

Н.П. Матвейко, доцент; А.М. Брайкова, аспирант; Е.А. Войтович, студентка

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МЕТОДОМ КАТОДНОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ПОСЛЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В ВИДЕ $Ag_2CrO_4$

The conditions of determination of the chromium by a method stripping voltametry are explored. The optimal parameters analysis of the chromium using graphite electrode are defined.

Одним из способов концентрирования металлов является процесс окисления или восстановления их ионов переменной валентности, сопровождающийся реакцией образования малорастворимого соединения на поверхности индикаторного электрода. Образовавшееся соединение затем электрохимически восстанавливают или окисляют с одновременной регистрацией вольтамперной кривой [1]. Классическим примером концентрирования хрома на поверхности электрода в виде малорастворимого соединения является метод, основанный на образовании гидроксида хрома (III) [2]. Однако проведенные нами исследования показали, что такой способ концентрирования хрома для многих индикаторных электродов характеризуется низкой воспроизводимостью результатов.

Несомненный теоретический и практический интерес представляет исследование возможности применения для концентрирования хрома таких его соединений, как  $Hg_2CrO_4$ ,  $Ag_2CrO_4$ ,  $CuCrO_4$ . Можно предположить, что при анодном окислении медного, серебряного и ртутного электродов образующиеся ионы меди, серебра и ртути в присутствии хромат-ионов будут накапливаться на поверхности индикаторного электрода в виде труднорастворимых солей, не успевая за счет процессов диффузии удалиться в глубь раствора. В результате этого должно происходить накопление  $Hg_2CrO_4$ ,  $Ag_2CrO_4$  или  $CuCrO_4$  на поверхности индикаторного электрода и тем в большем количестве, чем выше концентрация хромат-ионов. Можно ожидать, что последующая регистрация катодной вольтамперной кривой восстановления ионов металлов из труднорастворимых соединений позволит определить концентрацию хромат-ионов в растворе.

Ряд экспериментов выполнен нами с помощью потенциостата марки ПИ-50-1.1, программатора ПР-8 и двухкоординатного потенциометра марки ЛКД4-003. Исследовалась возможность использования в качестве индикаторного электрода меди и графита, модифицированного ртутью или серебром. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный полужелемент в насыщенном растворе хлорида калия, вспомогательным – платиновая проволока. Наилучшие результаты были получены при использовании в качестве индикаторного модифицированного ртутью графитового электрода. На основании проведенных исследований был разработан проект методики определения хрома в объектах окружающей среды. Согласно этой методике, анализ проводят на фоне 0,1 М серной кислоты при следующих условиях: 1) регенерация поверхности индикаторного электрода при потенциале 0 мВ в течение 20 с; 2) накопление хромата ртути при потенциале +200 мВ; 3) успокоение раствора при потенциале +200 мВ в течение 30 с; 4) регистрация катодной вольтамперной кривой в интервале потенциалов от +200 мВ до 0 мВ при скорости развертки 100 мВ/с.

Апробировали методику при определении хрома в натуральной коже. Подготовку пробы осуществляли методом озонирования с хлорной кислотой. После озонирования осадок растворили в 0,1 М растворе серной кислоты. Выполнено пять измерений концентрации хрома в растворе. Установлено: среднее значение концентрации составляет 4,84 мг/л, что соответствует содержанию хрома в натуральной коже 5,32 г/кг. По данным испытательной лаборатории кожевенного завода, среднее содержание хрома в коже, взятой нами для апроба-

ции методики, составляет 5,68 г/кг. Таким образом, показано, что разработанная методика имеет достаточно высокую точность и воспроизводимость.

Для повышения чувствительности методики необходимо применять вместо потенциометра ЛКД4-003 другие регистраторы вольтамперных кривых с большей чувствительностью и разрешающей способностью.

В этой связи нами проведены исследования на установке, состоящей из анализатора вольтамперметрического АВА-2 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург), системного блока IBM 386 SX с интерфейсной платой L-154 и монитором. В качестве индикаторного электрода использовали углеситалловый стержень, модифицированный серебром. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный полуэлемент в насыщенном растворе KCl, вспомогательным – платиновая проволока. Цель работы заключалась в определении оптимальных условий проведения анализа растворов на содержание микроколичеств хрома. Модификацию индикаторного электрода серебром проводили из водного раствора электролита, содержащего 0,1 моль/л  $\text{HNO}_3$  + 0,1 моль/л  $\text{AgNO}_3$ . Металл электрохимически осаждали при температуре 298 К и потенциале – 600 мВ в течение 20–30 с. Перед осаждением серебра индикаторный электрод анодно поляризовали при потенциале +500 мВ в 0,1 М растворе  $\text{HNO}_3$  в течение 5 мин с целью очистки поверхности. В качестве фонового электролита для определения хромат-ионов использовали 0,1 М водный раствор азотной кислоты.

