

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

# Oznaczanie metali ciężkich w próbkach środowiskowych metodą woltamperometryczną

## *Determination of heavy metals concentrations in environmental samples by voltammetry method*

Alicja Gawlik, Małgorzata Maciążka, Wojciech Szemik

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

---

**ABSTRAKT:** W niniejszej pracy przedstawiono opis badania stężenia metali ciężkich, takich jak cynk, kadm, ołów oraz miedź w próbkach wody pobranych z Nadleśnictwa Olkusz i jeziora Międzybrodzkiego. Do tego celu wykorzystano metodę woltamperometrii impulsowej różnicowej (DPV) w układzie z wiszącą elektrodą rtęciową jako elektrodę pracującą dla trzech próbek wody. Oznaczenie wykonano metodą trój-krotnego dodatku wzorca. Przed przeprowadzeniem właściwych oznaczeń wykonano ślepą próbę. Woltamperogramy opracowano w programie EAlab, następnie skonstruowano krzywe kalibracyjne oraz odczytano stężenia.

**ABSTRACT:** In this work, a study was carried out on the content of heavy metals, such as zinc, cadmium, lead and copper in water samples taken from Olkusz Forest District and Lake Międzybrodzkie. For this purpose, the differential pulse voltammetry (DPV) method was used in a system using a hanging mercury electrode as the working electrode for three water samples. The assay was carried out using the triple standard addition method. The blank was run before the research samples were carried out. Voltammograms were developed in the EAlab program, then calibration curves were constructed and concentrations were read.

---

**Słowa kluczowe:** woltamperometria, woda, Olkusz, jezioro Międzybrodzkie, cynk, kadm, ołów, miedź

## 1. Wstęp

Olkusz zwany Srebrnym Miastem, położony jest w województwie małopolskim, na południowo-zachodnich terenach Jury Krakowsko-Częstochowskiej. Miasto to jest związane z górnictwem już od XII wieku. W rejonie tym od dawna wydobywano rudę składającą się z ołowiu i cynku. Początkiem XVI wieku, gdy nastąpiło wyczerpanie płytko położonych złóż zaczęto budowę sztolni. Relikty dawnego górnictwa można zobaczyć w dzielnicy Pomorzany, gdzie obecnie znajduje się Park Rekreacyjno-Krajobrazowy. Rudy cynku i ołowiu są eksploatowane do dnia dzisiejszego w Zakładach Górniczo-Hutniczych „Bolesław” w Bukowni [1].

Jezioro Międzybrodzkie o długości około 5 km zlokalizowane jest w Beskidzie Małym, niedaleko Żywca i Bielska-Białej. Jest to sztuczny zbiornik zaporowy na rzece Sole, powstały po wybudowaniu Zapory Porąbka. Zbiornik powstał ze względów przeciwpożarowych. Jezioro jest miejscem cieszącym się dużym powodzeniem wśród turystów oraz miejscowych, którzy mogą wypoczywać na piaszczystych, kamienistych, bądź trawiastych plażach oraz podziwiać paralotnie startujące z Góry Żar [2].

## 2. Wpływ cynku, kadmu, ołowiu oraz miedzi na środowisko wodne

### 2.1. Cynk

Cynk występuje najczęściej w formie związanej, jako tlenek cynkowy, siarczan lub siarczek cynkowy. W wodzie bardzo dobrze rozpuszcza się chlorek cynkowy. Cynk, który występuje w związkach organicznych jest łatwo przyswajany przez rośliny. Dotyczy to związków pochodzących z

gleb kwaśnych, jak i zasadowych. W środowisku podniesiona zawartość cynku występuje głównie w bezpośredniej bliskości zakładów przemysłowych przerabiających ten metal, który wydalany jest do atmosfery pod postacią drobnych cząstek tlenku cynku. Wysoka zawartość cynku w dawce nie jest jednak niebezpieczna, ponieważ jest on łatwo wydalany z organizmu. Można go unieczynnić przez precypitację związkami alkalicznymi, jeśli występuje on pod postacią wodorotlenku lub węglanu [3].

