

Automatisk overvåking av tungmetaller i vann, avløp og i industriprosesser*

Av Øyvind Mikkelsen og Knut Schrøder

Øyvind Mikkelsen er professor ved NTNU og styreleder for SensAqua AS.

Knut Schrøder er professor (emeritus) ved NTNU og daglig leder for SensAqua AS.

Improved methods are needed for unattended monitoring of metals in trace levels in waters. This is because high sensitivity and long measuring stability without attendance are required. Furthermore, it is obvious that no toxic material can be used in the remote monitoring stations. Low costs are also required as the stations are unattended.

*Presentert på: Seminar om Innovative vann-overvåkingsmetoder, Norsk vannforening, Oslo 9. mars 2017

Det er helt klare fordeler ved automatisk å kunne overvåke nivået av forurensninger i vann, f.eks. i drikkevann, elver og akvatiske produksjonssystemer. Det finnes vel neppe meteorologiske data som blir hentet inn manuelt, mens forurensningsdata i stor grad fremdeles samles inn ved innhenting av prøver som deretter sendes til laboratorier for analyse.

Ved hjelp av automatiske metoder kan man reagere umiddelbart hvis terskelverdier overskrides, store datamengder vil være tilgjengelige. Dessuten vil det være besparelser sammenlignet med ved manuell innsamling av prøver.

Det finnes et stort antall metoder som kan benyttes hvis det hentes inn prøver for laboratorieanalyse. Det er også en rekke parametere som kan overvåkes automatisk og online, som temperatur, pH, COD, TOC og andre hovedkomponenter, konduktivitet, turbiditet og farge, flow-

rate og enkelte bakterier. Så langt er det imidlertid store begrensninger når det gjelder metodikk for automatisk overvåking av metaller på spornivå ($\mu\text{g/l}$). Dette skyldes blant annet at utilstrekkelig stabilitet over tid slik at for hyppige besøk for vedlikehold er nødvendig, ikke tilstrekkelig følsomhet, eller at metoden krever bruk av giftig kjemikalier. Videre vil det ofte være for store investering for å kunne forsvare å sette opp et laboratorium med avansert analytisk utstyr i tilknytning til overvåkingspunktet, og ofte er heller ikke infrastrukturen som er nødvendig tilgjengelig.

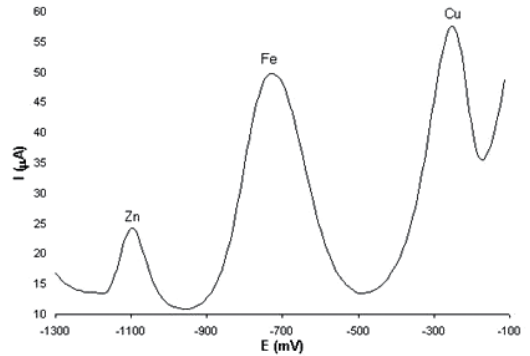
Imidlertid foreligger det så langt ingen analytiske metoder for vårt formål som ikke har noen av de begrensningene som en nevnt ovenfor. Elektroanalytiske metoder er generelt meget følsomme, og blant disse skulle voltammetri være velegnet. Voltammetri bygger på redoksreaksjoner, og målesignalet som registreres er basert på den strømmen som genereres eller forbrukes under slike reaksjoner. Et problem i vandig løsningen er imidlertid tilstedeværelsen av protoner som kan reduseres til hydrogen gass $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$. Denne reaksjonen vil generere en interfererende elektrisk, som vi derfor ønsker å undertrykke. Dette kan gjøres gjennom å velge elektrodematerialer for bruk i den voltammetriske cellen som undertrykker den uønskede reaksjonen. Det gjelder derfor å finne et ikke-giftig elektrodemateriale som er velegnet til

metoden, og som samtidig ikke katalyserer hydrogengassdannelsesreaksjonen.

Før vi startet dette arbeidet hadde det blitt utført omfattende forskning på å finne slikt egnet elektrodemateriale, men det var først gjennom forskning ved NTNU at problemet ble løst. Dette ble oppnådd ved å benytte spesielle legeringsmaterialer. Etter omfattende testing ble metoden patentert og deretter publisert, se referanseliste. Senere ble bedriften SensAqua AS etablert for produksjon og salg av utstyr (Figur 1). Utstyret består av prøvekammer, sensorelektroder, pumpesystem, røreverk og elektronikk med potensiostat, og kan kobles direkte til vannreservoaret som skal overvåkes og til avløp. Utstyret styres automatisk og resultatene hentes inn med en PC på stedet eller via nett.

