

VOLTAMMETRI

Nye muligheter for miljøovervåking og utslippskontroll

Av Øyvind Mikkelsen og Knut Schrøder

Øyvind Mikkelsen er stipendiat i analytisk kjemi ved NTNU. Han arbeider med doktorgrad innen det fagområdet som beskrives i denne artikkelen.
Knut Schrøder er professor samme sted.

Sammendrag:

Det finnes mange analysemetoder som kan brukes for bestemmelse av tungmetaller og andre stoffer i vann, men dette krever at man bringer inn prøver til større laboratorier for analyse. Dette er ikke bare kostbart, men gjør det umulig å måle kontinuerlig for å kunne gripe inn omgående ved et ukontrollert utslipp.

Metoder som tillater kontinuerlige målinger på stedet kan vanligvis ikke brukes fordi de enten ikke er tilstrekkelig følsomme eller ikke gir stabile målinger uten tilsyn, eller fordi selve målemetoden representerer en miljørisiko.

Voltammetriske analysemetoder tilfredsstillende i mange tilfeller kravene til følsomhet og stabilitet til å kunne brukes til kontinuerlig overvåking på stedet, men disse krever bruk av kvikksølv-elektroder og er derfor ikke akseptable av miljøhensyn.

Forfatterne har gjennom sin forskning funnet alternative elek-

trodematerialer til bruk i voltammetrien, slik at det er mulig kontinuerlig å overvåke bl.a. tungmetallnivået i vannforsyning og utslipp.

Summary:

New Opportunities for Environmental Surveillance and effluence control.

Several analytical methods are available for monitoring heavy metal levels and other species in waters. However, transportation of samples to well-equipped laboratories is required. This is expensive and inhibits continuous monitoring and therefore immediate action in a case of uncontrolled effluents.

In general, analytical methods allowing continuous and unattended analysis in the field cannot be applied due to lack of sensitivity, stability over time, or due to the fact that the method itself represents an environmental risk.

Voltammetric analytical methods are in many cases sufficiently sensi-

tive and stable to be used for continuous surveillance in the field. However, the use of mercury electrodes is required and the method is unacceptable for that reason.

The present authors have developed alternative electrode materials, enabling one to continuously monitor the level of heavy metals and other species in waters and effluents.

Det foreligger som kjent er rekke analysemetoder som er velegnet for miljøovervåking og miljøkontroll av vannsystemer. De enkleste av slike analyser kan gjøres på stedet og med fjernstyrte og automatiske installasjoner. Her kan man måle pH, temperatur, ledningsevne, strømningsforhold og noen andre viktige parametere. Det er også mulig å få med en del biologiske forhold som algevekst m.v.

Problemet er betydelig vanskeligere når konsentrasjonene av de stoffene man vil overvåke er lave, ja så lave at man må bruke kostbart utstyr i et spesiallaboratorium. Noen stoffer, som for eksempel fosfat kan foreligge å såpass høye konsentrasjoner at de kan måles kontinuerlig ved bruk av ioneselektive elektroder, eller ved hjelp av fargereaksjoner, men man har knapt noen metoder som egner seg for kontinuerlige bestemmelser der det gjelder virkelig lave konsentrasjoner, for eksempel av tungmetallene bly, kadmium, sink osv. i en vannforsyning eller et utslipp. Biosensorer er i en rivende utvikling og mange følsomme systemer vil sikkert komme etter hvert, men stabiliteten over tid vil by på problemer. Selvfølgelig kan man benytte ionebyt-

tersystemer og bioovervåkingsmetoder for måling integrert over tid, men da helst som supplement til sanntidsmetoder.

Finnes det muligheter for automatisk å kunne bestemme for eksempel tungmetaller i vann eller utslipp, uten å måtte reise ut i felt for å hente hjem prøver for så å analysere disse? I så fall kan målingene også gjøres kontinuerlig eller så ofte og tilfeldig at man fanger opp punktutslipp på grunn av uhell, eller planlagt miljøkriminalitet.