## 2.2. Kadm

Głównym źródłem zanieczyszczenia atmosfery, wód powierzchniowych i gleb kadmem są: przemysł hutniczy (huty cynku), przemysł chemiczny, a także fabryki baterii i akumulatorów. Stosowanie w tych gałęziach przemysłu odpowiednich technologii może znacznie ograniczyć emisję tego pierwiastka. Zawartość kadmu w glebach może wahać się w bardzo szerokich granicach: od 1-2 mg/kg, co jest wartością normalną, do 800 mg/kg w przypadku gleb silnie zanieczyszczonych. Kadm jest łatwo wchłaniany przez ludzi, zwierzęta oraz rośliny. Rośliny pobierają go zarówno przez korzenie, jak i liście. Wchłonięty przez zwierzęta tworzy kompleksy z białkami, z którymi jest łatwo transportowany i deponowany, głównie w nerkach i wątrobie. W przypadkach ostrych zatruc kadmem narządem najbardziej zaatakowanym jest wątroba, a w przewlekłych - nerki. Kadm wywiera również negatywny wpływ na kości, głównie przez zaburzenie homeostazy wapnia i fosforu. Pierwiastek ten ma również działanie kancerogenne. Wdychany powoduje raka płuc, a spożywany z pokarmem guzy prostaty, jąder oraz nowotwory układu krwiotwórczego [4].

## 2.3. Ołów

Ołów oraz jego związki chemiczne, zwłaszcza organiczne, są silnymi truciznami. Występuje w związkach chemicznych zarówno w formie dwu- i czterowartościowej. Związki dwuwartościowego ołowiu wykazują znaczną trwałość, w stanie stałym, jak i w roztworach, w przeciwieństwie do związków ołowiu czterowartościowego, które są bardzo silnymi utleniaczami. Naturalnymi źródłami zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego ołowiem są głównie pyły i gazy pochodzące z wybuchów wulkanów i pożarów lasów. Działalność człowieka - kopalnie, huty, motoryzacja, przemysł, a także rolnictwo (głównie nawozy fosforowe i pestycydy) - to około 440 tys. ton tego metalu w ciągu roku. Związki ołowiu są emitowane do atmosfery, dlatego na zanieczyszczenie narażone są głównie części nadziemne roślin.

## 2.4. Miedź

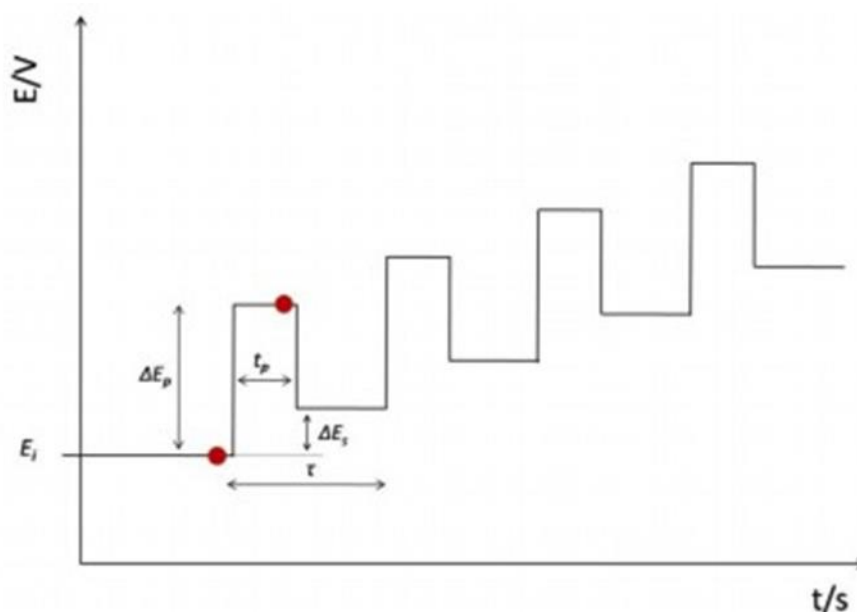
Związki miedzi jednowartościowej są słabo rozpuszczalne w wodzie, ale łatwo ulegają utlenieniu i rozkładowi, a następnie przechodzą w rozpuszczalne w wodzie związki, głównie  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Miedź jest trudniej uwalniana z gleby niż ołów i kadm. Jest to związane z odczynem gleby: im niższe jest jej pH, tym słabsze związanie miedzi [3].

