

Н. П. Матвейко, доцент; А. М. Брайкова, ассистент

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА В ВОДЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МОДИФИЦИРОВАННОГО ИНДИКАТОРНОГО ЭЛЕКТРОДА**

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

Известно, что если определяемое вещество находится в растворе в виде анионов или в виде ионов металла переменной валентности, то при инверсионно-вольтамперометрическом определении его концентрируют на металлическом или индифферентном электроде в виде пленки труднорастворимого соединения [1–4]. Так, при анодном окислении серебряного электрода образующиеся ионы Ag^+ в присутствии хроматионов будут накапливаться на поверхности индикаторного электрода в виде трудно растворимой соли $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Регистрация катодной вольтамперной кривой восстановления ионов металла из трудно растворимого соединения позволит определить концентрацию хроматионов в растворе [4]. Очевидно, что для этого необходимо иметь индикаторный электрод из чистого серебра, а не его сплавов, так как содержание даже 1% примесей, как показали предварительные исследования, не позволяет на таком индикаторном электроде осуществить накопление дихромата серебра и определить содержание хрома в электролите [5]. Известно, что чистый металл может быть получен электрохимическим методом, поэтому в качестве индикаторного имеет смысл использовать углеродный электрод, на поверхности которого сформирована электролитическая пленка серебра.

Цель работы – изучение влияния условий модификации серебром углеситаллового индикаторного электрода на его структуру и электроаналитические характеристики при инверсионно-вольтамперометрическом анализе объектов окружающей среды (водопроводной и сточных вод) для количественного определения содержания хрома.

Исследование структуры электролитической пленки серебра проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610V с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). Изучение электроаналитических характеристик модифицированного серебром углеситаллового индикаторного электрода выполнено на вольтамперометрическом анализаторе марки АВА-2. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный полуэлемент в насыщенном растворе KCl , вспомогательным – платиновая проволока.

Модификацию индикаторного электрода серебром во всех случаях проводили из водного раствора электролита, содержащего

$0,1 \text{ M HNO}_3 + 0,1 \text{ M AgNO}_3$. Металл электрохимически осаждали в течение 300 с. Перед осаждением серебра индикаторный электрод анодно поляризовали при потенциале +500 мВ в $0,1 \text{ M}$ растворе HNO_3 в течение 500 с для подготовки поверхности перед модификацией. Площадь рабочей поверхности электрода составляла $12 \cdot 10^{-6} \text{ дм}^2$.

С целью установления оптимального режима накопления серебра на поверхности углеситаллового индикаторного электрода были получены электронно-микроскопические снимки при потенциалах накопления –400, –450, –500, –550, –600 и –650 мВ. Регистрация снимков осуществлялась при увеличении поверхности электрода в 100, 250, 500, 1000 и 5000 раз для получения наиболее полной информации о состоянии поверхности индикаторного электрода при разных условиях электрохимического осаждения серебра.

Электронно-микроскопические снимки получены при увеличении в 200 раз (рис. 1). Видно, что пленка серебра, образованная при потенциалах осаждения –400, –450, –500 и –650 мВ, более рыхлая, чем при –550 и –600 мВ. Кроме того, поверхность электрода, модифицированного при потенциале –400 мВ, заполнена серебром неравномерно, имеются включения чистого углеситалла.

Более детально структура серебра видна при увеличении в 5000 раз. Кристаллы серебра, полученные при потенциале электрохимического осаждения –400 мВ, по размеру однородны. Диаметр кристаллов лежит в диапазоне от 3,5 до 6,5 μm . При увеличении потенциала накопления увеличивается и средний диаметр кристаллов серебра. Так, при потенциале модификации электрода –500 мВ средний диаметр кристаллов составляет около 8,5 μm . При потенциале накопления –650 мВ диаметр кристаллов увеличивается до 10 μm , причем мелкие кристаллы соединяются и образуются более крупные кристаллы серебра. В результате этого пленка серебра становится более рыхлой, чем при потенциалах накопления –500, –550 и –600 мВ.

В ходе дальнейшего исследования были получены вольтамперные кривые (рис. 2), снятые с использованием индикаторного углеситаллового электрода, модифицированного серебром при потенциалах, мВ: –400, –450, –500, –550,

-600 и -650. Содержание хрома в ячейке составляло $2 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Накопление определяемого компонента проводили при потенциале +185 мВ в течение 60 с. В качестве фонового

электролита использовали водный раствор 0,4 М HNO_3 , состав которого определили ранее [5]. Регенерацию электрода проводили при потенциале -350 мВ в течение 20 с.

