

報 文

微分パルスアノードックストリップング ボルタンメトリーによる 水中の銅 (II), 鉛 (II) 及びカドミウム (II) イオンの定量

市 橋 啓 子*

(1986 年 9 月 29 日受理)

水道水及び水道原水中の 10 ng/ml レベルの Cu(II), Pb(II) 及び Cd(II) を簡単迅速に同時定量するのを目的に, つり下げ水銀滴電極を用いる微分パルスアノードックストリップングボルタンメトリーを日常分析に適用するための基礎検討を行った. 塩化物イオンを含む塩化カリウム及び塩酸は Cu(II) 及び Pb(II) のピーク電位及びピーク電流に大きく影響を及ぼすことが分かった. 鉄及びマンガンのけん濁物が認められる試料では, 塩化カリウムを除いて, 塩酸, 硫酸, 硝酸, リン酸及び過塩素酸が支持電解質として適当であった. 感度を高めるために析出時間を長くすることは特に Cd(II) については効果がなく, 又, Pb(II) のから試験値が高くなるので析出時間 30 秒で測定を行った. 実試料として水道水, 井戸水及び伏流水を用い, AAS と比較したところ, 良好な結果を得た. 本法では試料に酸を添加するだけの前処理で, 5 分間の除酸素時間を含めても測定時間は約 10 分間であった.

1 緒 言

水道法¹⁾による水道水及び水道原水中の重金属の分析には, AAS が採択されている. しかし, Cd(II) 及び Pb(II) については基準値が低く {Cd(II) : 0.01 µg/ml, Pb(II) : 0.1 µg/ml}, 直接AASでは感度が不十分で測定が困難である. そのため濃縮及び干渉物質除去のために溶媒抽出という煩雑な前処理が行われている.

又, Cu(II) についても AAS では比較的感度が低い. 現在, 水中の微量金属の分析法には共存物質の干渉も少なく, 数種の元素が同時に分別定量できると言われている微分パルスアノードックストリップングボルタンメトリー (DPASV) が有利とされている²⁾³⁾. しかし DPASV を日常分析に適用するための基礎データがあまりに少ない⁴⁾. 今回つり下げ水銀滴電極 (HMDE) を用いて, 水中の Cu(II), Pb(II) 及び Cd(II) を直接同時に定量するために支持電解質の選択及び析出時間の影響などの基礎検討を行ったのでその結果を報告する. 又, 実試料として水道水, 水道原水として用いられている井戸

水及び伏流水について, 本法を適用した結果をも併せて報告する.

2 実 験

2.1 装 置

DPASV には柳本ボルタンメトリックアナライザー P-1000 型及び柳本アノードックストリップングタイマー AST-100 型, 記録計には渡辺測器製レコーダー WX-4401 型を使用した. 作用電極には HMDE メトローム製 EA-290 型 (表面積 1.39 mm²) を, 対極には白金電極, 参照電極には飽和カロメル電極 (SCE) を用いた. AAS 装置は, 日立製 180-80 型を用いた.

2.2 試 薬

標準銅, 鉛及びカドミウム溶液: いずれも和光純薬工業製 AAS 用標準液 (各 1000 µg/ml) を適宜希釈して, 3 元素の 1 µg/ml 及び 10 µg/ml の混合標準液を調製した.

硝酸, 塩酸, 硫酸及び過塩素酸: 和光純薬工業製有害金属測定用をそのまま用いた.

リン酸及び塩化カリウム: 和光純薬工業製特級を用いた.

水: 脱イオン蒸留水を用いた.

