

ZASTOSOWANIE METODY WOLTAMPEROMETRII INWERSYJNEJ W BADANIACH METALI ŚLADOWYCH W GLEBACH

H. Dąbkowska-Naskręt¹, K. Nowak², K. Tupaj-Wiszniewska²

¹Katedra Gleboznawstwa, Akademia Techniczno-Rolnicza,
ul. Bernardyńska 6/8, 85-029 Bydgoszcz
e-mail: gleb@atr.bydgoszcz.pl

²Instytut Chemii, Uniwersytet Opolski, Oleska 48, 45-052 Opole
e-mail: tupaj@uni.opole.pl

Streszczenie: Podjęto badania nad zastosowaniem techniki woltamperometrii do analizy zawartości kadmu i ołowiu w ekstraktach glebowych. Jako elektrody pomiarowej użyto wiszącej kropli rtęci, a odniesienie stanowiła elektroda kalomelowa. Zastosowana metoda umożliwiła bezpośrednio i jednoczesne oznaczanie zawartości frakcji kadmu i ołowiu związanych z krystalicznymi oraz amorficznymi tlenkami żelaza w glebach.

Zastosowana technika jest mało wrażliwa na duże stężenia jonów towarzyszących oraz charakteryzuje się dużą czułością dla oznaczanych pierwiastków.

Słowa kluczowe: ołów, kadm, gleba, metoda woltamperometrii.

WSTĘP

Najbardziej rozpowszechnioną metodą oznaczania zawartości metali w glebie jest absorpcyjna spektroskopia atomowa (ASA). Mimo niewątpliwych zalet i powszechności tej techniki analitycznej ma ona pewne ograniczenia m.in. niską czułość dla niektórych metali (np. miedzi, chromu) oraz trudności związane z efektem tzw. jonów przeszkadzających i wysokimi koncentracjami soli - roztworów ekstrahujących. We współczesnej analityce coraz częściej wykorzystuje się zaawansowane metody elektrochemiczne do oznaczania zawartości pierwiastków śladowych w próbkach środowiskowych [2, 6].

Spośród technik elektrochemicznych, do analizy ekstraktów glebowych najbardziej przydatna wydaje się metoda oparta na katodowej redukcji oznaczanego metalu i jego osadzeniu na elektrodzie w postaci amalgamatu z rtęcią. Proces redukcji zachodzi w ciągu kilku minut z jednoczesnym mieszaniem roztworu przy potencjale bardziej ujemnym od potencjału pół fali danego jonu [4,11]. Dane literaturowe wskazują, że ograniczeniem stosowania tej metody jest zdolność metali do tworzenia z rtęcią amalgamatów [10]. Większość metali ciężkich w tym ołów i kadm tworzy amalgamaty i dlatego w ten sposób można je oznaczać.

Celem niniejszej pracy jest wykorzystanie woltamperometrii inwersyjnej do oznaczania zawartości frakcji ołowiu i kadmu w ekstraktach glebowych.

MATERIAŁY I METODY

Metodę woltamperometrii zastosowano do badań zawartości frakcji ołowiu i kadmu związanych z krystalicznymi oraz wolnymi tlenkami żelaza występującymi w glebach uprawnych.

Próbki glebowe pochodziły z profili gleb zaliczanych do czarnych ziem. Zawartości całkowite ołowiu i kadmu w badanych próbkach były na poziomie tła geochemicznego. Dla wydzielenia frakcji metali związanych z tlenkami żelaza (krystalicznymi i amorficznymi) zastosowano metodę chemicznej ekstrakcji sekwencyjnej według Millera i in. [7]. Jako ekstrahenta analizowanych frakcji metali użyto 0,175M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oraz 0,2M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,2M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ w kwasie askorbinowym, co umożliwiło wydzielenie frakcji Pb i Cd związanych odpowiednio z amorficznymi oraz krystalicznymi tlenkami żelaza.

Do ilościowego oznaczania metali metodą woltamperometryczną wykorzystano polarograf impulsowy PP-04 (Unitra Telpod, Kraków), z układem do cyfrowej akwizycji danych, opracowanym przez Hurka [5].

Zastosowano metodę dodawanego wzorca. Roztwory jonów kadmu oraz jonów ołowiu dodawane do próbek mierzonych miały odpowiednio stężenie $0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ oraz $10 \mu\text{g}/\text{cm}^3$. Jako gazu obojętnego do usuwania tlenu ze środowiska reakcji oraz mieszania roztworu użyto gazowy azot, przepuszczony uprzednio przez płuczkę zawierającą pirogallol.

WYNIKI I DYSKUSJA

Zastosowaną technikę DPSV porównano z metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej (ASA). Badaniom poddano ekstrakty glebowe na spektrometrze

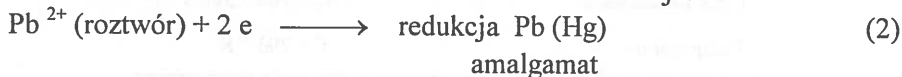
Philips PU 9100 X (płomień acetylen - powietrze) z korekcją tła z zastosowaniem lampy deuterowej.

Technika woltamperometrii inwersyjnej (ang. Stripping voltammetry - sv) polega na elektrolitycznym wydzieleniu analizowanej substancji (metal) z roztworu i osadzenie jej na mikroelektrodzie pracującej (wiskającej kropli rtęci HMDE). Jest to proces nie rejestrowany, zachodzący przy ciągłym mieszaniu roztworu. W trakcie oznaczania zawartości kadmu zachodzi reakcja:



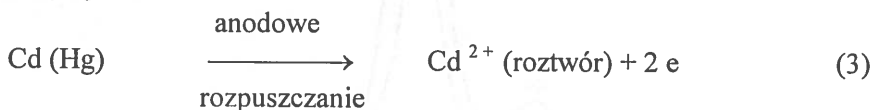
Na kropli rtęci tworzył się amalgamat Cd/Hg.

W trakcie oznaczania zawartości ołowiu zachodzi reakcja:



Znajdujący się w roztworze Cd^{2+} (oraz Pb^{2+}) ulega wydzieleniu na mikroelektrodzie rtęciowej i z dużej objętości roztworu badanego (10 cm^3) ulega zateżeniu na kropli rtęci (o objętości ok. 10^{-4} cm^3) przez co uzyskuje się 10^5 -krotny efekt zateżenia.

Drugi etap oznaczania polega na rozpuszczaniu wydzielonego na elektrodzie kadmu (ołowiu), przy odwróceniu (inwersji) kierunku zmian potencjału elektrody. Zachodził wówczas proces anodowego rozpuszczenia kadmu (oraz ołowiu) z elektrody, tj:



Proces anodowego rozpuszczania był rejestrowany w postaci fali woltamperometrycznej.

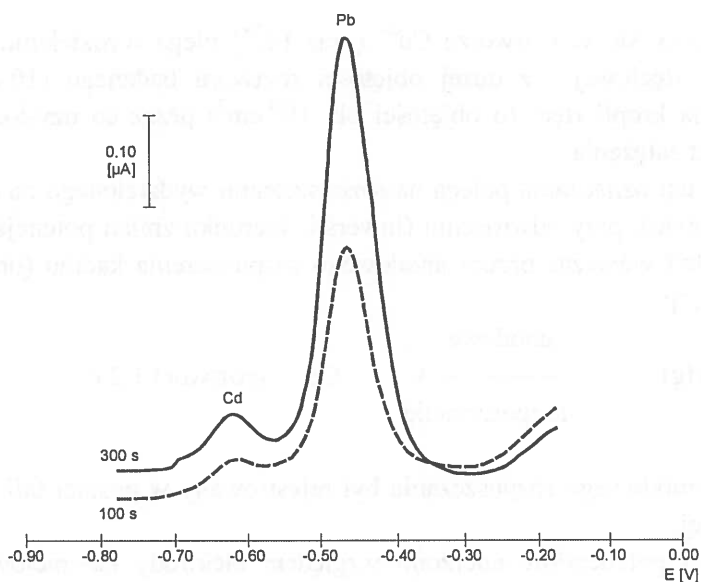
Wartości potencjałów mierzono względem elektrody kalomelowej (NEK) jako elektrody odniesienia. Parametry pomiarów woltamperometrycznych wyznaczone eksperymentalnie przedstawiono w tabeli 1.

Zateżanie roztworów prowadzono przy potencjale $-0,80 \text{ V}$ w temp. 293°K . Zbadano wpływ czasu zateżania na wielkość pików woltamperometrycznych badanych jonów w zakresie od 0 do 300 sekund. Ustalono, że 100 sekund jest optymalnym czasem zateżania dla jednoczesnego oznaczania kadmu i ołowiu.

Przebieg krzywych polarograficznych oznaczania Cd i Pb w ekstraktach glebowych przy różnych czasach zateżania przedstawiono na rysunku 1.