Miedź stanowi niezbędny składnik wielu białek i enzymów. Toksyczność miedzi zależy głównie od jego zasadowości. Mniej toksyczny jest on w wodach twardych i zasadowych w wyniku powstania węglanowych kompleksów miedzi. Toksyczność ta wzrasta w wyniku obniżenia pH, zasadowości i twardości wody, czynników chelatujących oraz zawartości kwasów humusowych [5].

## 3. Woltamperometria impulsowa różnicowa (DPV)

Woltamperometria impulsowa różnicowa (DPV, ang. Differential Pulse Voltammetry) to technika elektrochemiczna stosowana na szeroką skalę w analizie chemicznej, ze względu na dużą czułość wynikającą z użycia impulsowej zmiany potencjału przykładanego do elektrody pracującej.

Kształt krzywej woltamperometrycznej determinowany jest serią impulsów potencjałowych przykładanych w odpowiednim momencie do elektrody pracującej. Po każdym impulsie wartość potencjału powraca do wartości, która jest nieco bardziej ujemna w części katodowej, a bardziej dodatnia w części anodowej niż wartość przed pulsem.



**Rysunek 1.** Schemat zmian potencjału w DPV i miejsce próbkowania prądu.

Różnica potencjałów ( $\Delta E_s$ ) jest zmianą potencjału, która ma miejsce po całym cyklu charakteryzowanym przez okres  $\tau$ . Z tego względu szybkość polaryzacji jest zależna od stosunku dwóch wielkości:  $(\Delta E_s)/\tau$ . Prąd próbkowany jest dwukrotnie w trakcie każdego cyklu: na początku i końcu trwania pulsu, którego czas przyłożenia to najczęściej kilka milisekund. Tego typu pomiar daje możliwość zminimalizowania udziału prądu pojemnościowego. Sygnał końcowy otrzymywany jest w postaci różnicy pomiędzy zmierzonymi dwoma wartościami, a krzywa na woltamperogramie ma kształt piku [6].

## 4. Część eksperymentalna

### 4.1. Cel pracy

Celem pracy było określenie zawartości czterech metali zaliczanych do grupy metali ciężkich: Zn, Cd, Pb i Cu w próbkach wody pochodzącej z Olkusza (dwie próbki, jedna ze stawu z rejonu nadleśnictwa, druga z rzeki stanowiącej odciek przemysłowy) oraz w wodzie pochodzącej z Jeziora Międzybrodzkiego.

### 4.2. Pobór próbek

Próbki pochodzą z terenu Olkusza oraz Jeziora Międzybrodzkiego. W Olkuszu pobrano próbki po jednej próbce z dwóch miejsc: stawu (**Rysunek 2**) oraz rzeki stanowiącej odciek przemysłowy (**Rysunek 3**). Z Jeziora Międzybrodzkiego (**Rysunek 4**) pobrano jedną próbkę. Wszystkie próbki umieszczono w plastikowych pojemniczkach, opisano markerem i przechowano w lodówce do czasu dalszej analizy.



**Rysunek 2.** Staw w Olkusz.



**Rysunek 3.** Rzeka w Olkusz.



**Rysunek 4.** Jezioro Międzybrodzkie.

### 4.3. Odczynniki

Do wykonywania oznaczeń użyto następujących odczynników:

- woda bidestylowana;
- argon 99.999%;
- kwas azotowy (V) rozcieńczony 1 : 10 czda.;
- 3M roztwór  $\text{KNO}_3$  i 3M roztwór  $\text{KCl}$  do wykonania chlorosrebrzej elektrody porównawczej;
- roztwory wzorcowe metali Zn, Pb, Cd i Cu o stężeniu 1000 [mg/L], firma Merck.