* 兵庫県衛生研究所 : 652 兵庫県神戸市兵庫区荒田町 2-1-29

2.3 測定方法

あらかじめ硝酸及び塩酸の各 5% 混合溶液に浸した後、蒸留水で洗浄を行った 10 ml のサンプル瓶のセルにテフロン回転子と測定試料 6 ml を加え、支持電解質及び混合標準溶液をマイクロピペットで添加し、かき混ぜながら超高純度窒素で除酸素した後、Table 1 に示す条件で DPASV 測定を行った。実試料に 10 ng/ml の銅、鉛及びカドミウムの混合標準溶液が添加された場合の典型的な溶出曲線を Fig. 1 に示す。なお、析出時間の間はテフロン回転子でセル内の溶液をかき混ぜられている。

Table 1 Standard conditions of differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) analysis

Modulation amplitude	50 mV
Deposition potential	-0.800 V vs. SCE
Deposition time (T_d)	30 s
Standing time	10 s
Scan rate	20 mV/s
Pulse interval	0.1 s

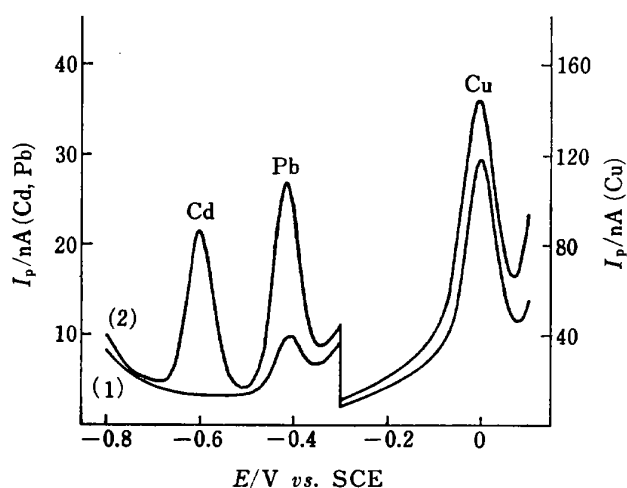


Fig. 1 Typical anodic stripping voltammetry by DPASV with hanging mercury drop electrode (HMDE)

(1) sample solution in 0.13 M nitric acid; (2) (1) + 10 ng/ml Cu(II), Pb(II) and Cd(II) in 0.13 M nitric acid

3 結果と考察

3.1 支持電解質及びその濃度変化による影響

適切な支持電解質の選択には、電極反応の可逆性を考慮することが重要であるが、日常分析でしかも微量元素の測定を目的にした場合、更に次の条件を満たすものが望ましい。第一に日常入手し易いこと、第二に使用前に再精製する必要のない高純度の試薬であること、そのた

め支持電解質として塩酸、硫酸、過塩素酸、リン酸、硝酸及び塩化カリウムを選び、各 10 ng/ml の Cu(II)、Pb(II) 及び Cd(II) のピーク電位 (E_p) 及びピーク電流 (i_p) への影響を調べた。その結果を Table 2 に示す。一般に ASV においては銅に及ぼす塩化物イオンの影響が大きいと言われているが^{5)~7)}、本法でも支持電解質の濃度変化が銅のピークに大きく影響を及ぼすのは塩化カリウム及び塩酸溶液であった。塩化カリウム濃度が 0.02 M から 2 M になると E_p は約 180 mV 負側へ移行し、 i_p は約 50% 減少した。

支持電解質濃度が高くなるにつれて i_p が減少する傾向は過塩素酸溶液においても見られるが、 E_p の著しい変動は見られなかった。又、Cu(II) のピークは水銀溶出波と重なって出現するため、 i_p を求める場合、Pb(II) 及び Cd(II) より多少誤差が大きくなるのは免れなかった。Pb(II) の E_p 及び i_p に及ぼす支持電解質濃度の変化の影響は塩化カリウム溶液が最も大きかった。

1 M 塩酸及び 0.2, 1, 2 M 塩化カリウム溶液では、Pb(II) のから試験値が高く、30 秒の析出時間で Table 3 に示す電流値を得た。

他の試薬では、から試験値がほとんど無視できる程度であるが、ピークが認められるものもあったため、析出時間が長くなるほど試薬のから試験値に注意する必要があると思われる。Table 2 の塩化カリウム及び塩酸溶液中の Pb(II) の i_p 値についてはから試験値を補正した値である。

