

## OLOVO U PITKOJ VODI U GRADU ZAGREBU

N. IVIČIĆ, V. L. SIMEON I O. A. WEBER

*Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb*

*(Primljeno 29. XII 1981)*

Metodom inverzne voltametrije (DPASV) na visećoj živinnoj kapi određene su masene koncentracije olova u pitkoj vodi (iz vodovoda kao i iz nekoliko privatnih bunara) na području grada Zagreba. Prosječna vrijednost za vodovodnu vodu iznosila je  $(1,3 \pm 0,3 \mu\text{g/L})$ , što je znatno ispod dopuštenih granica; bunarske su vode sadržavale višestruko veću (iako još uvijek dopustivu) koncentraciju olova, vjerojatno zbog okolnog onečišćenja. Jednostavna metoda sa živinom kapi dovoljno je osjetljiva i pouzdana za rutinsko praćenje koncentracije olova.

Voda kao univerzalno otapalo u prirodi jedan je od najvažnijih mogućih izvora kontaminacije ljudskog organizma toksičnim metalima, jer u čovjekov hranidbeni ciklus ulazi i izravno i posredno. Kontrola kvalitete vode, osobito pitke, jedna je od težih analitičkih zadaća, jer su koncentracije toksičnih metala u njoj niske, reda veličine  $\mu\text{g/L}$ . Zbog niskih koncentracija za kontrolu sadržaja metala u pitkoj vodi dolaze u obzir dvije skupine metoda: inverzna voltametrija s pulsno-polarografskom detekcijom (DPASV) i spektrometrija atomske apsorpcije (elektrotermalna varijanta, AAS/ETA), jer gotovo sve druge metode zahtijevaju prethodno koncentriranje uzorka, što produljuje i otežava analizu, a može dovesti i do sustavnih pogrešaka. Mnogi razlozi govore u prilog primjeni prve metode: (a) načelno, DPASV se zasniva na jednostavnim, temeljnim zakonima fizike (Faradayev zakon, zakoni difuzije), za razliku od zamršenih procesa u grafitnoj cijevi u metodi ETA/AAS, (b) investicija u opremu mnogo je manja, (c) vrlo malena količina uzorka, koja je u analitici bioloških matrica velika prednost ETA/AAS, ovdje je prije nedostatak, (d) metodom DPASV može se istovremeno odrediti i nekoliko metala (1), (e) pri analizi pitke vode nije potrebno razaranje uzorka kao u većini drugih ekoloških primjena DPASV, pa je analiza razmjerno kratka.

U ovom radu bit će opisana jednostavna DPASV-metoda i njezina primjena za analizu olova u pitkoj (vodovodnoj i bunarskoj) vodi. Radi veće jednostavnosti i lakše eventualne implementacije u druge laboratorije odabrana je kao radna elektroda viseća živina kap (umjesto osjetljivije,

ali u nas teže dostupne elektrode od staklastog grafita). U ostalima svojim značajkama uporabljena je metoda uglavnom slična postupku što su ga razvili Nürnberg i sur. (1 . . . 3). Analize su načinjene u nekoliko navrata na uzorcima uzetim na različitim mjestima u gradu Zagrebu.

#### MATERIJAL I METODE

Sve kemikalije koje su se izravno rabile pri analizi (konc. HCl, živa, olovo-nitrat) bile su čistoće »Suprapur« (E. Merck, Darmstadt, SR Njemačka). Voda koja je služila za pripremu analitičkih reagensa i ispiranje posuđa bila je najprije deionizirana, a zatim dvaput destilirana u aparatu od borosilikatnog stakla (prvi put uz dodatak  $\text{KMnO}_4$ ). Dušik koji je služio za deaeraciju polarografiranih otopina bio je očišćen od kisika ispiranjem u otopini vanadij(II)-klorida pripremljenoj od amonij-metavandata, HCl i cinkova amalgama.

Osnovni standard bila je otopina koja je sadržavala 1 g/L olova [kao  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ] i oko  $10^{-2}$  mol/L dušične kiseline. Točna koncentracija te otopine bila je određena kompleksometrijski. Iz osnovnog standarda svaki su dan razrjeđivanjem pripremljeni radni standardi u kojima je koncentracija olova bila 0,1 do 1 mg/L.