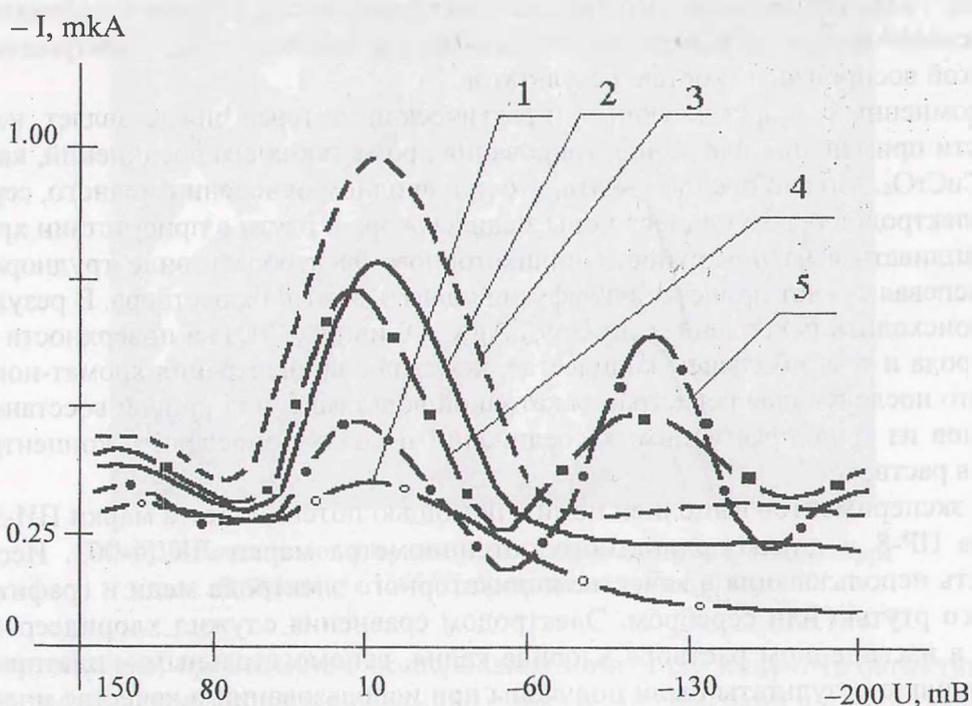


Рис. 1. Усредненные вольтамперные кривые углеситаллового электрода, модифицированного серебром. Потенциал накопления хромата серебра ( $E$ , мВ): 1 – 150; 2 – 190; 3 – 200; 4 – 230; 5 – 250. Концентрация хрома в растворе  $2 \cdot 10^{-8}$  моль/л

Несомненно, что на результаты исследований значительно влияет величина потенциала накопления определяемого вещества на поверхности индикаторного электрода. С целью установления оптимального потенциала накопления при определении хрома в 0,1 М растворе  $\text{HNO}_3$  с использованием модифицированного серебром углеситаллового индикаторного электрода были зарегистрированы катодные вольтамперные кривые для различных концентраций ионов хрома при потенциалах накопления +150, +190, +200, +230 и +250 мВ. Содержание хрома в ячейке составляло  $2 \cdot 10^{-8}$  моль/л, время накопления – 60 с. Регенера-

цию электрода проводили при потенциале  $-200$  мВ в течение 20 с. Результаты представлены на рис. 1. Видно, что вольтамперные кривые, зарегистрированные в растворе, содержащем  $2 \cdot 10^{-8}$  моль/л хрома, при потенциалах накопления  $+230$  и  $+250$  мВ (кривые 4, 5) имеют значительные искажения. В области потенциалов от  $-60$  до  $-180$  мВ появляется дополнительный максимум тока восстановления. Кроме того, максимум тока восстановления хромата серебра уменьшается. Все это затрудняет количественное определение хрома. На вольтамперной кривой, зарегистрированной после накопления вещества при потенциале  $+150$  мВ, как видно из рисунка (кривая 1), максимум тока восстановления незначителен, что свидетельствует о затруднении накопления хромата серебра при таком потенциале и 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. При этом предельный диффузионный ток восстановления при потенциале накопления, равном  $+200$  мВ, несколько больший, чем при потенциале накопления  $+190$  мВ. Таким образом, оптимальным потенциалом накопления хрома в виде хромата серебра является потенциал, равный  $+200$  мВ.