Et eksempel på som viser målesignalet i et voltammetrisk system er gitt i Figur 2. Det kan sees at de respektive metallene vises som sepa-

rate strømtopper som funksjon av elektrodopotensial i det som kalles et voltammogram. Ved kalibrering beregnes konsentrasjonen av aktuelle metaller, som igjen gir konsentrasjonene over tid.



Figur 2. Målesignal mot elektrodopotensial



Figur 1. Voltammetrisk apparatur for analyse av metaller i vann av typen ATMS 600 v3

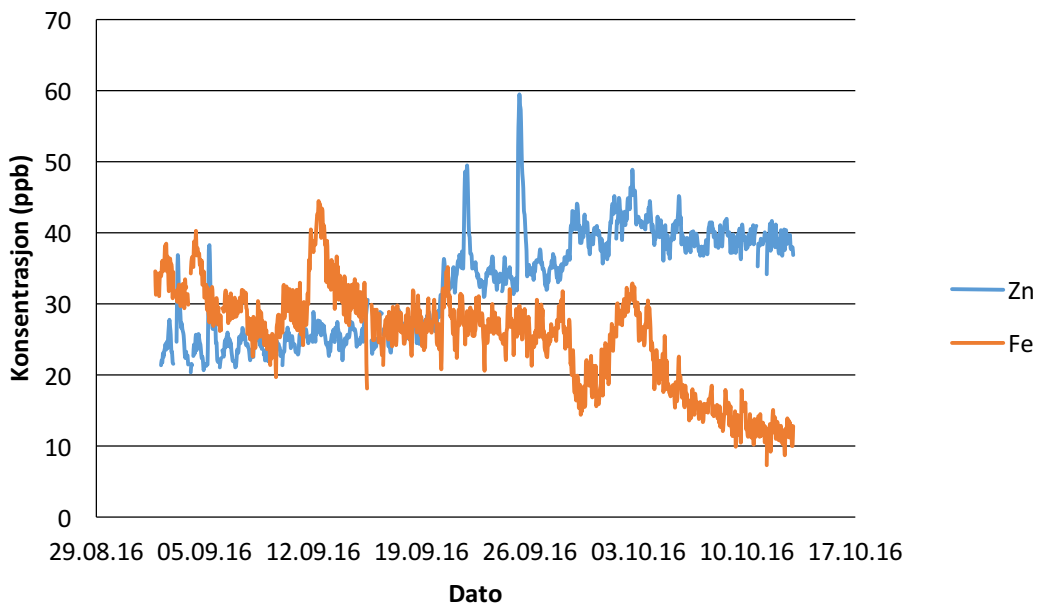
Flere metaller kan måles samtidig, vanligvis i ppb ($\mu\text{g/L}$)-området. For rent vann er det lite interferenser, men selvfølgelig er det nødvendig med testprosjekt før installasjon. Utstyret trenger ikke hyppig tilsyn, typisk kan være hver annen måned, men frekvensen varierer med vannkvaliteten. Vedlikeholdet er stort sett begrenset til vanlig renhold. Det må tilsettes et inert salt som støtteelektrolytt om ledningsene i vannprøven er for lav, dette kan gjøres automatisk.

Bruksområder

Potensielle bruksområder for det voltammetriske systemet kan være drikkevanns- og avløpskvalitet (oppgradering av eksisterende målestasjoner), overvåking ved gruvedrift og nedlagte anlegg, kontroll av utslipp fra deponier og fra avfallsforbrenning, vannkvalitet for havbruk (ikke minst for lukkede systemer), industriell prosesskontroll og overvåking av utslipp fra slike anlegg, og generell kontroll ved bygg og anlegg der være et potensielt utslipp vil kunne skje.