### 4.4. Aparatura

Elementy układu pomiarowego:

- statyw elektrodowy typu M164 firmy mtm-anko, Kraków, Polska;
- analizator elektrochemiczny typu M161;
- przewody doprowadzające gaz obojętny;
- mieszadło magnetyczne pokryte teflonem;
- szklane naczynko pomiarowe z pokrywą teflonową;
- pipety automatyczne jedno- i wieloskładnikowe.

Układ trójelektrodowy:

- elektroda pracująca: CGMDE (elektroda rtęciowa o kontrolowanym wzroście powierzchni kropli);
- elektroda odniesienia: chlorosrebrza  $\text{Ag}|\text{AgCl}|3\text{M KCl}|3\text{M KNO}_3$  ( $\text{KCl}$  i  $\text{KNO}_3$  jako podwójny klucz elektrolityczny);
- elektroda pomocnicza: platynowy drut.

### 4.5. Przebieg oznaczenia

Najpierw złożono układ pomiarowy, w którego skład wchodziły: naczynko pomiarowe, trzy elektrody: pracująca, odniesienia i pomocnicza; element mieszający, oraz doprowadzenie gazu obojętnego - argonu. Pomiar wykonywano przy użyciu techniki impulsowej różnicowej, a jako metodę kalibracji zastosowano metodę dodatku wzorca. Dodawano po 10  $\mu\text{l}$  wzorca oznaczanego pierwiastka o stężeniu 10 mg/l. W następnej kolejności do naczynka pomiarowego przy użyciu pipety automatycznej wprowadzono roztwór elektrolitu podstawowego, który składał się z 3.5 ml wody bidestylowanej, 0.5 ml  $\text{KNO}_3$ , oraz 0.5  $\mu\text{l}$   $\text{HNO}_3$ . Przed każdym pomiarem roztwór odtleniano przez około 3 minuty.

Następnie do tak przygotowanej mieszaniny dodano 1 ml próbki. Przed przeprowadzeniem pomiarów układ poddano odtlenianiu przepuszczając przez roztwór gaz obojętny. Wykonano pierwszy pomiar. Dodawano kolejno roztwory wzorcowe ołowiu, cynku, kadmu i miedzi rejestrując dla każdego z nich woltamogram. Wszystkie analizy oznaczono w taki sam sposób. Każdy pomiar powtórzono dwukrotnie.

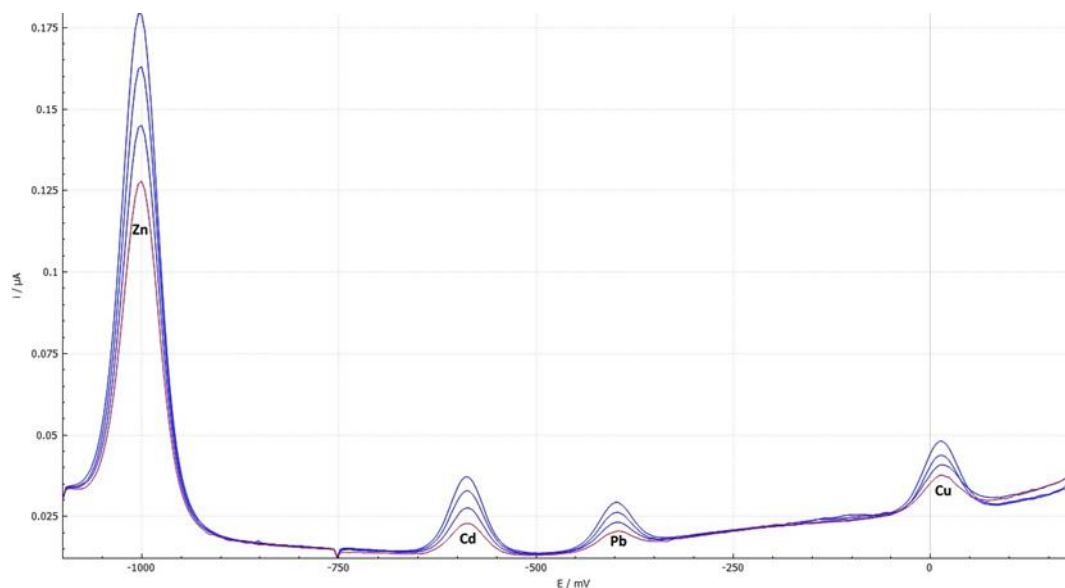
### 4.6. Parametry pomiaru

- potencjał początkowy  $E_p$ : -1100 mV
- potencjał końcowy  $E_k$ : 200 mV
- potencjał schodka  $E_s$ : 4 mV
- amplituda impulsu  $dE$ : 30 mV
- czas próbkowania  $t_p$ : 10 ms