Svaret er ja. Hvis man bruker voltammetriske analysemetoder, kan svært mange av de aktuelle tungmetallene så vel som mange andre stoffer måles på stedet i tilstrekkelig lave konsentrasjoner, og med utstyr i en helt annen prisklasse. Metoden er dessuten egnet til å brukes i feltinstallasjoner og kan automatiseres slik at resultatene kan fjernovervåkes i sann tid, overført via mobiltelefonsystemet og internett.

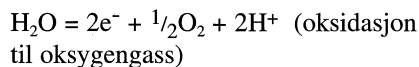
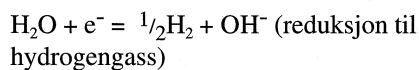
Voltammetri er en gruppe av elektroanalytiske teknikker. Metoden ble utviklet i 1922 av den tsjekkiske kjemikeren Jaroslav Heyrovsky (1890 - 1967). Han fikk Nobelprisen for sitt arbeid i 1959. Populariteten til elektroanalytiske teknikker har vekslet meget over tid. Tidligere hadde man ikke mange andre analysealternativer, men etter hvert som spektroskopiske metoder ble alminnelige og så følsomme at de kunne brukes for målinger i ppm-området og lavere, dalte interessen for voltammetri. Det var imidlertid litt oppsving fra tid til annen på grunn av nye muligheter med mer avansert elektronikk.

Det finnes mange varianter av voltammetri, alle bygger på at man har

tre parametere, elektrisk strøm, - spenning og tid, der man bestemmer seg for profilen for to av disse og måler den tredje. Vanligst er det å måle strømmen, som blir proporsjonal med konsentrasjonen av det som skal bestemmes. Spesielle profiler og målepunkter velges for å oppnå høyest mulig følsomhet, her er differensialpulsmetoden en meget brukt variant. Følsomheten kan økes ytterligere ved å utføre en forelektrolyse der materialet først blir avsatt på elektroden, og dermed oppkonsentrert, mens selve målingen gjøres i neste trinn når denne reaksjonen reverseres (stripping).

Hvorfor bruker man da ikke voltammetri meget mer i miljøanalyser enn det gjøres i dag, i og med at den er så følsom og ikke krever all verdens investeringer?

Voltammetri er en type av analysemetoder der man studerer elektrokjemiske redoksprosesser. De stoffene som skal bestemmes må reduseres eller oksideres ved andre elektriske potensialer enn de stoffene som ellers finnes i prøven, ellers får man interferens slik at det blir umulig å få målt noe. Særlig alvorlig vil dette slå ut hvis det er vannet selv som blir redusert eller oksidert for da er det selvfølgelig umulig å fjerne det som interfererer. Her har man to reaksjoner:



Disse to reaksjonene innsnevrer det spenningsområdet som kan brukes til analytiske formål.

Innsnevringen av måleområdet på grunn av oksidasjonen til oksygen-gass er vanligvis ikke noe problem fordi det ikke er særlig aktuelt å bestemme stoffer som gir signal i et spenningsområde der man har interferens på grunn av denne reaksjonen. Hydrogengassutviklingen er imidlertid et problem, som gjør det umulig å bestemme viktige stoffer som sink og thallium.

I voltammetri bruker man nesten alltid kvikksølv som materiale for måleelektrode. Dette gjøres hovedsakelig av én grunn, å undertrykke hydrogengassutviklingen. Grunnen til at denne reaksjonen undertrykkes ved bruk av kvikksølv-elektrode er at kvikksølv, i motsetning til mange andre stoffer, har meget dårlige katalytiske egenskaper til å drive reaksjonen hydrogengassreaksjonen mot høyre.

Kvikksølv er et unikt materiale i voltammetrien. Det kan diskuteres om kontrollert bruk av kvikksølv i laboratoriet utgjør noen nevneverdig risiko, men utenfor laboratoriene online og i felt vil imidlertid bruk av kvikksølv være uakseptabelt. Alt strander her på nødvendigheten av å bruke kvikksølv. Man kan selvfølgelig samle opp kvikksølvrestene og fange opp kvikksølvioner ved hjelp av elektrolyse eller ved bruk av ionebytter, men heller ikke dette vil bli akseptert ved miljøovervåking for et uhell vil jo alltid kunne finne sted.