Noen eksempler der det presenterte usyret har vært benyttet er; et større prosjekt i Thailand der systemet er installert i åtte automatiske målestasjoner for overvåking av vannkvaliteten i Chao Phraya river i Bangkok. Både tungmetaller og andre vannparametere blir studert. Et prosjekt i sydlige del av Polen der man overvåker tre forskjellige råvannsinntak for dermed å kunne stenge ett eller flere inntak øyeblikkelig hvis terskelverdier overskrides. En uttestingsfasilitet i Orkdal der automatisk overvåking av avrenning fra gruver i området nær Løkken verk har gått i nær 10 år. Vi har drevet en automatisk målestasjon ved Raubekken på Løkken verk der hovedsakelig sink, jern og kobber har vært overvåket. Stasjonen ble i 2011 flyttet til Vormstad der elvene Vorma og Orkla renner sammen. Det er en interesse å overvåke lakseelven Orkla. Et plott som viser løpende analyser jern og sink i Vorma er gitt i Figur 3. Et generelt poeng er overvåkingen i seg selv, men data som vist i Figur 3 vil også kunne være av stor interesse for geologer og biologer, for å kunne underbygge

Sink- og jernkonsentrasjoner i Vorma



Figur 3. Analyse av sink og jern i elven Vorma i Sør-Trøndelag (september / oktober 2016).

geobiokjemiske prosesser i naturen. Metoden kan blant annet brukes til spesieringsanalyse, og slik gi indikasjoner på den biotilgjengelige konsentrasjonen av for eksempel jern i vannet. Blant annet har vi observert økning i labilt jern under vårmelting, som kan gi mer tilgjengelig jern i fjordarmer under algeoppblomstring.

Vannkvaliteten innen fiskeoppdrett og annen akvakultur er viktig, ikke minst ved gjenbruk av vann i mer eller mindre lukkede systemer. Dette gjelder spesielt kobber i tidlig livssyklus og der er derfor av betydning å overvåke dette metallet for å kunne dimensjonere tilførsel av nytt vann. Forundersøkelser viste at målesystem gir spesielt følsomme resultater for kobber. Blant annet har vi studert automatisert overvåking av labilt kobber med spesielt fokus på akvakultur i samarbeid med Nofima AS på Sunndalsøra var i denne. Figur 4 viser en blindprøve med 0,01 M saltsyre med og uten tilsetning av 5 µg/L toverdlig kobber. Som vi ser av denne kurven er metoden meget følsom for kobberovervåking. Blant annet ble målinger i råvann gjennomført i løpet av en periode på to måneder. Systemet var meget robust, i perioden hadde vi flere brudd i strøm-

forsyningen, men da strømmen kom tilbake hadde ikke dette påvirkete systemet og det er klart at slik overvåking kan gjennomføres for kobber og evt. andre metaller i en måned eller mer uten tilsyn.

Avslutningsvis vil vi også nevne betydningen av kontinuerlig overvåking i metallurgisk industri for løpende kontroll av leveringskvalitet, og også for kontroll av utslipp til omliggende vassdrag.

Referanseliste

Mikkelsen, Øyvind and Schröder, Knut H.

Dental Amalgam in Voltammetry - Some Preliminary Results. *Analytical Letters* (2000) 33,15, 3253 - 3269.

Mikkelsen, Øyvind, Schröder, Knut H. and Aarhaug, Thor A.

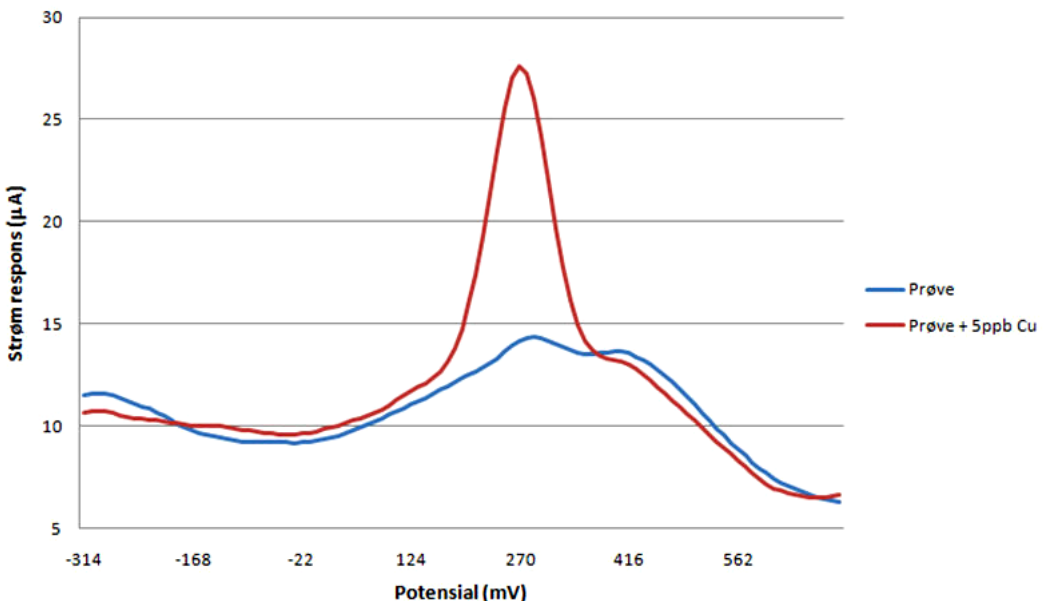
Dental Amalgam, an Ideal Electrode Material for Voltammetric Analyses of Pollutants. J.