- czas oczekiwania  $t_w$ : 10 ms
- czas opóźnienia  $t_d$ : 500 ms
- czas zateżania  $t_z$ : 20 s
- czas odtleniania: 3 min

## 5. Wyniki i dyskusja

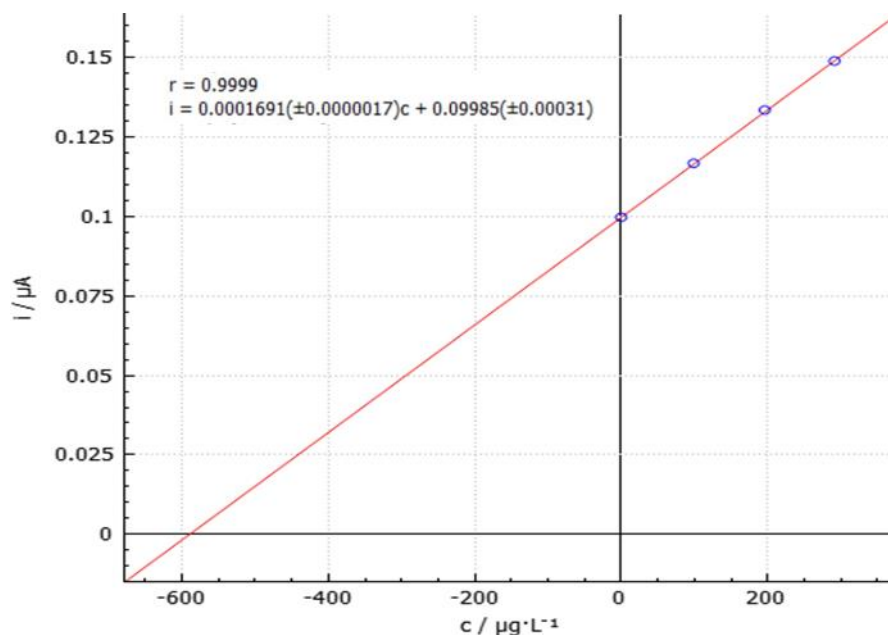
Na **Rysunku 5** przedstawiono uśredniony woltamogram dla pomiaru stężenia metali w próbce pobranej z rzeki w Olkuszu. Podczas pozostałych pomiarów uzyskano podobne woltamogramy.



**Rysunek 5.** Uśredniony woltamogram uzyskany podczas oznaczania metali ciężkich w próbce wody z rzeki w Olkuszu.

Na przedstawionym woltamogramie można wyróżnić cztery piki woltamperometryczne. Przy potencjale -1000 mV zarejestrowano sygnał pochodzący od jonów cynku, przy potencjale -600 mV zarejestrowano sygnał pochodzący od jonów kadmu, przy potencjale -400 mV zarejestrowano sygnał pochodzący od jonów ołowiu, 0mV dla jonów miedzi.

Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono krzywą kalibracyjną i uzyskano informacje o stężeniu cynku w próbce wody. Krzywą przedstawiono na **Rysunku 6**.



**Rysunek 6.** Krzywa kalibracyjna uzyskana podczas oznaczania stężenia Zn w próbce wody z rzeki w Olkuszu. W analogiczny sposób wyznaczono stężenia reszty metali ciężkich w pozostałych próbkach wody.

### 5.1. Wyniki

W **Tabeli 1** przedstawiono stężenia oznaczanych metali po uwzględnieniu rozcieńczenia próbki w naczynku. W **Tabeli 2** zamieszczono zalecane i dopuszczalne stężenia oznaczanych jonów w wodach klasy A1 [7].

