GA	-	0,4	38	-
IN	-	0,1	38	-
PB	0,02	0,01	15	0,5
RH	10	-	30	-
SN	-	2,0	30	0,1
TL	0,04	0,01	13	1,0
ZN	0,04	0,004	1,0	0,008