なお、Cu(II) 及び Cd(II) については補正は必要なかった。Cd(II) の i_p は塩化カリウム及び塩酸中では他の支持電解質よりやや高かった。1 M 及び 2 M の硝酸溶液では水素イオンの還元波と重なって測定ができなかった。

この場合析出電位を -0.600 V に設定した。塩酸及び塩化カリウムの濃度変化は Pb(II) 及び Cd(II) の E_p にも大きく影響を及ぼすため、添加される標準溶液には塩化物イオンを含まないほうが良いと考えられる。しかし、いずれの元素においても上記のどの試薬を支持電解質に選択しようと、感度には大差ないことが分かった。

3.2 DPASV における析出時間の影響

有機化合物の存在下で ASV における析出時間 (T_d) の影響は、Lukaszewski ら⁸⁾⁹⁾によって報告されている。本研究では酸性支持電解質として Cu(II) のシャープなピークが得られるリン酸を、又酸溶液と比較対照するために中性塩の塩化カリウムを選んだ。又、実試料においても T_d の影響を調べた。

Table 2 Effect of supporting electrolytes on the peak potential and currents of DPASV of Cu(II), Pb(II) and Cd(II)

	Supporting electrolyte concentration/M	Cu(II) (10 ng/ml)		Pb(II) (10 ng/ml)		Cd(II) (10 ng/ml)	
		E_p/V	i_p/nA	E_p/V	i_p/nA	E_p/V	i_p/nA
KCl	0.02	-0.080	45.0	-0.410	21.5	-0.610	39.0
	0.2	-0.150	39.0	-0.425	20.0	-0.635	39.0
	1	-0.230	25.0	-0.460	18.0	-0.665	41.0
	2	-0.260	24.0	-0.485	12.5	-0.690	39.0
HCl	0.02	-0.090	40.0	-0.410	21.0	-0.615	34.5
	0.2	-0.160	32.0	-0.430	21.0	-0.640	35.0
	1	-0.230	27.5	-0.465	21.5	-0.670	37.5
	2	-0.270	22.5	-0.500	21.0	-0.700	40.0
H ₂ SO ₄	0.01	-0.000	69.0	-0.405	17.0	-0.600	32.5
	0.1	-0.015	60.0	-0.425	17.5	-0.615	31.5
	0.5	-0.020	55.0	-0.430	17.0	-0.620	32.0
	1	-0.024	53.0	-0.435	18.0	-0.620	33.0
HNO ₃	0.02	-0.000	35.0	-0.405	18.0	-0.610	22.0
	0.2	-0.010	38.0	-0.420	17.5	-0.610	27.0
	1	-0.020	36.0	-0.440	16.0	— ^{a)}	—
	2	-0.025	44.0	-0.455	14.5	— ^{a)}	—
H ₃ PO ₄	0.007	-0.000	36.0	-0.400	16.8	-0.600	32.0
	0.067	-0.000	46.0	-0.405	18.5	-0.601	32.0
	0.33	-0.010	50.0	-0.410	19.5	-0.605	32.0
	0.67	-0.010	45.0	-0.410	20.0	-0.605	33.5
HClO ₄	0.02	-0.000	59.0	-0.400	18.0	-0.605	31.0
	0.2	-0.010	47.0	-0.410	19.0	-0.610	32.0
	1	-0.010	38.0	-0.420	20.0	-0.610	34.0
	2	-0.010	30.0	-0.420	19.0	-0.605	32.0

a) deposition potential : -0.600 V vs. SCE

Table 3 Contamination of lead in supporting electrolytes

Supporting electrolyte	i_p/nA	E_p/V
0.2 M KCl	6.5	-0.425
1 M KCl	36.0	-0.460
2 M KCl	73.0	-0.485
1 M HCl	2.0	-0.465
2 M HCl	3.5	-0.500