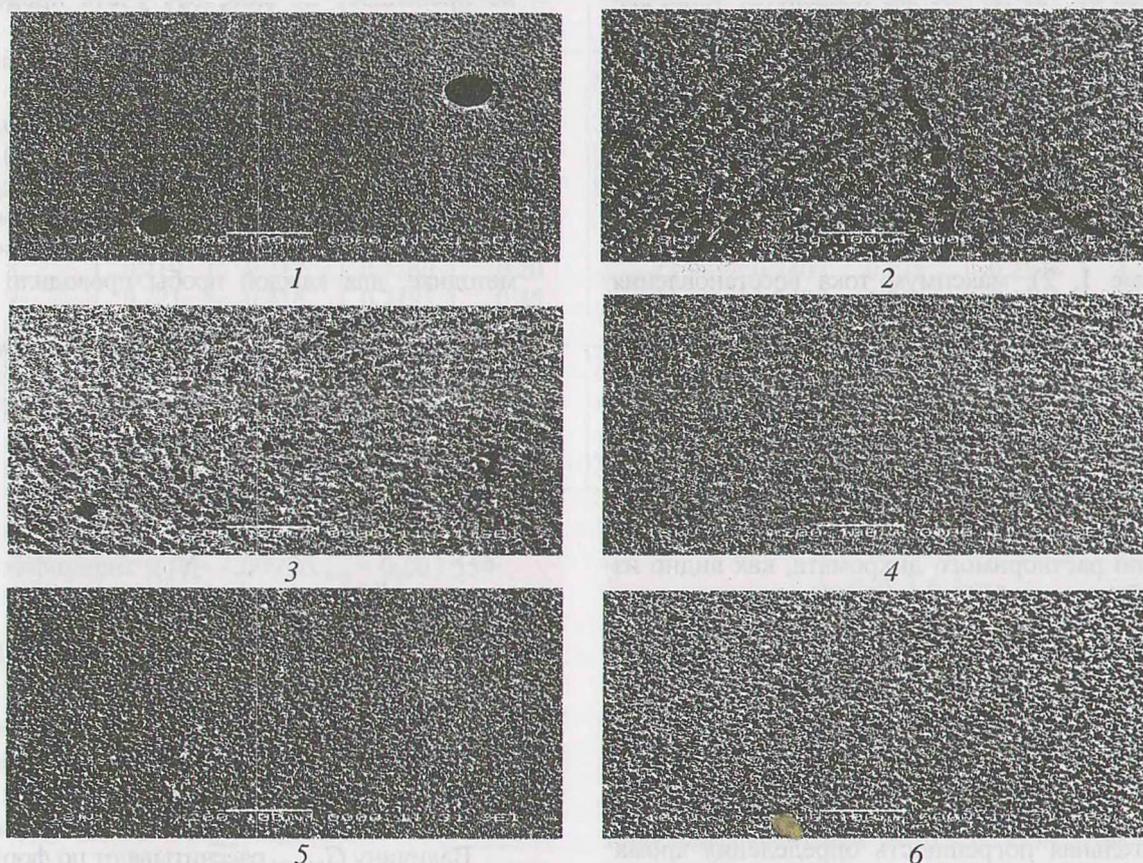


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности модифицированного углесталлового электрода, полученные при увеличении в 200 раз при потенциалах накопления серебра (мВ): 1 - $E = -400$; 2 - $E = -450$; 3 - $E = -500$; 4 - $E = -550$; 5 - $E = -600$; 6 - $E = -650$.