#### Mjerni uređaj

Sve analize načinjene su s pomoću uređaja Polarographic Analyzer Model 374 tvrtke Princeton Applied Research (SAD) kojemu je priključena elektrodna jedinica iste proizvodnje (Model 303). Polarografski analizator opremljen je mikroprocesorom koji upravlja njegovim radom kao i radom elektrodne jedinice; ta je sadržavala kapilarnu živinu elektrodu (za rad na visećoj kapi), referentnu elektrodu Ag/AgCl i platinsku protuelektrodu. Uređaj je za izvedbu pokusa tehnikom DPASV bio programiran ovako: početni potencijal  $-0,8$  V, završni potencijal  $-0,25$  V, trajanje deaeracije 300 s, depozicijsko vrijeme 300 s, vrijeme uravnoteživanja 15 s. Svi su voltammogrami snimljeni kao »Blank«-krivulje, tj. nije iskorištena mogućnost automatskog oduzimanja voltammograma slijepog pokusa.

#### Izvedba voltametrijskih mjerenja

Uzorak vode (o uzimanju uzoraka v. sljedeći odlomak) bio je zakiseľljen dodatkom konc. HCl (0,2 mL/100 mL), tako da je koncentracija HCl bila oko  $10^{-2}$  mol/L. Od tako pripremljene otopine otpipetirano je 7 mL u čistu polietilensku posudicu (u kojoj se već nalazila magnetna kotvica za miješanje) i započeto je snimanje voltammograma prema programu opisanom u prethodnom odlomku. Nakon dovršetka snimanja i ispisa

rezultata na koordinatnom pisalu (crtež voltammograma, visina vrha/nA i potencijal vrha/V) dodano je Eppendorfovom pipetom 100  $\mu$ L odgovarajućega radnog standarda i ponovno snimljen voltammogram. Za određivanje koncentracije olova u uzorku načinjena su barem tri uzastopna dodatna standarda, tako da se svaka analiza osniva barem na četiri voltammetrijska mjerenja. Metoda dodatka standarda odabrana je stoga, što kemijski sastav pitke vode može ponešto varirati, a to izravno utječe na voltammetrijski odziv pa metoda standardne krivulje nije pouzdana.

Masena koncentracija olova u uzorku vode,  $c_0$ , može se izračunati iz formule

$$i_n = bc_0 + b\{nc_s v_s / (V + nv_s)\} \quad (1)$$

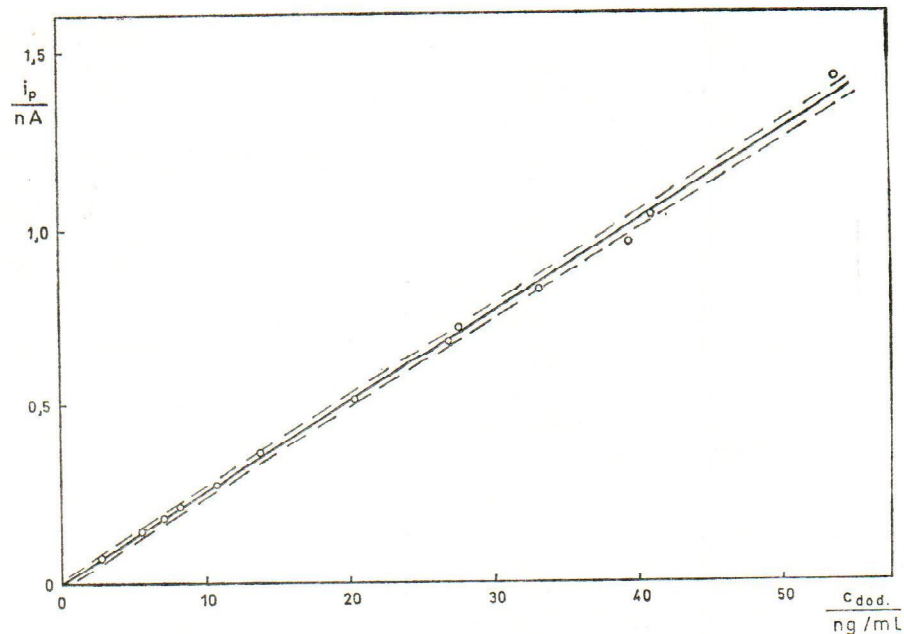
u kojoj  $n$  označuje broj dodanih obroka standardne otopine olova kojoj je masena koncentracija  $c_s$ ;  $V_s$  je volumen obroka (za uporabu gornje formule  $v_s$  treba da bude stalan),  $V$  je početni volumen polarografirane otopine, a  $i_n$  je vršena struja olova u voltammogramu snimljenom nakon  $n$ -tog dodatka standarda. Lako je vidjeti da je formula (1) u stvari jednadžba pravca s nagibom  $b$  i ordinatnim odsječkom  $bc_0$ , pri čemu je apscisni odsječak brojčano jednak koncentraciji olova:  $bc_0/b = c_0$ . Izračunavanje  $b$  i  $c_0$  preporučljivo je načiniti numerički (metodom najmanjih kvadrata) a ne grafički, jer se uz malo dodatnog računa mogu dobiti i standardne pogreške traženih veličina, što omogućuje uvid u unutrašnju konsistenciju analize: da bi vrijednost  $c_0$  bila smisljena, mora omjer  $t_c = c_0/s(c_0)$  premašivati stanovitu kritičku vrijednost [ $s(c_0)$  označuje standardnu pogrešku  $c_0$ ]. Tako npr. u pokusu gdje su, pošto je izmjerena vrijednost  $i_0$ , dodana tri obroka standarda mora biti  $t_c \geq 4,30$  da bi analitičar bio dovoljno siguran ( $\geq 95\%$ ) da je izmjerena vrijednost  $c_0$  »signifikantna«, tj. da nije nastala nekom slučajnom kombinacijom eksperimentalnih pogrešaka (4).