3.2.1 0.33 M リン酸溶液 0.33 M リン酸溶液中の 10 ng/ml の Cd(II) の i_p と T_d の関係を調べると, T_d が 90 秒までは i_p は直線的に増加する. T_d が 150 秒を越えると Cd(II) の i_p はほぼ一定となった. T_d が 300 秒になると E_p が正側へわずかに移行する. 25, 50 及び 100 ng/ml の濃度の場合にも, ほぼ同様の現象が起こる. 又, 異なる T_d について検量線を作成したところ, T_d が 10 秒では 100 ng/ml, 30 秒では 60 ng/ml, 60 秒では 50 ng/ml までの濃度と i_p が比例した. 次に Cd(II) と同濃度の Pb(II) 及び Cu(II) をそれぞれ別に Cd(II) と共存させた場合でも Cd(II) の

i_p に及ぼす T_d の影響は, Cd(II) のみ存在している場合とほぼ同様の傾向を示した. Fig. 2 は 0.33 M リン酸溶液中に存在している各 50 ng/ml の Cd(II), Pb(II)

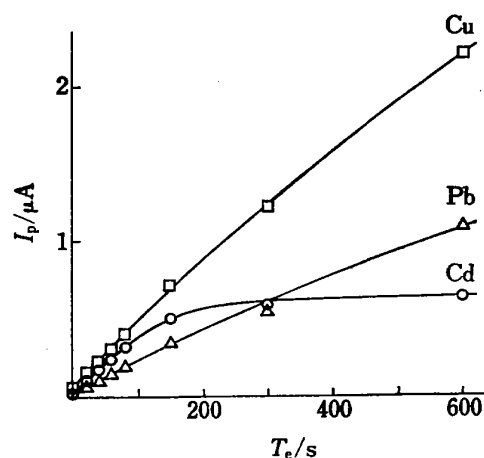


Fig. 2 Effect of deposition time on the peak currents of 50 ng/ml Cu(II), Pb(II) and Cd(II) in 0.33 M phosphoric acid

□ Cu, △ Pb, ○ Cd

及び Cu(II) の各元素の i_p と T_o の関係を示している。Fig. 2 が示す i_p と T_o の関係は、他の酸溶液においてもほぼ同様であった。 T_o を長くして i_p が増大することが最も期待できるのは Cu(II) で次に Pb(II) であった。3 元素の中では E_p が最も負側にある Cd(II) では、 T_o の増加に従って i_p が増加しなくなり、半値幅は増加しても約 20 mV までで、面積も T_o の増加に比例しなくなる現象が著しく現れている。塩酸、硫酸、硝酸及び過塩素酸のどの溶液においても同様の現象が見られた。この原因の一つとして水素ガスが電極反応を阻害するためとも考えられたが、塩酸、硝酸及び過塩素酸では 0.02 M から 2 M まで、硫酸は 0.01 M から 1 M、リン酸は 0.007 M から 0.67 M までの濃度変化では、Cd(II) の i_p と T_o の関係に差はなかった。そこで 0.33 M リン酸溶液中において、1 ng/ml 及び 10 ng/ml の Cd(II) を T_o が 50, 150 及び 300 秒の DCASV の測定をし、各ピークの面積 (A) を求めたところ、 A は T_o に比例した。この結果から、Cd(II) の電解濃縮は時間に比例して濃縮されていることが分かった。従って DPASV のピーク電流が析出時間に比例しなくなるのは、Cd(II) が HMDE 中へ容易に拡散するため、溶出に時間がかかり、 i_p が見掛け上増加しなくなったためと考えられる。

3.2.2 塩化カリウム溶液 1 M 塩化カリウム溶液中に 25 ng/ml の Cd(II) のみ存在している場合、Cd(II) の i_p は T_o が 450 秒まで T_o に比例した。25 ng/ml の Pb(II) が存在する場合は Cd(II) の i_p は 300 秒、又 25 ng/ml の Pb(II) 及び Cu(II) が共存する場合は 160 秒まで T_o に比例した。水銀滴電極の場合、析出した銅-カドミウム及び銅-亜鉛の金属間化合物の形成は見られないと言われているが¹⁰⁾、本実験では i_p が T_o に比例する領域では各元素の E_p には変化はなかった。塩化カリウム溶液中では Cd(II) の i_p の T_o に対する比例性は酸を支持電解質にした場合より良くなっているが、全体として T_o に対する 3 元素の各 i_p の関係はほぼ同様の傾向であった。電極面積を約 1.5 倍大きくしても、又、塩化カリウム濃度を 0.02, 1 及び 2 M と変化させても、Fig. 2 の結果と大差なかった。次に、 T_o を i_p が比例的に増加しなくなる 300 秒にし、0.2 M の塩化カリウム溶液中の検量線を作成したところ、Cu(II)、Pb(II) 及び Cd(II) のいずれも 20 ng/ml まで各 i_p は濃度に比例した。

3.2.3 実試料溶液 水試料を測定する場合、水中の有機物、例えばフミン酸の存在は無視できないため¹¹⁾¹²⁾、0.33 M リン酸濃度にした水道水及び井戸水に

標準混合溶液を添加し、約 10 ng/ml の Cu(II)、Pb(II) 及び Cd(II) について i_p と 120 秒までの T_o との関係調べた。水道水では Pb(II) 70 秒及び Cd(II) 45 秒まで、井戸水では Pb(II) 50 秒及び Cd(II) 35 秒まで i_p は T_o に比例した。Cu(II) はいずれの試料でも 120 秒まで T_o に比例した。Pb(II) 及び Cd(II) の i_p が比例する T_o の限界が実試料の場合、3.2.1 及び 3.2.2 のように蒸留水を用いた場合より短くなっている。これは DPASV における Pb(II) 及び Cd(II) の i_p と T_o の関係に有機物などの存在が大きく影響を及ぼすと推定される。

3.3 実試料の定量

導管中に長い間とどまっていたため褐色のけん濁物が認められる水道水に Table 2 に掲げた各試薬を直接加えて、Table 1 の条件下で測定した結果を Table 4 に示す。同時に AAS で定量した結果と比較すると、塩化カリウム以外の酸試薬を支持電解質に用いた場合、いずれもほぼ一致していることから、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸及び過塩素酸を試料に直接添加し、Cu(II)、Pb(II) 及び Cd(II) の 3 元素を同時に直接定量することが可能であることが分かった。しかし、塩化カリウム溶液中では、Pb(II) は検出されず、Cu(II) の分析値も低い値しか得られなかった。これは Ugapo ら¹³⁾ の報告のように、Cu(II) 及び Pb(II) は大部分けん濁物として水中に存在しているため中性塩の塩化カリウムを支持電解質に使用した場合、けん濁物になっている Cu(II) 及び Pb(II) はイオンに解離しないため、電極不活性となるのであろう。

なお、Cd(II) は検出されなかったので 10 ng/ml を添加して分析を行ったところいずれの試薬の場合もほぼ

Table 4 Determination of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) in tap water by various supporting electrolytes

Supporting electrolyte	Cu/ ng ml ⁻¹	Pb/ ng ml ⁻¹	Cd/ ng ml ⁻¹	10 ng/ml Cd added/ ng ml ⁻¹
DPASV				
0.2 M KCl	5.6	N. D.	N. D.	9.0
0.2 M HCl	13.1	10.4	N. D.	9.5
0.1 M H ₂ SO ₄	9.3	9.2	N. D.	11.1
0.2 M HNO ₃	9.9	10.3	N. D.	9.6
0.067 M H ₃ PO ₄	9.5	9.4	N. D.	11.0
0.2 M HClO ₄	11.3	9.6	N. D.	10.5
AAS				
	10.5	9.5	N. D.	10.0

Table 5 Determination and recovery of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) in water

Sample	Element added/ ng ml ⁻¹	DPASV						AAS	
		0.2 M HCl ^(a)			0.2 M HNO ₃ ^(a)			Mean/ ng ml ⁻¹	R. S. D., %
		Mean/ ng ml ⁻¹	R. S. D., %	Rec., %	Mean/ ng ml ⁻¹	R. S. D., %	Rec., %		
Tap water	Cu	0	18.0	5.6	19.0	4.2		18.5	1.7
		10	29.0	4.2	28.7	3.1	97	28.7	1.6
	Pb	0	14.0	4.1	13.4	3.4		13.9	2.7
		10	24.0	3.4	22.8	3.6	94	24.0	2.7
	Cd	0	N. D.		N. D.			N. D.	
		5	5.5	2.5	5.2	4.3	104	5.0	2.9
Surface water	Cu	0	5.0	17.1	5.3	3.5		5.5	2.0
		5	9.8	10.3	10.4	2.5	102	10.4	2.0
	Pb	0	2.3	9.3	2.1	11.0		N. D.	
		5	6.8	8.1	6.9	8.0	96	7.0	2.6
	Cd	0	N. D.		N. D.††			N. D.	
		5	5.0	5.2	4.9	6.5	98	5.0	2.5

Mean values are results of five determinations. N. D. : not detected; Rec. : recovery

Table 6 Determination of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) in untreated and treated drinking water

Sample	Cu/ng ml ⁻¹		Pb/ng ml ⁻¹		Cd/ng ml ⁻¹		5 ng ml ⁻¹ Cd added	
	DPASV	AAS	DPASV	AAS	DPASV	AAS	DPASV	AAS
Tap water 1	2.1	2.0	1.1	N. D.	N. D.	N. D.	5.1	5.0
Tap water 2	40.2	42.1	17.1	16.8	N. D.	N. D.	4.8	5.1
Well water	2.9	2.0	7.3	7.0	N. D.	N. D.	4.6	5.0
Surface water	4.5	5.0	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	5.5	5.0

Supporting electrolyte : 0.13 M HNO₃; Amount of Fe and Mn in samples (μg/ml) determined with AAS : tap water 1 (Fe 0.01, Mn 1.0), tap water 2 (Fe 1.1, Mn 0.4), well water (Fe 0.5, Mn 1.0) and surface water (Fe 0.08, Mn 0.01)

よい回収率が得られた。いずれの支持電解質においても検量線は3元素共に40 ng/mlまで良好な直線性を示した。

AASはジェチルジチオカルバミン酸ナトリウムをキレート剤としメチルイソブチルケトン抽出溶媒として用いた。実際、水試料の場合、採水後直ちに塩酸及び硝酸が加えられるので、今回、特に塩酸あるいは硝酸をそれぞれ水道水及び伏流水の2試料に添加して定量及び回収率について検討した結果をTable 5に、AASで定量した値をも併せて示す。検量線法と標準添加法を比較したところ、Pb(II)及びCd(II)はほとんど一致した結果が得られたが、Cu(II)については検量線法では試料によっては低い値となる傾向があり、標準添加法で求めた値のほうがAASでの値と一致した。本法による抽出限界値は相対標準偏差の3倍とし、0.2 M塩酸中ではCu(II), 1.8, Pb(II), 1.2, Cd(II), 1.4 ng/ml, 及び0.2 M硝酸中ではCu(II), 1.1, Pb(II), 0.8, Cd(II), 0.9 ng/mlであった。AASの検出限界値はS/N=3に