**Tabela 1.** Stężenia metali w próbkach środowiskowych wody.

| Próbka                        | Zn <sup>2+</sup>   |                         | Cd <sup>2+</sup>   |                         | Pb <sup>2+</sup>   |                         | Cu <sup>2+</sup>   |                         |
|-------------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|-------------------------|
|                               | Stężenie<br>[μg/L] | Błąd<br>względny<br>[%] | Stężenie<br>[μg/L] | Błąd<br>względny<br>[%] | Stężenie<br>[μg/L] | Błąd<br>względny<br>[%] | Stężenie<br>[μg/L] | Błąd<br>Względny<br>[%] |
| Rzeka w<br>Olkuszu            | 30245 ± 124        | 0.41                    | 401 ± 21           | 5.24                    | 189 ± 13           | 6.88                    | 92.00 ± 7          | 7.61                    |
| Jezioro<br>Międzybr<br>odzkie | 8.43 ± 0.11        | 1.99                    | 0.82 ± 0.27        | 34.62                   | 5.69 ± 0.04        | 1.57                    | 12.95 ± 0.09       | 3.11                    |
| Staw w<br>Olkuszu             | 17.41 ± 0.03       | 0.04                    | 1.80 ± 0.42        | 27.37                   | 8.45 ± 0.28        | 0.74                    | 11.90 ± 0.11       | 3.91                    |

**Tabela 2.** Zalecane i dopuszczalne stężenia oznaczanych jonów w wodach klasy A.

| Pierwiastek      | Zalecane stężenie [µg/L] | Dopuszczalne stężenie [µg/L] |
|------------------|--------------------------|------------------------------|
| Zn <sup>2+</sup> | 500                      | 3000                         |
| Cd <sup>2+</sup> | 1                        | 5                            |
| Pb <sup>2+</sup> | -                        | 50                           |
| Cu <sup>2+</sup> | 20                       | 50                           |

## 6. Podsumowanie

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zbiorniki wodne tj. Jezioro Międzybrodzkie i staw znajdujący się na terenie nadleśnictwa można zakwalifikować do najwyższej grupy czystości wód powierzchniowych A1. Otrzymane stężenia metali ciężkich znajdują się w granicach zalecanych dla tej grupy wód. Natomiast, woda pochodząca z rzeki jest bardzo zanieczyszczona. Stężenie kadmu przekracza 80 - krotnie dopuszczalne normy. Pozostałe pierwiastki również znacząco wykraczają poza te granice. Można stwierdzić, że rzeka stanowi ujście ścieków z pobliskiego zakładu przemysłowego.

Kolejnym wnioskiem, który można wyciągnąć jest zależność podłoża od ilości jonów występujących w wodzie. Ziemię, na których położony jest Olkusz, są bogate w rudy ołowiu i cynku. Z przeprowadzonych badań wynika, że stężenia tychże jonów są większe w wodzie pobranej ze stawu niż z Jeziora Międzybrodzkiego. Większą zawartość kadmu można wytłumaczyć faktem, że kadm jest metalem, który współtowarzyszy rudom ołowiu i cynku. Stężenia miedzi pozostają nieznacznie różne od siebie.

## Literatura

- [1] <https://www.visitmalopolska.pl/Olkusz/Strony/olkusz-srebne-miasto-55.aspx>
- [2] <https://www.polskieszlaki.pl/jezioro-miedzybrodzkie.htm>
- [3] Węglarzy K., Metale ciężkie – źródła zanieczyszczeń i wpływ na środowisko, Instytut Zootechniki - PIB, Zakład Doświadczalny Grodziec Śląski.
- [4] Bolan N.S., Adrian D.C., Mani P.A., Duraisamy A. (2003). Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. II. Effect of lime addition. *Plant and Soil*, 251: 187-198
- [5] Romanowska-Duda Z., Metale ciężkie jako specyficzne zanieczyszczenia środowiska wodnego, Uniwersytet Łódzki, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska.
- [6] Pawłowska J., Elektrochemia kompleksów azamakrocyclicznych w rotaksanach i receptorach supramolekularnych, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa 2014.
- [7] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia.