

А. М. Брайкова, ассистент; Н. И. Заяц, доцент; Н. П. Матвейко, профессор

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА, ВЫДЕЛЯЮЩЕГОСЯ ИЗ БЫТОВОЙ ПОСУДЫ, МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

The conditions of determination of the chromium by a method stripping voltammetry are explored. Stripping voltammetry methodology of determination of the chromium migration from the household wares are developed.

Бытовая посуда, в том числе стеклянная, стеклокерамическая, керамическая и эмалированная, используемая для приготовления, потребления и хранения пищевых продуктов, не должна ухудшать их качество и выделять в контактирующие с ней пищевые продукты вредные для здоровья человека вещества. Показатели выделения вредных веществ относятся к показателям безопасности и характеризуют санитарно-гигиенические свойства поверхности и ее способность противостоять воздействию кислых сред пищевых продуктов.

Источниками выделения вредных веществ могут быть стекла, стеклокерамика, керамические глазури и эмали, из которых под воздействием пищевых продуктов могут выделяться токсичные элементы: свинец, кадмий, алюминий, а также микроэлементы – цинк, барий, хром, бор, кобальт, медь и др. Опасная доза микроэлементов достаточно велика, однако они способны накапливаться в организме, поэтому даже небольшие количества при длительном воздействии могут вызвать негативные последствия.

Несмотря на то, что количества вредных веществ, выделяющихся из бытовой посуды, могут показаться незначительными, их следует рассматривать с точки зрения общего воздействия токсичных веществ на человека, которое постоянно возрастает с развитием технического прогресса.

Поэтому содержание вредных веществ, выделяющихся из бытовой посуды, контактирующей с пищевыми продуктами, регламентируется международными и национальными нормативными документами (ИСО 7086-82, ИСО 8391-86, ГОСТ 25185-98) и др.

В Российской Федерации и Республике Беларусь действуют нормы и правила, установленные в здравоохранении (ГН 2.3.3.972-00 и СанПиН 13-3 РБ 2001), которыми определено, что количество вредных веществ, выделяющихся из бытовой посуды, не должно превышать установленных для них ДКМ (допустимых концентраций миграции). Значения ДКМ являются основным критерием оценки продукции при ее разработке, постановке на производство и сертификации. Кроме того, неко-

торые химические элементы, такие, как бор, цинк, титан, алюминий, свинец, барий, кадмий и хром, должны контролироваться в серийно выпускаемой продукции периодически.

Определение уровня миграции химических веществ проводят на модельных средах (дистиллированной воде, слабых растворах кислот и др.), имитирующих свойства предполагаемого ассортимента пищевых продуктов, при температурно-временных режимах, воспроизводящих реальные условия эксплуатации.

Одним из элементов, уровень миграции которого регламентируется действующими санитарными нормами, является хром.

По степени воздействия на организм человека он относится к 3-му классу опасности – умеренно опасным веществам (ГОСТ 12.1.007-76). Хром отнесен Международным агентством по исследованию раковых заболеваний к канцерогенным веществам; будучи биологически мобильным он повреждает слизистые оболочки, кожу, почки и другие органы.

Хром является эффективным красителем ионного типа (появление интенсивного окрашивания обнаруживается уже при содержании 0,1% Cr_2O_3 в стекле) и может присутствовать в стекле в двух степенях окисления Cr(III) и Cr(VI) , весовое соотношение которых является причиной различного окрашивания.

В качестве красителей используются соединения хрома, чаще всего бихромат калия, в комбинации с оксидами меди, железа и реже кобальта. В зависимости от состава стекла и условий варки соединения хрома окрашивают стекла в зеленый, желто-зеленый и желтый цвета.

Санитарными нормами установлено, что суммарное содержание хрома (Cr(III) , Cr(VI)), выделяющегося в специально приготовленные модельные среды не должно превышать 0,1 мг/л.

Количество выделившегося из бытовой посуды хрома будет зависеть от химической устойчивости (главным образом кислотостойкости) стекол, эмалей и керамических глазурей, которая в свою очередь определяется многими факторами: структурными, технологическими и др.

Проблема повышения кислотостойкости, а следовательно, и снижения выделения вредных

веществ является актуальной в настоящее время и должна решаться комплексно как путем оптимизации составов стекол, глазурей и эмалей, так и совершенствованием технологических процессов, усилением контроля за технологической дисциплиной и качеством готовой продукции.

Контроль качества выпускаемой продукции по показателям безопасности требует эффективных средств и методов контроля. Они должны быть высокочувствительны (так как эти количества чрезвычайно малы), селективны (так как теоретически в растворе могут присутствовать все содержащиеся в стеклах элементы), просты и быстро осуществимы.

В настоящее время существуют две стандартизованные методики определения хрома в модельных средах: атомно-абсорбционным и фотоколориметрическими методами (ГОСТ 24295-80).

Перспективными методами для определения хрома являются методы, основанные на использовании электрохимических реакций, в частности метод инверсионной вольтамперометрии. Он нашел достаточно широкое применение для определения малых количеств металлов в различных объектах окружающей среды, так как прост в использовании, экспрессен, не требует дорогостоящего оборудования и дефицитных реактивов.

Метод инверсионной вольтамперометрии основан на электрохимическом (катодном или анодном) накоплении определяемого металла на вращающемся твердом электроде с последующим растворением его при развертке потенциала. При этом регистрируется вольтамперограмма (зависимости тока I от потенциала E), на которой положение пиков тока на оси потенциала качественно характеризует определяемые металлы (каждому металлу соответствует свой потенциал растворения), а высота пика пропорциональна концентрации данного металла в растворе.

В литературе описано несколько способов инверсионно-вольтамперометрического определения хрома с использованием различных фоновых электролитов, индикаторных электродов, а также способов накопления хрома на поверхности индикаторного электрода. Однако большинство из них требует использования дорогостоящих реактивов, жестких условий проведения анализа.

Целью настоящих исследований является разработка методики определения хрома в водных растворах методом инверсионной вольтамперометрии.

Исследования проводили на анализаторе вольтамперометрическом марки АВА-2, со-

пряженном с компьютером IBM PC, в трехэлектродной ячейке. В качестве индикаторного электрода использовали модифицированный углеситалловый стержень, площадь рабочей поверхности которого составляла $0,13 \text{ см}^2$. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный полуэлемент, вспомогательным – платиновая проволока.

Известно, что одним из способов концентрирования металлов является окисление или восстановление их ионов переменной валентности с образованием малорастворимого соединения на поверхности индикаторного электрода [1–4].

Нами были исследованы возможности применения для концентрирования хрома таких его соединений, как Hg_2CrO_4 , Ag_2CrO_4 , CuCrO_4 . При анодном окислении медного, серебряного и ртутного электродов образующиеся ионы меди, серебра и ртути в присутствии хромат-ионов накапливаются на поверхности индикаторного электрода в виде труднорастворимых солей, не успевая за счет процессов диффузии удалиться вглубь раствора. В результате происходит накопление Hg_2CrO_4 , Ag_2CrO_4 или CuCrO_4 на поверхности индикаторного электрода, количество которых зависит от концентрации хромат-ионов. Последующая регистрация катодной вольтамперной кривой восстановления ионов металлов из труднорастворимых соединений позволяет определить концентрацию хромат-ионов в растворе. Максимум тока восстановления металла служит аналитическим сигналом определения хромат-ионов.

Как показали исследования, наилучшие результаты были получены при использовании в качестве индикаторного электрода углеситаллового стержня, модифицированного серебром (С/Ag-электрода). Накопление серебряной пленки на поверхности углеситаллового электрода проводили из водного раствора электролита, содержащего $0,1 \text{ моль/л HNO}_3 + 0,1 \text{ моль/л Ag}_2\text{NO}_3$. Серебро электрохимически осаждали при температуре 298 К и потенциале -600 мВ в течение 250 с . Перед осаждением индикаторный электрод анодно поляризовали при потенциале $+500 \text{ мВ}$ в $0,1 \text{ моль/л}$ растворе HNO_3 в течение 5 мин с целью очистки поверхности. Время и потенциал накопления были определены экспериментально, исходя из требований к сплошности и плотности пленки серебра на углеситалловой подложке.

При инверсионно-вольтамперометрическом определении хрома необходимо оптимизировать следующие условия проведения измере-

ний: состав и концентрацию фонового электролита, потенциал и время накопления хрома в виде труднорастворимого хромата на поверхности С/Ag-электрода.

С целью выбора оптимального фонового электролита, который обеспечивает электропроводность в электрохимической ячейке, были проведены исследования с использованием водных растворов HNO_3 и H_2SO_4 концентраций 0,1–0,8 моль/л, поскольку нитраты и сульфаты серебра являются растворимыми солями. Было установлено, что при использовании концентраций фоновых электролитов 0,5–0,8 и 0,1–0,2 моль/л сужается диапазон определяемых концентраций, а также увеличивается относительная погрешность определения (до 30–40%). Четко выраженный максимум тока восстановления хромата серебра наблюдается в растворе фоновых электролитов HNO_3 или H_2SO_4 с концентрацией 0,4 моль/л, что позволило выбрать данные фоновые электролиты в качестве оптимальных.

С целью установления оптимального потенциала накопления хрома в виде труднорастворимого хромата при определении в 0,4 моль/л растворе HNO_3 с использованием модифицированного серебром углеситаллового индикаторного электрода были зарегистрированы катодные вольтамперные кривые для различных концентраций ионов хрома при по-

тенциалах накопления +150, +190, +200, +230 и +250 мВ. Содержание хрома в ячейке составляло $2 \cdot 10^{-8}$ моль/л, время накопления – 60 с. Регенерацию электрода проводили при потенциале –300 мВ в течение 20 с. Результаты представлены на рис. 1.

Вольтамперные кривые, зарегистрированные при потенциалах накопления +230 и +250 мВ (кривые 4, 5), имеют значительные искажения, что затрудняет количественное определение хрома. На вольтамперной кривой, зарегистрированной после накопления вещества при потенциале +150 мВ (рис. 1, кривая 1), максимум тока восстановления незначителен, что свидетельствует о сложности накопления хромата серебра при таком потенциале и, как следствие, невозможности количественного определения хрома. При использовании потенциалов накопления +190 и +200 мВ (см. рис. 1 кривые 2, 3) на катодной вольтамперной кривой отсутствуют искажения, и наблюдается один четкий максимум тока, обусловленный восстановлением хромата серебра, сконцентрированного на индикаторном электроде. Оптимальным потенциалом накопления хрома в виде хромата серебра является +200 мВ, так как при этом потенциале предельный диффузионный ток восстановления несколько больший, чем при потенциале накопления +190 мВ.

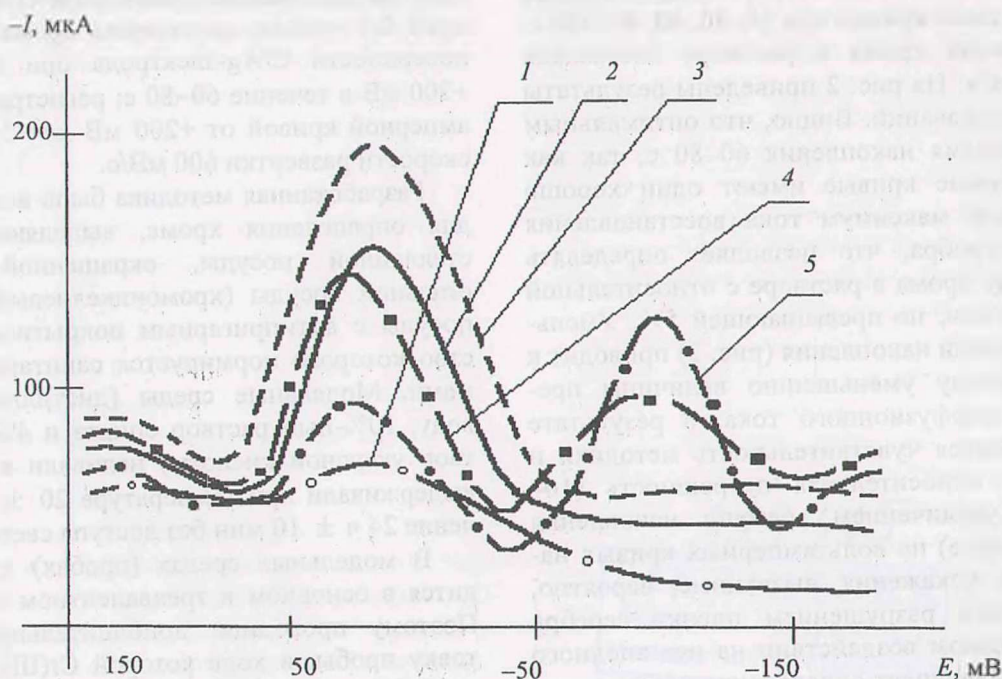


Рис. 1. Усредненные вольтамперные кривые углеситаллового электрода, модифицированного серебром. Потенциал накопления хромата серебра E , мВ: 1 – 150; 2 – 190; 3 – 200; 4 – 230; 5 – 250. Концентрация хрома в растворе $2 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Скорость развертки 600 мВ/с

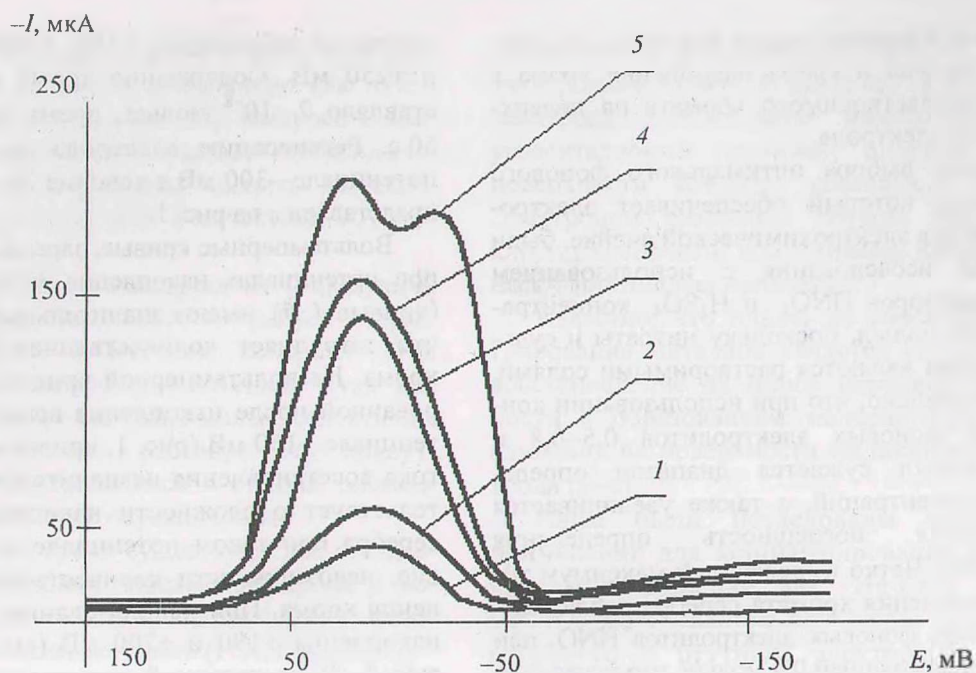


Рис. 2. Усредненные вольтамперные кривые углеситаллового электрода, модифицированного серебром. Время накопления хрома серебра t , с: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80; 5 – 100. Концентрация хрома в растворе $2 \cdot 10^{-7}$ моль/л

Известно, что время накопления зависит от концентрации определяемого компонента в растворе. С ростом концентрации уменьшается время накопления. Однако для каждого определяемого металла необходимо установить оптимальное время накопления. С целью оптимизации были зарегистрированы катодные вольтамперные кривые при 20, 40, 60, 80, 100 с. Концентрация хрома в растворе составляла $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. На рис. 2 приведены результаты таких исследований. Видно, что оптимальным является время накопления 60–80 с, так как вольтамперные кривые имеют один хорошо выраженный максимум тока восстановления хромата серебра, что позволяет определять содержание хрома в растворе с относительной погрешностью, не превышающей 5%. Уменьшение времени накопления (рис. 2) приводит к существенному уменьшению величины предельного диффузионного тока, в результате чего снижается чувствительность методики и возрастает относительная погрешность (10–20%). С увеличением времени накопления (100 с и более) на вольтамперных кривых наблюдаются искажения, вызванные, вероятно, значительным разрушением пленки серебра при длительном воздействии на нее анодного тока, что затрудняет определение хрома в растворе и приводит к возрастанию относительной погрешности (до 30%). Исследования показали, что аналогичное влияние оказывает

время накопления на погрешность и чувствительность методики при других концентрациях хрома в растворе.