し、Cu(II), 1.1, Pb(II), 3.2 及びCd(II), 0.4 ng/mlであった。塩酸及び硝酸のどちらの場合もAASの値と良く一致し、回収率も90~110%と良い結果が得られた。水道水2試料、水道原水である井戸水及び表流水各1試料について本法とAASで定量した値をTable 6に示す。なお、Cd(II)については検出されなかったので試料に5 ng/ml添加を行った。両分析法の定量値は良く一致しており、本法では通常の水道水及び水道原水では共存物の干渉は認められなかった。AASでは、本法の感度に合わせるためには500 mlの試料を加熱濃縮した後10 mlのメチルイソブチルケトンに抽出しなければならず、本法と比較して前処理に約5時間という長い時間がかかった。本法では試料に酸を添加するのみで測定が可能であり、1試料にかかる測定時間は5分間の除酸素時間を含めても10分間であった。

終わりに本研究に対して有意義な御意見を賜った大阪市立大学理学部北川豊吉教授並びに市村彰男博士に深く感謝します。

文 献

- 1) 厚生省令第 56 号; 日本水道協会雑誌, **530**, 1 (1975).
- 2) 三輪智夫, 水池 敦: 分析化学, **26**, 588 (1977).
- 3) G. Gillain, G. Duyckaerts, A. Disteche: *Anal. Chim. Acta*, **106**, 23 (1979).
- 4) 北村秀樹, 大川和伸, 久下芳生, 浅田真吾: 日化, **1979**, 1702.
- 5) E. A. Schonberger, W. F. Pickering: *Talanta*, **27**, 11 (1980).
- 6) R. J. Siebert, D. N. Hume: *Anal. Chim. Acta*, **123**, 335 (1981).
- 7) M. J. Pinchin, J. Newham: *Anal. Chim. Acta*, **90**, 91 (1977).
- 8) Z. Lukaszewski, M. K. Pawlak, A. Ciszewski: *J. Electroanal. Chem.*, **103**, 271 (1979).
- 9) Z. Lukaszewski, M. K. Pawlak: *J. Electroanal. Chem.*, **103**, 225 (1979).
- 10) J. A. Wise, D. A. Roston, W. R. Heineman: *Anal. Chim. Acta*, **154**, 95 (1983).
- 11) S. R. Piotrowing, M. Spring-Young, J. A. Puig, M. J. Spencer: *Anal. Chem.*, **54**, 1367 (1982).
- 12) Z. Lukaszewski, H. Batycka, W. Zewbruski: *Anal. Chim. Acta*, **175**, 55 (1985).
- 13) T. Ugapo, W. F. Pickering: *Talanta*, **32**, 131 (1985).

☆

Determination of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) ions in water by differential pulse anodic stripping

voltammetry. Keiko ICHIHASHI (Division of Environmental Science, Public Health Institute of Hyogo Prefecture, 2-1-29, Arata-cho, Hyogo-ku, Kobe-shi, Hyogo 652)

For direct simultaneous determination of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) ions in tap water and untreated drinking water by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) with a hanging mercury drop electrode (HMDE), the effect of supporting electrolytes and deposition time on metal currents were studied. Chloride ion affects peak potentials and peak heights of Cu(II) and Pb(II). Except for potassium chloride, nitric acid, hydrochloric acid, sulfuric acid, phosphoric acid and perchloric acid are suitable supporting electrolytes for water samples including a few colloidal particles consisting of Fe and Mn. Long deposition time is not always effective for increasing the DPASV peak currents of Cd(II) and causes the increase in blank peak currents of Pb(II). After nitric acid or hydrochloric acid was added to the 6 ml of water samples, DPASV of them with deposition time of 30 s were measured. The detection limits of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) were 1.1, 0.8, 0.9 ng/ml, respectively. The present analysis requires only about 10 min.

(Received September 29, 1986)

Keyword phrases

differential pulse anodic stripping voltammetry; direct and simultaneous determination of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) in tap waters; the effect of supporting electrolytes and deposition time.