Tabela 1. Parametry pomiarów voltamperometrycznych**Table 1.** Parameters of voltammetric measurements

Amplituda impulsów w DPP	$\Delta E = 20 \text{ mV}$
Czas trwania impulsu	$t_p = 40 \text{ ms}$
Szybkość zmiany potencjału (HMDE)	$v = 0,025 \text{ V/s}$
Powierzchnia kropli rtęci HMDE	$S = 0,12 \text{ cm}^2$
Potencjał zateżenia	$E_z = -0,80 \text{ V}$
Czas zateżenia	$t_z = 100 - 300 \text{ s}$
Temperatura	$T = 293 \text{ }^\circ\text{K}$

**Rys. 1.** Krzywe polarograficzne oznaczania Cd i Pb przy różnych czasach zateżenia.**Fig. 1.** Polarographic curve of Cd and Pb determination at different time preconcentration.

Piki kadmu w analizowanych ekstraktach glebowych otrzymano przy potencjałach: $-0,64 \text{ V}$, dla ekstraktów szczawian amonu + kwas szczawiowy, co odpowiadało zawartości kadmu związanego przez glebowe amorficzne tlenki żelaza oraz przy potencjale $-0,61 \text{ V}$, dla ekstraktów szczawian amonu + kwas askorbinowy, które odpowiadały zawartości kadmu zasocjowanego z krystalicznymi tlenkami żelaza.

Położenie pików było zgodne z wartościami podawanymi dla jonów Cd w literaturze (-0,62 V; -0,60 V oraz -0,58 V, odpowiednio wg: Opydo i Zembrzuskiego [8], Gonzalez Guesty [3] oraz Stryjewskiej i in. [9]).

Piki ołowiu analizowanych ekstraktów glebowych uzyskano przy potencjałach odpowiednio -0,49 V oraz -0,47 V, co odpowiadało zawartościom ołowiu związanego z amorficznymi oraz krystalicznymi tlenkami żelaza.

Wartości potencjałów były zbliżone do danych uzyskanych dla ołowiu przez innych autorów: -0,49 V wg Yousfi i Bermonda [12], -0,45 V wg Opydo i Zembrzuskiego [8] oraz -0,38 V wg Stryjewskiej i in. [9].

Zastosowana metoda dodawanego wzorca zmniejszyła wpływ kationów interferujących występujących w ekstrakcie glebowym, co może wpływać na przebieg sygnału i jego liniowość oraz redukuje możliwość tworzenia się składowych intermetalicznych w kropli rtęci.

Oznaczenia przeprowadzono w trzykrotnych powtórzeniach. W pracy zamieszczono średnie wartości oznaczeń (błąd nie przekraczał 5 %).

Zawartości kadmu w analizowanych ekstraktach glebowych wahały się w zakresie od 0,006 do 0,288 mg/kg gleby (Tab. 2).

Tabela 2. Zawartość Cd. i Pb w ekstraktach szczawianowych gleb

Table 2. Content of Cd. and Pb in oxalate extracts of soils

Próbka Nr	Ekstrakt szczawianowy		Ekstrakt szczawianowy + kwas askorbinowy	
	Cd [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Pb [mg/kg]
1.	0,011	4,85	0,184	8,56
2.	0,004	2,47	0,125	7,13
3.	< 0,001	9,80	0,103	2,08
4.	0,011	5,77	0,170	12,29
5.	0,017	10,45	0,241	8,40
6.	0,008	1,54	0,039	1,41
7.	0,049	7,53	0,113	15,51
8.	0,063	5,58	0,288	6,46
9.	0,012	1,18	0,018	2,76
10.	0,034	10,71	0,056	11,14
11.	0,010	3,12	0,135	17,38
12.	0,006	0,05	0,008	1,99

Porównanie wyników uzyskanych techniką DPSV z atomową spektroskopią absorpcyjną (ASA) nie było możliwe dla kadmu, ponieważ zawartości tego pierwiastka w analizowanych ekstraktach były poniżej granicy czułości dla tego metalu w metodzie ASA.

Zawartości Pb w badanych glebowych ekstraktach szczawianowych były w zakresie 0,05-17,38 mg/kg gleby (Tab. 2). Równoległe oznaczanie koncentracji Pb metodą ASA było utrudnione z powodu efektu "solnego" i dużego stężenia jonów szczawianowych, które wchodziły w skład roztworu ekstrakcyjnego. Duże nagromadzenie soli powodowało wytrącanie się osadu na szczelinie palnika spektrometru i konieczność długotrwałego przepłukiwania palnika (oraz nebulizera) roztworem kwasu azotowego, co nie zawsze było skuteczne.