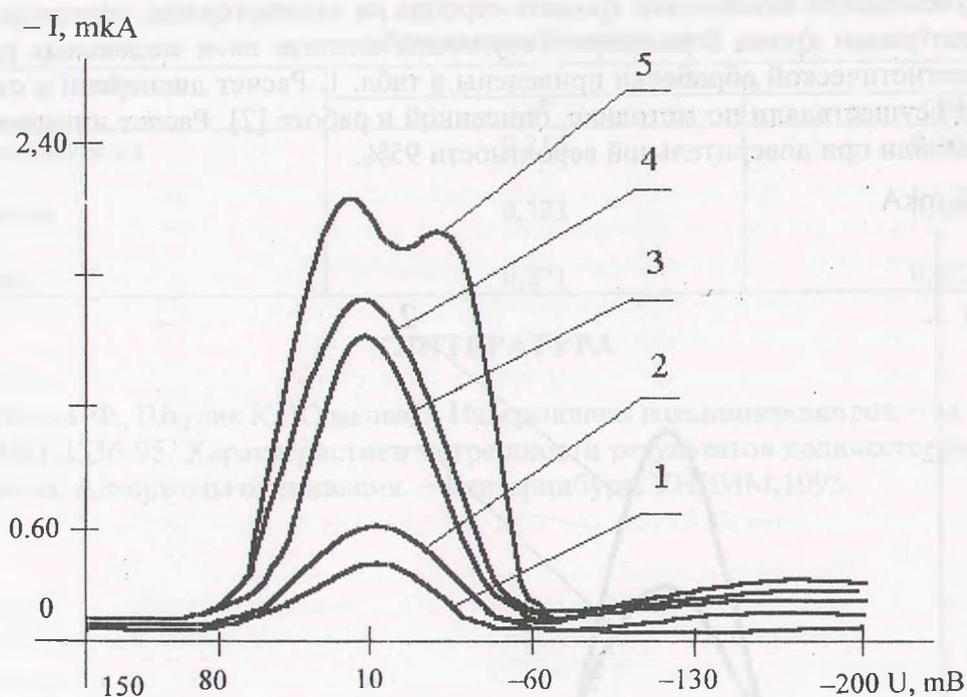


Рис. 2. Усредненные вольтамперные кривые углеситаллового электрода, модифицированного серебром. Время накопления хромата серебра ( $t$ , с): 1 — 20; 2 — 40; 3 — 60; 4 — 80; 5 — 100. Концентрация хрома в растворе  $2 \cdot 10^{-7}$  моль/л

Известно, что время накопления зависит от концентрации определяемого компонента в растворе. Чем выше концентрация, тем меньше время накопления, и наоборот, чем ниже концентрация, тем больше время накопления. Однако для каждого определяемого компонента оптимальное время накопления различно. В этой связи представляло интерес исследовать влияние времени накопления при косвенном инверсионно-вольтамперном определении хрома. С этой целью были зарегистрированы катодные вольтамперные кривые при времени накопления (с): 20, 40, 60, 80, 100. 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. Вольтамперные кри-

ные 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 (см. 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 и более с) на вольтамперных кривых наблюдаются искажения, вызванные, вероятно, значительным разрушением пленки серебра при длительном воздействии на нее анодного тока. Это 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.

С целью расчета основных погрешностей методики косвенного инверсионно-вольтамперометрического определения хрома был проведен анализ модельных растворов, содержащих 1 мкг/л хрома. На рис. 3 для примера приведены вольтамперные кривые разности пробы и фона (кривая 1) и пробы с добавкой и фона (кривая 2). Видно, что на обеих кривых в интервале потенциалов от +80 до –60 мВ имеется один хорошо выраженный максимум тока, обусловленный восстановлением хромата серебра. Причем при введении в пробу добавки хромат-ионов максимум тока пропорционально возрастает, что свидетельствует об увеличении накопления хромата серебра на индикаторном электроде с увеличением концентрации хрома в растворе. Результаты анализа пяти модельных растворов, а также их статистической обработки приведены в табл. 1. Расчет дисперсии и стандартного отклонения осуществляли по методике, описанной в работе [7]. Расчет интервального значения проводили при доверительной вероятности 95%.