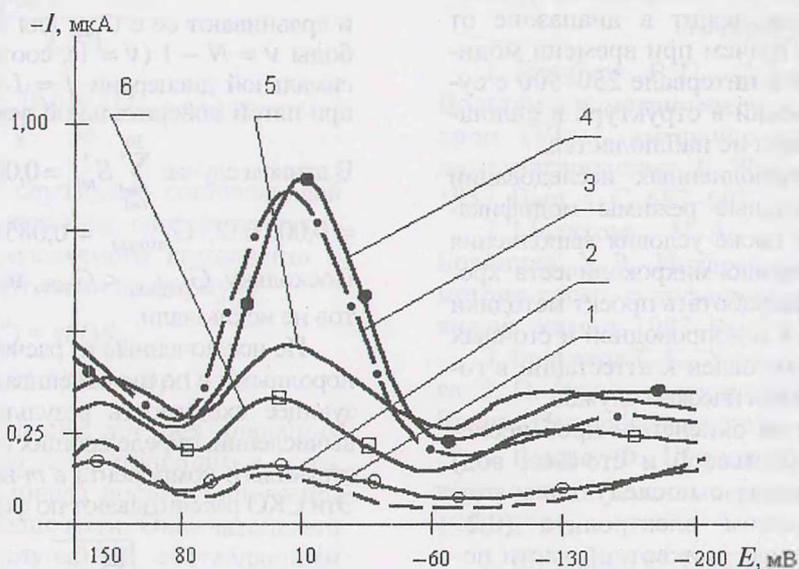


Рис. 2. Усредненные вольтамперные кривые углесталлового электрода, модифицированного серебром при потенциалах (мВ): 1 - $E = -400$; 2 - $E = -450$; 3 - $E = -500$; 4 - $E = -550$; 5 - $E = -600$; 6 - $E = -650$. Концентрация хрома в растворе $2 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Потенциал накопления хромата серебра +185 мВ. Скорость развертки потенциала - 600 мВ/с

На вольтамперных кривых (рис. 2, кривые 3, 4), полученных с использованием модифицированного индикаторного электрода серебром при потенциалах -500 и -550 мВ, в области потенциалов от $+80$ до -60 мВ появляется четко выраженный максимум тока восстановления серебра из дихромата. При этом относительная погрешность определения хрома не превышает 5%. На вольтамперных кривых, зарегистрированных после накопления труднорастворимой соли с использованием углеситаллового индикаторного электрода, модифицированного серебром при потенциалах -400 , -450 мВ (рис. 2, кривые 1, 2), максимум тока восстановления серебра проявляется слабо, что свидетельствует о затруднении накопления дихромата серебра и невозможности количественного определения хрома на таком индикаторном электроде.

При применении углеситаллового индикаторного электрода, модифицированного серебром при потенциалах -600 и -650 мВ, максимум тока восстановления серебра из трудно растворимого дихромата, как видно из рис. 2 (кривые 5, 6), хорошо выражен и достаточен для количественного определения хрома. Однако минимальная определяемая концентрация хрома в растворе в этом случае на два порядка выше, чем при применении углеситаллового индикаторного электрода, модифицированного серебром при потенциалах -500 и -550 мВ (кривые 3 и 4). Кроме того, относительная погрешность определения хрома также значительно выше и составляет 30–40%.

Таким образом, можно сделать вывод, что оптимальный потенциал электрохимического накопления серебра на поверхности углеситаллового электрода лежит в диапазоне от -500 до -550 мВ. Причем при времени модификации электрода в интервале 250–500 с существенных изменений в структуре и сплошности пленки серебра не наблюдается.

В результате выполненных исследований определили оптимальные режимы модификации поверхности, а также условия выполнения анализа по определению микроколичеств хрома. Это позволило разработать проект методики определения хрома в водопроводной и сточных водах, который подготовлен к аттестации в государственной метрологической службе.

Метод основан на окислении проб исследуемых объектов (питьевой и сточных вод) персульфатом аммония с последующим растворением в фоновом электролите (0,2–0,4 М HNO_3) и анализе аликвотной части полученного раствора методом катодной инверсионной вольтамперометрии на вращающемся модифицированном серебром углеситалловом электроде. Нижний предел измерения составляет 1 мкг/дм^3 в анализируемом объеме пробы (10 см^3). Интервал определяемых кон-

центраций составляет $1\text{--}120 \text{ мкг/дм}^3$. Присутствующие в минерализате щелочные, щелочноземельные и токсичные элементы определению не мешают. Время одного определения не превышает 20 мин, без учета продолжительности подготовки образца.

С целью оценки случайной составляющей погрешности выполнения измерения были получены статистические данные по результатам анализа 30 проб сточных вод (таблица). При анализе каждой пробы были соблюдены условия внутрилабораторной воспроизводимости. В соответствии с требованием, установленным в методике, для каждой пробы проводили по 2 параллельных определения.

Результат КХА X_{ml} и выборочную дисперсию результатов параллельных наблюдений S_{ml}^2 аттестованной характеристики в m -ном образце ($m = 1$) нашли по формулам:

$$X_{ml} = \frac{\sum_{n=1}^N X_{m \ln}}{N};$$

$$S_{ml}^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (X_{m \ln} - X_{ml})^2}{N - 1}, \text{ где } n = 2; l = 30.$$

Значения X_{ml} и S_{ml}^2 приведены в таблице.