Da vi begynte med dette arbeidet, forsøkte vi å benytte en sølvelektrode

som alternativ til kvikksølvdråpen, noe som ga relativt bra resultater for metaller som kadmium, bly og kobber [1]. I tillegg forbedret vi følsomheten ved å eksponere prøveløsningen med hørbar lyd i området rundt 100 Hz [2]. Med et slikt system kunne vi måle kadmium og bly ned i ppt området. Resultatene var reproducerbare og elektrodene kunne brukes i mange uker uten pussing eller annet vedlikehold. En ytterligere praktisk fordel med dette systemet var at oksygen bare forstyrret i liten grad slik at man slipper å boble med nitrogengass, noe man vanligvis ellers må gjøre. Men hydrogendannelse ga fortsatt begrensninger, slik at sink og mange andre stoffer ikke kunne måles.

Er det mulig å finne et annet elektrodemateriale som kan erstatte kvikksølv?

Svært mange som arbeider med voltammetri som analysemetode har forsøkt å finne alternative elektrodematerialer som kan erstatte kvikksølv. Blant annet har elektroder av diamant, gull, karbon og en rekke andre materialer vært forsøkt, men uten at disse har gitt tilstrekkelig overspenning ovenfor hydrogen sammenlignet med tilsvarende for kvikksølv. Nå finnes det en rekke metaller som har høy overspenning ovenfor hydrogen, problemet er bare at disse relativt raskt passiviseres gjennom oksidation på overflaten. Dermed blir også disse materialene uaktuelle. Et av poengene tidligere har alltid vært å bruke så rene materialer som mulig, altså bestående av én eneste kjemisk komponent. Etter med fordel å ha

forsøkt å bruke en elektrode av sølv fant vi det interessant å undersøke om det lot seg gjøre å modifisere sølvelektroden slik at hydrogendannelsen ble undertrykket. Vi ga avkall på å bruke en elektrode bestående av bare ett grunnstoff og gikk over til å teste legeringer. Ideen her var å forsøke legeringer der man benyttet et edelt metall leget med en viss mengde metall eller forbindelse som har høy overspenning ovenfor hydrogen.

Den første legeringen vi testet ut var ganske enkelt tannamalgam. Vi oppdaget raskt at en slik legering viste stor overspenning for hydrogendannelse samtidig som den bevarte edelmetallenes stabilitet. Tannamalgam er som kjent en legering mellom relativt like mengder kvikksølv og sølv, som gjennom en herdingsprosess danner det faste stoffet Ag_2Hg_3 . Denne elektroden oppfører seg som en sølvelektrode, men har overspenning for hydrogen omtrent som en kvikksølvdråpe, altså tilstrekkelig til å kunne måle sink, kobolt, nikkel, aluminium, krom og andre aktuelle tungmetaller.

Det var selvfølgelig nødvendig å endre materialsammensetningen fordi tannamalgam som benyttes i tannfyllinger vanligvis også inneholder noe kobber, sink og eventuelt noen andre komponenter for å få spesielle mekaniske egenskaper. Men det materialet vi bruker oppfyller fortsatt de kravene som stilles til tannfyllinger. Dessuten lager vi elektrodene med samme teknikk og utstyr som brukes ved tannlegekontorer [3,4].

Fig. 1 er et typisk eksempel på en voltammetrisk kurve der vi bestemmer flere metaller samtidig. Analysen

er utført i en reell prøve med avløp-vann fra Heimdal Varmesentral i Trondheim. De enkelte metallene vises som topper, der høydenes

om til konsentrasjoner ved å sammenligne med prøver med kjent innhold. Metallkonsentrasjonene i prøven ligger alle lavt i ppb-området.