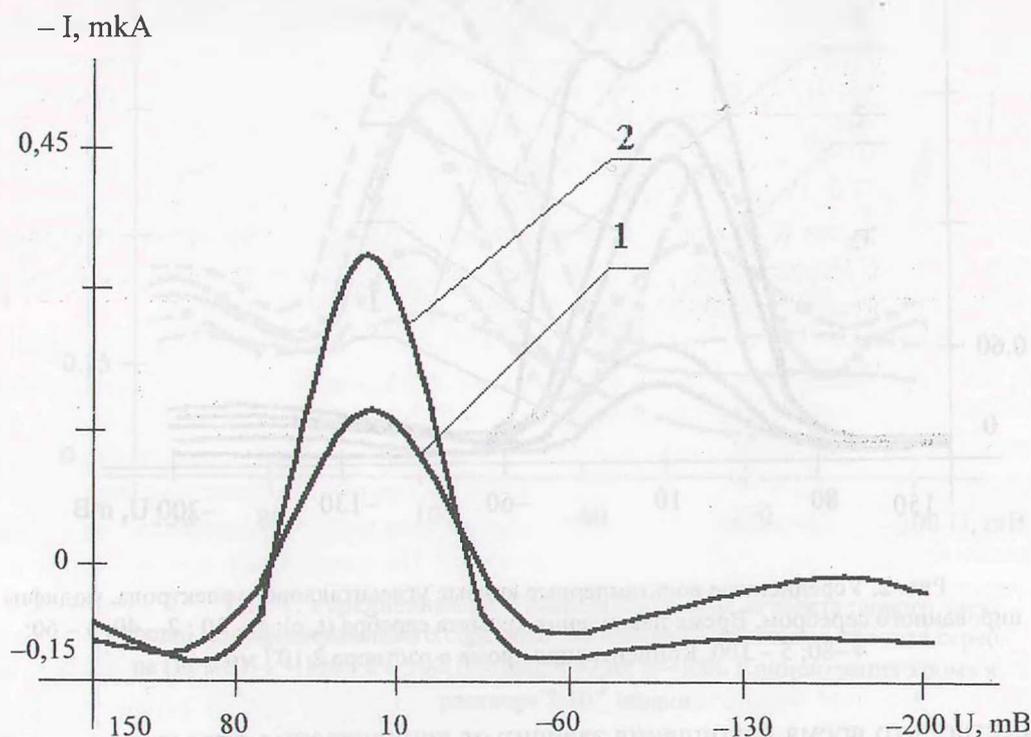


Рис. 3. Вольтамперные кривые, зарегистрированные при оптимальных условиях анализа: 1 – кривая разности пробы и фона; 2 – кривая разности пробы с добавкой и фона. Проба содержит  $2 \cdot 10^{-8}$  моль/л хрома.

Из таблицы видно, что предлагаемая методика имеет достаточно высокую точность и воспроизводимость результатов. Стандартное отклонение не превышает 0,0509.

Таблица 1

## Результаты анализа модельных растворов

Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	Относительная погрешность, %	Дисперсия V, мкг/л	Стандартное отклонение S, мкг/л	Доверительный интервал $\epsilon$ , мкг/л
1	1,094	9,4	0,0026	0,0509	1,0322 $\pm$ 0,0615
	1,064	6,4			
	1,006	0,6			
	1,001	0,1			
	0,996	0,4			

На основании полученных данных был разработан проект методики определения микроколичеств хрома методом инверсионной вольтамперометрии. Методика была апробирована при определении содержания хрома в винах и водопроводной воде. Для чего была проведена пробоподготовка 10 мл каждого из указанных объектов методом окисления с использованием надсернистого аммония. После окисления каждую пробу растворяли в 100 мл 0,1 М раствора  $\text{HNO}_3$ . Затем проводили анализ полученных растворов. Для каждой пробы проводили по 3 измерения. Результаты анализа представлены в табл. 2.

Таблица 2

## Результаты анализа проб

Проба	Найдено, мг/л	
	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}^{6+}$
Водопроводная вода	0,216	0,017
Вино красное	0,323	0,680
Вино белое	0,271	0,012

## ЛИТЕРАТУРА

1. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. – М.: Мир, 1980.
2. МИ 2336-95. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания. – Екатеринбург: УНИИМ, 1995.