#### Uzimanje uzoraka

Uzorci bunarske vode (točnije: vode iz privatne ručne crpke ili hidrofora) uzeti su na pet različitih mjesta u gradu Zagrebu (općine: Centar, Medveščak, Novi Zagreb, Trešnjevka, Trnje); uzorci pak vodovodne vode uzeti su na pet mjesta što bližih prvima. Za pohranu i transport uzoraka služile su polietilenske boce volumena 250 mL koje su prethodno bile pomno oprane i ispitane na sadržaj olova i kadmija. Da bi se što bolje uklonio utjecaj vanjskog dijela instalacije, voda se najprije puštala odn. crpila desetak minuta, zatim je polietilenska boca dvaput isprana mlazom vode, te napunjena s oko 200 mL vode, zatvorena i stavljena u polietilensku vrećicu. Voda je analizirana istog dana (ako to nije moguće načiniti, preporučljivo je boce za uzimanje uzoraka prethodno kondicionirati obradom jakim kiselinama, a uzorak odmah zakiseliti dodatkom HCl kao u prethodnom odlomku) (2, 3).

## REZULTATI I RASPRAVA

Da bi se provjerila čistoća uporabljenih kemikalija i, istodobno, linearnost ovisnosti vršne anodne struje o masenoj koncentraciji olova, načinjen je niz pokusa s osnovnim elektrolitom koji je sadržavao 0,2 mL konc. HCl u 100 mL bidestilirane (prethodno deionizirane) vode. U voltamogramu toga elektrolita nije primijećen vrh olova. Zatim su u tu otopinu dodavani uzastopni obroci radnog standarda olova i snimani voltamogrami nakon svakog obroka. Rezultati toga niza pokusa prikazani su na sl. 1, iz koje se razabire da je anodna vršna struja u vrlo dobrom pri-



Sl. 1. Anodna vršna struja u ovisnosti o masenoj koncentraciji dodanog olova; nagib pravca:  $b = (25,37 \pm 0,20) \text{ A/g mL}^{-1}$ , standardno odstupanje oko pravca:  $\varepsilon_{\text{rms}} = \pm 20 \text{ nA}$ ; oko pravca ucrtane su 95%-tne granice pouzdanosti

bliženju linearna funkcija koncentracije (relativna standardna pogreška nagiba iznosi  $\pm 0,8\%$ ). Iz podataka danih uz sl. 1 može se izračunati da bi granica detekcije bila oko 0,4 ng/mL. U stvari, ona je nešto niža, jer je pravac na sl. 1 snimljen u vrlo širokom rasponu, tako da apsolutno veće pogreške viših točaka povećavaju širinu granica pouzdanosti i u po-

družju niskih koncentracija; tomu bi se moglo doskočiti vaganom regresijskom analizom, ali je taj postupak izlišan u analitičkoj praksi, gdje se ne susreću toliki koncentracijski rasponi u jednoj analizi.

Rezultati određivanja olova u vodovodnoj i bunarskoj vodi prikazani su na tablici 1, gdje su iskazane i standardne pogreške određenih kon-

Tablica 1.

Mesena koncentracija olova ( $c_{Pb}/\mu\text{g L}^{-1}$ ) u pitkoj vodi iz gradskog vodovoda i iz privatnih bunara u gradu Zagrebu

Lokalitet	Vodovodna voda	Bunarska voda
1	$1,7 \pm 0,2$ (0,4)	$3,8 \pm 0,5$ (1,1)
2	$1,0 \pm 0,1$ (0,2)	$10,9 \pm 0,6$ (1,3)
3	$1,4 \pm 0,2$ (0,4)	$5,0 \pm 0,4$ (0,9)
4	$1,1 \pm 0,2$ (0,4)	$6,2 \pm 0,4$ (0,9)
5	$1,2 \pm 0,2$ (0,4)	$4,5 \pm 0,3$ (0,7)

Opaska: Sve su analize rađene u triplikatu. Iza znaka  $\pm$  iskazana je standardna pogreška apscisnog odsječka, a u zagradi 95%-tne granice pouzdanosti.

centracija olova. U svim slučajevima primijećen je vrh anodne struje olova (oko  $-0,450$  V prema Ag/AgCl-elektrodi) kojemu se visina linearno povećavala s rastućom koncentracijom dodanog olova. Zanimljivo je napomenuti da nije bilo moguće otkriti kadmij u ispitanim uzorcima: gdjekad se na odgovarajućem potencijalu javio vrlo mali vrh, ali je taj bio premalen da bi ga rutina za detekciju vrha (programirana u mikroprocesoru analizatora) mogla identificirati. Očito, za analizu kadmija treba primijeniti osjetljiviju elektrodu (staklasti grafit ili voskom impregnirani grafit) i, eventualno, povećati depozicijsko vrijeme.

Kako se vidi iz tablice 1, koncentracija olova u vodovodnoj vodi kreće se između 1 i 2  $\mu\text{g/L}$ . Prosječna vrijednost od 1,3  $\mu\text{g/L}$  (standardno odstupanje  $\pm 0,3$   $\mu\text{g/L}$ ) znatno je ispod maksimalnih dopuštenih vrijednosti koje se u većini zemalja kreću oko 50  $\mu\text{g/L}$  (5). Također, posve su zadovoljavajuće i vrijednosti za bunarsku vodu, iako su mnogo više (4 do 11  $\mu\text{g/L}$ ) negoli one za vodovodnu vodu. Ta razlika vjerojatno potječe otuda što se ispitivani bunari nalaze na užemu gradskom području pa su stoga podložniji kontaminaciji negoli voda koja dolazi iz dobro zaštićenih crpilišta. Ipak, vrijedi spomenuti da su koncentracije olova u vodovodnoj vodi Zagreba osjetljivo više negoli koncentracije olova u vodi nekih zapadnonjemačkih gradova (u industrijskom području) koje su mahom

ispod 1  $\mu\text{g/L}$ : tako su npr. Klahre i sur. (1) izmjerili u Aachenu 0,80  $\mu\text{g/L}$ , u Stolbergu (0,40 ... 0,70)  $\mu\text{g/L}$ , te u Jülichu 0,26  $\mu\text{g/L}$ . Bilo bi svakako poželjno potanje proučiti značajnost te razlike.

#### Literatura

1. Klahre, P., Valenta, P., Nürnberg, H. W.: Vom Wasser, 51 (1978) 199.
2. Valenta, P., Mart, L., Nürnberg, H. W., Stoeppler, M.: Vom Wasser, 48 (1977) 89.
3. Mart, L.: Fresenius Z. Anal. Chem., 296 (1979) 350.
4. Davies, O. L.: Statistical Methods in Research and Production, Oliver and Boyd, London, 1961, str. 65, 366.
5. Water Quality Criteria, Natl. Acad. Sci., Natl. Acad. Eng., Environmental Studies Board. Committee on Water Quality Criteria. Washington, D. C. 1972.

#### Summary

##### LEAD IN THE DRINKING WATER IN THE CITY OF ZAGREB

Lead concentrations in drinking water (both from the municipal water supply and some wells) in the city of Zagreb were determined by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) using a hanging mercury drop electrode. The average lead concentration in the municipal water was found to be  $(1.3 \pm 0.3) \mu\text{g/L}$ , while well waters contained considerably higher (though still permissible) amounts of lead.

*Institute for Medical Research  
and Occupational Health, Zagreb*

*Received for publication  
December 29, 1981*