WNIOSKI

1. Zastosowana technika woltamperometrii inwersyjnej umożliwiła bezpośrednie i jednoczesne oznaczanie śladowych zawartości frakcji kadmu i ołowiu związanych z amorficznymi i krystalicznymi tlenkami żelaza w glebach uprawnych, ekstrahowanych roztworem szczawianu amonu.
2. Mała wrażliwość na duże stężenia jonów towarzyszących (składniki gleby, roztwór ekstrakcyjny) oraz duża czułość dla kadmu i ołowiu stanowią istotne zalety metody DPSV.
3. Technika woltamperometrii inwersyjnej jest przydatna do oznaczeń zawartości śladowych ilości kadmu oraz ołowiu w ekstraktach glebowych i może być metodą alternatywną do metody atomowej spektroskopii absorpcyjnej.

PIŚMIENNICTWO

1. **Bersier P.M., Howell J., Bruntlett C.:** Advance Electroanalytical Techniques versus Atomic Absorption Spectrometry, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Environmental Analysis, *Analyst.*, 119, 219-232, 1994.
2. **Cygański A.:** Metody elektroanalityczne. Wyd. Nauk-Techn. Warszawa, 1995.
3. **Gonzalez Guesta R.:** Aplicacion de la voltamtria de barrido para la determinacion de Cd., Pb y Cu en material vegetal. *An. Edafol. Agrobiol.* 48, 175-183, 1989.
4. **Gunkel P., Fabre B., Prado G., Baliteau J.Y.:** Ion chromatographic and voltammetric determination of heavy metals in soils. Comparison with atomic emission spectroscopy. *Analysis*, 27, 823-828, 1999.

5. **Hurek J.:** System cyfrowej akwizycji danych do polarografu impulsowego PP-04. *Chemik*, 45, 3, 65-68, 1993.
6. **Krukowska-Mielczarek A., Masłowska J.:** Metoda woltamperometrii inwersyjnej w analizie śladowych, toksycznych składników wody i ścieków. *Zesz. Nauk. Politechniki Łódzkiej. Techn. Chem. Spoż.*, 49, 171-189, 1995.
7. **Miller W.P., Martens D.C., Zelazny L.W.:** Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 598-601, 1986.
8. **Opydo J., Zembrzuski W.:** 1993: Determination of Cd, Pb, Cu and Zn in wood by differential pulse anodic voltametry. *Chemia Anal.*, 38, 823-829.
9. **Stryjewska E., Rubel S., Skowron A.:** Wet digestion using microwave irradiation for mineralization of organic samples before heavy metal determination by DPASU. *Plant material. Chem. Anal.*, 39, 491-496, 1994.
10. **Szczepaniak W.:** Metody instrumentalne w analizie chemicznej. *Wyd. Nauk. PWN, Warszawa*, 1997.
11. **Wells M.L., Kozelka P.B., Bruland K.W.:** The complexation of dissolved Cu, Zn, Cd and Pb by soluble and colloidal organic matter in Narragansett Bay, RI, *Marine Chemistry*. 62, 203-217, 1998.
12. **Yousfi I., Bermond A.:** Application du dosage électrochimique par redissolution anodique à l'analyse d'extraits de sols en milieu perchlorate de baryum. *Analysis*, 22, 343-346, 1994.

APPLICATION OF VOLTAMMETRY METHOD IN TRACE METALS INVESTIGATION OF SOILS

H. Dąbkowska-Naskręt¹, K. Nowak², K. Tupaj-Wiszniewska²

¹Department of Soil Science, University of Technology and Agriculture
Bernardyńska 6/8, 85-029 Bydgoszcz
e-mail: gleb@atr.bydgoszcz.pl

²Institute of Chemistry, Oleska 48, 45-052 Opole
e-mail: tupaj@uni.opole.pl

Summary: Investigation on voltammetry technique application for the analysis of cadmium and lead contents in soil extracts has been undertaken. Hanging drop mercury electrode (HDME) was used with the calomel electrode as the reference electrode. The method allowed to determine directly and simultaneously the contents of Cd and Pb fractions associated with crystalline and amorphous soil iron oxides. Above technique is not vulnerable on high concentration of ions in solution, and is very sensitive for the determined elements.

Keywords: lead, cadmium, soil, voltammetry method.