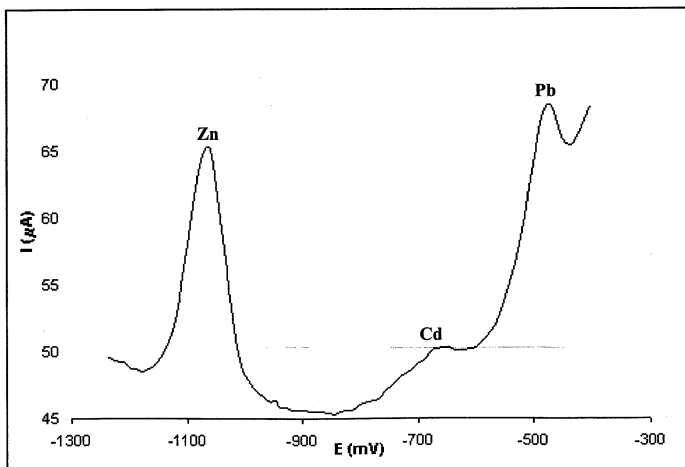


Fig. 1 Bestemmelse av sink, kadmium og bly i en prøve avløpsvann fra Heimdal Varmesentral (HVS). Prøven ble tilsatt NH_4Cl (0.05M). Differensial puls anodisk stripping voltammetri analyse med 120 sek fordeponering på -1300mV , scan hastighet 15 mV/sek og differensial pulshøyde 50 mV . (Trykt etter tillatelse fra HVS).

Hvor stabile over tid er disse elektrodene?

Et sentralt spørsmål er stabiliteten for slike faststoff elektroder. En av de viktigste anvendelsene er jo til bruk online og til fjernovervåking. I motsetning til bruk av tradisjonell dryppende kvikksølv elektrode som jo fornyer seg selv hver gang det bygges opp en ny dråpe, er et av hovedproblemene med faste elektroder at de krever jevnlig pussing, noe som er svært lite ønskelig for fjernstyrte overvåkingssystemer. Tester viser at det stort sett ikke er nødvendig å rense eller pusse slike elektrodene i forsøksperioder på ca en måned ved kontinuerlig bruk. Grunnen til dette er at man legger inn en renseprosess

mellom de enkelte målingene som påføres en tilstrekkelig elektrisk spenning til å fjerne belegg på elektroden ved elektrolytisk oksidasjon.

Andre legeringselektroder

Vi satt deretter i gang undersøkelser for å finne andre alternative legeringer som elektrodemateriale, og tok i første omgang utgangspunkt i å modifisere sølvelektroden for å gi høyere overspenning. Resultater viser [5] at dette oppnås ved å bruke en sølvlegering med noen få prosent kvikksølv, bly eller vismut for å nevne noen. Poenget er hele tiden å kombinere et edelt metall med et annet metall eller forbindelse som har høy overspenning for hydrogen.

Kvikksølvmengden kan altså reduseres betydelig i forhold til tannamalgam, med stort overskudd av sølv. Vismut er som kjent vurdert som et ikke-giftig metall og er derfor spesielt interessant som tilsetningsstoff.

Hva kan måles?

Vi har i første omgang konsentrert oss om bestemmelse av tungmetaller, selv om metoden også kan brukes til å bestemme en rekke andre stoffer fra farmasøytiske preparater til organiske miljøgifter, og i mikroutførelse for eksempel til medisinske formål.

Overvåking av vannforsyning og vassdrag kan legges opp etter en mer eller mindre standard prosedyre, men det vil være nødvendig med individuell tilpassing av utstyret ved overvåking av forurenset avløps- og prosessvann, dette fordi andre komponenter som er til stede vil kunne påvirke resultatene hvis disse ikke tas hensyn til.

Man må velge elektroder som er edlere enn de metallene som skal bestemmes. Kadmium, bly og kobber kan bestemmes ved å bruke en sølvelektrode. Her tilsetter vi saltsyre til man oppnår en pH rundt 2. Hvor meget som skal tilsettes av slike hjelpekjemikalier krever eksperimentell erfaring og er avhengig av hvilke stoffer man ønsker å bestemme og i hvilke konsentrasjoner disse forventes å foreligge. For eksempel hvis konsentrasjonen av kobber trolig vil være ganske høy, vil man få bedre resultater ved å bruke salpetersyre i stedet for saltsyre og dessuten tilsette natriumklorid. Ingen av de hjelpekjemikaliene vi bruker representerer i seg selv noen miljørisiko.