Heyrovsky Memorial Symposium on Advances in Polarography and Related Methods. Prague August 29 - September 1, 2000. [Abstract](#) for oral presentation.

Mikkelsen, Øyvind og Schröder, Knut H.

VOLTAMMETRI - fra nær utfasing til et nytt satsingsområde. *Kjemi* (2001) 5, 17 - 18.

Analyse av løsning med og uten tilsats av 5 ppb Cu



Figur 4. Voltammogram (systemrespons) for prøve med og uten tilsats av 5 µg/l Cu²⁺

Mikkelsen, Øyvind, Schrøder, Knut H. and Aarhaug, Thor A.

Dental Amalgam, an Alternative Electrode Material for Voltammetric Analyses of Pollutants. Collection of Czechoslovak Chemical Communications. *66* (3), 465-472 (2001).

Mikkelsen, Øyvind and Schrøder, Knut H.

Voltammetry using a Dental Amalgam Electrode for Heavy Metal Monitoring of Wines and Spirits. *Analytica Chimica Acta*. *458*, 1, 249-256 (2002).

Mikkelsen, Øyvind og Schrøder, Knut H.

VOLTAMMETRI - Nye muligheter for miljøovervåking og utslippskontroll. *VANN*. *2002*, 2, 111.

Øyvind Mikkelsen and Knut H. Schrøder.

Amalgam Electrodes for Electroanalysis. *Electroanalysis* (2003) *15*(8), 679-687.

Øyvind Mikkelsen, Silje Marie Skogvold, Knut H.

Schrøder, Magne Ivar Gjerde, and Thor Anders Aarhaug. Evaluation of Solid Electrodes for Use in Voltammetric Monitoring of Heavy Metals in Samples from Metallurgical Nickel Industry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2003) *377*, 322-326.

Øyvind Mikkelsen and Knut H. Schrøder. Voltammetric Monitoring of Bivalent Iron in Waters and Effluents, using a Dental Amalgam Sensor Electrode. Some Preliminary Results. *Electroanalysis* (2004) *16*(5), 386-390.

Øyvind Mikkelsen, Silje M. Skogvold og Knut H. Schrøder. Kontinuerlig tungmetallovervåking i Raubekken, Løkken Verk. *VANN*. *2004*, 4, 343.

Øyvind Mikkelsen, Silje M. Skogvold and Knut H. Schrøder. Continuous Heavy Metal Monitoring System for Application in River and Seawater. *Electroanalysis* (2005) *17*(5-6), 431-439.

Øyvind Mikkelsen, Constant M. G. van den Berg, Knut H. Schrøder. Determination of Labile Iron at Low nmol L⁻¹ Levels in Estuarine and Coastal Waters by Anodic Stripping Voltammetry *Electroanalysis*, (2006) *18*(1), 35-43.

Øyvind Mikkelsen, Kristina Strasunskiene, Silje Marie Skogvold, Knut Henning Schrøder, Camilla Constance Johnsen, Marion Rydningen, Patrik Jonsson, Anders Jonsson. Automatic Voltammetric System for Continuous Trace Metal Monitoring in Various Environmental Samples. *Electroanalysis* 2007 (19-20): 2085-2092.