Таким образом, в ходе проведения исследования были установлены следующие оптимальные условия определения хрома: фоновый электролит – водный раствор HNO_3 концентрацией 0,4 моль/л; накопление хромат-ионов на поверхности C/Ag -электрода при потенциале +200 мВ в течение 60–80 с; регистрация вольтамперной кривой от +200 мВ до –350 мВ при скорости развертки 600 мВ/с.

Разработанная методика была использована для определения хрома, выделяющегося из стеклянной посуды, окрашенной хромом, стальной посуды (хромоникелиевый сплав) и посуды с антипригарным покрытием, количество которого нормируется санитарными нормами. Модельные среды (дистиллированную воду, 10%-ный раствор спирта и 4%-ный раствор уксусной кислоты) наливали в посуду и выдерживали при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение $24 \text{ ч} \pm 10 \text{ мин}$ без доступа света.

В модельных средах (пробах) хром находится в основном в трехвалентном состоянии. Поэтому проводили дополнительную подготовку пробы, в ходе которой Cr(III) окисляли до Cr(VI) персульфатом аммония и таким образом определяли суммарное содержание трех- и шестивалентного хрома. Для этого 100 мл пробы кипятили в течение 25–30 мин с добавлени-

из свежеприготовленного 0,2%-ного раствора персульфата аммония до получения мокрого осадка. После окисления каждую пробу растворяли в 10 мл 0,4 М раствора HNO_3 . Затем проводили анализ полученных растворов, определяя неизвестную концентрацию методом добавок. За результат принимали среднее арифметическое трех измерений.

С использованием разработанной методики были определены концентрации хрома, выделившегося в модельные среды. Как показали исследования, концентрация хрома, выделившегося из стеклянной пивной бутылки, окрашенной в зеленый цвет, составила (мг/дм^3): в дистиллированной воде – 0,06, в 4%-ном растворе уксусной кислоты – 0,08, в 10%-ном спиртовом растворе – 0,09, что не превышает уровня допустимой концентрации миграции ($0,10 \text{ мг/дм}^3$). Концентрация хрома, выделившегося из стальной посуды (хромоникелиевый сплав) в 4%-ный раствор уксусной кислоты составила $0,18 \text{ мг/дм}^3$, а из посуды с антипригарным покрытием – $0,31 \text{ мг/дм}^3$, что превышает ДКМ. Концентрация хрома в вытяжках из керамической глазурованной посуды, окрашенной хромом, зависела от его содержания в глазури и колебалась в исследуемых пробах от 0,09 до $0,12 \text{ мг/дм}^3$.

Метрологические характеристики методики были рассчитаны по МИ 2336-2002 [5]. Расчеты показали, что систематическая составляющая погрешности выполнения измерения не пре-

вышает 18%. Относительная суммарная погрешность в диапазоне концентраций хрома $0,01\text{--}0,50 \text{ мг/дм}^3$ не более 20%. Норматив оперативного контроля воспроизводимости составляет 15%, повторяемости – 14%.

Таким образом, результаты исследований показывают, что разработанная методика может быть использована для определения хрома в различных вытяжках из бытовой посуды. В настоящее время методика проходит метрологическую аттестацию в Госстандарте РБ.

Литература

1. Гинзбург В. Г., Салихджанова Р. М.-Ф. // Журн. аналит. химии. – 1987. – Вып. 4. – С. 687–693.
2. Малахова Н. А., Чернышева А. В., Брайнина Х. З. // Журн. аналит. химии. – 1987. – Вып. 9. – С. 1636–1640.
3. Будников Г. К., Улахович Н. А., Медянцева Э. П. Основы электроаналитической химии. – Казань: Изд-во казан. ун-та, 1986. – 314 с.
4. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. – М.: Мир, 1980. – 278 с.
5. МИ 2336-2002. Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – Екатеринбург, 2004.