Ved å bruke et system med amalgamelektrode kan vi foreløpig bestemme spornivå av sink, kadmium, bly og kobber, og dessuten også thallium som for øvrig er et metall som helt uventet viser seg å foreligge i relativt høye konsentrasjoner i mange områder. Her tilsetter vi ammoniumklorid til konsentrasjonen blir 0,05 M. Vi arbeider med å videreutvikle denne metoden til også å omfatte bestemmelse av krom (i sine oksidasjonstrinn), kobolt, nikkel, jern, aluminium, tinn og selen, og senere også flere stoffer. Vi har indikasjoner på tilsvarende muligheter for mange andre legeringselektroder,

En gullelektrode tilsatt små mengder vismut kan brukes ved bestemmelse av kvikksølv (under 50 ppb). Her finner vi at en blanding av salpetersyre og natriumklorid, eventuelt også med saltsyre (alle til konsentrasjonen blir 0,01 M, eller pH rundt 2) gir de beste måleresultatene. Vi har også funnet at tilsetning av svovelsyre og natriumklorid (begge 0,5 M) gir gode resultater.

Vi har også undersøkt bruk av elektroder av glassert karbon som er velegnet til bestemmelser av kobber, kvikksølv, mangan og sølv.

Metoden har en rekke andre anvendelsesområder utover vannanalyser, som for eksempel for bestemmelse av tungmetaller i vin og andre drikkevarer [6]. Vi arbeider for tiden også med å utvikle metoden til å brukes for bestemmelse av tungmetaller i havvann og å utvide spekteret av aktuelle metaller.

Fremtidige forsknings- og undervisningsoppgaver

Det finnes i praksis ikke alternative analysemetoder til voltammetri som egner seg til å brukes online og i felt ved så lave konsentrasjoner at det er mulig å bestemme stoffer som tungmetaller i vannforsyning eller avløp. Systemer som benytter kvikksølv er uakseptable til slike formål. Vi ser derfor store muligheter, f.eks. for kontinuerlig overvåking, for å kontrollere utslipp fra industrien, og til løpende kvalitetskontroll f.eks. innen nærings og nytelsesmiddelindustrien. Elektrodesystemene er også såpass stabile over tid at fjernstyring er mulig.

I det videre arbeidet vil det være et behov for mer grunnleggende forskning innen dette feltet, ikke minst når det gjelder utvikling av nye elektrode-materialer og forståelsen av overspenning. At resultatene av denne grunnforskningen også kan få betydning for selve metodikken er åpenbar. Samtidig er dette meget grunnleggende og motiverende kjemi som er velegnet i undervisningen, særlig etter at man ikke lenger må bruke kvikksølv. Vi har et samarbeid med videregående skoler om dette, og henviser interesserte til linken: <http://home.online.no/~omikkels/framevid.html>

Et poeng som bør understrekes er at disse voltammetriske analysemetodene vil på ingen måte gjøre andre

metoder overflødige, men de har fordeler fordi de nettopp kan brukes til kontinuerlig overvåking online og i felt, og derfor kan brukes i overvåkingssystemer. En gang i blant bør man selvfølgelig, parallelt med dette, bringe prøver til laboratoriet og analysere med alternative metoder, for kvalitetsikring.

LITTERATUR

(For mer fullstendig liste se: <http://www.chembio.ntnu.no/~knusch/knutpub.htm>)

1. **Mikkelsen, Øyvind and Schrøder, Knut H.**, *Electroanalysis* 13 (2001) 687
2. **Mikkelsen, Øyvind and Schrøder, Knut H.**, *Electroanalysis* 11 (1999) 401
3. **Mikkelsen, Øyvind and Schrøder, Knut H.**, *Analytical Letters* 33 (2000) 3253
4. **Mikkelsen, Øyvind, Schrøder, Knut H. and Aarhaug, Thor A.**, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. 66 (2001) 465
5. **Mikkelsen, Øyvind and Schrøder, Knut H.**, *The Analyst* 125 (2000) 2163
6. **Mikkelsen, Øyvind and Schrøder, Knut H.**, *Analytica Chimica Acta* 458 (2002) 249