На основе полученных значений выборочных дисперсий проверяют гипотезу о равенстве генеральных дисперсий, используя критерий Кохрена.

Величину $G_{m(\max)}$ рассчитывают по формуле

$$G_{m(\max)} = \frac{(S_{ml}^2)_{\max}}{\sum_{l=1}^{30} S_{ml}^2}$$

и сравнивают ее с $G_{\text{табл}}$ для числа степеней свободы $\nu = N - 1$ ($\nu = 1$), соответствующего максимальной дисперсии, $f = L(N - 1)$ ($f = 30$), и принятой доверительной вероятности $P = 0,95$.

В данном случае $\sum_{l=1}^{30} S_{ml}^2 = 0,0003735$, $(S_{ml}^2)_{\max} = 0,000032$, $G_{m(\max)} = 0,085676$, $G_{\text{табл}} = 0,2929$.

Поскольку $G_{m(\max)} < G_{\text{табл}}$, то $(S_{ml}^2)_{\max}$ из расчетов не исключали.

Не исключенные из расчетов S_{ml}^2 считают однородными и по ним оценивают СКО, характеризующее сходимость результатов параллельных вычислений, определяющих содержание соответствующего компонента в m -ном ($m = 1$) образце. Эти СКО рассчитывают по формуле

$$S_{\text{сх},m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{30} S_{ml}^2}{L}}, S_{\text{сх},m} = 0,003528,$$

где в числе слагаемых нет отброшенных значений. При расчете число степеней свободы $f = L(N - 1)$ ($f = 30$).

Результаты параллельных определений содержания анализируемого компонента

Номер результата КХА ($l = 1, L$)	Номер результата определения, ($n = 1, N$)		X_{ml}	$S^2_{ml} \cdot 10^{-5}$	Номер результата КХА ($l = 1, L$)	Номер результата определения, ($n = 1, N$)		X_{ml}	$S^2_{ml} \cdot 10^{-5}$
	1	2				1	2		
1	0,201	0,209	0,2050	3,20	16	0,234	0,229	0,2315	1,25
2	0,206	0,209	0,2075	0,45	17	0,234	0,237	0,2355	0,45
3	0,209	0,202	0,2055	2,45	18	0,234	0,238	0,2360	0,80
4	0,211	0,217	0,2140	1,80	19	0,235	0,239	0,2370	0,80
5	0,216	0,214	0,2150	0,20	20	0,236	0,241	0,2385	1,25
6	0,217	0,219	0,2180	0,20	21	0,237	0,234	0,2355	0,45
7	0,217	0,222	0,2195	1,25	22	0,238	0,235	0,2365	0,45
8	0,219	0,217	0,2180	0,20	23	0,240	0,235	0,2375	1,25
9	0,221	0,218	0,2195	0,45	24	0,243	0,250	0,2465	2,45
10	0,224	0,229	0,2265	1,25	25	0,245	0,244	0,2445	0,20
11	0,225	0,229	0,2270	0,80	26	0,257	0,265	0,2610	3,20
12	0,228	0,224	0,2260	0,80	27	0,260	0,266	0,2630	1,80
13	0,229	0,226	0,2275	0,45	28	0,266	0,259	0,2625	2,45
14	0,229	0,234	0,2265	1,25	29	0,269	0,275	0,2720	1,80
15	0,230	0,234	0,2320	0,80	30	0,280	0,288	0,2840	3,20

Показатель сходимости $\sigma_{сх,m} = S_{сх,m}\gamma(f)$, где коэффициент $\gamma(f) = 1,009$. $\sigma_{сх,m} = 0,003\ 559$.

Проводим округление до трех значащих цифр. Окончательный результат показателя сходимости – 0,004%.

Для оценивания характеристики случайной составляющей погрешности нашли среднее арифметическое значений и СКО результатов КХА:

$$X_m = \frac{\sum_{l=1}^L X_{ml}}{L}$$

$$S_m = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (X_{ml} - X_m)^2}{L-1}}$$

$$X_m = 0,233; S_m = \sqrt{\frac{0,010\ 414}{29}} = 0,01895.$$

Характеристика случайной составляющей погрешности для содержания, соответствующего содержанию определяемого компонента в m -ном образце рассчитывали по формуле

$$\sigma(\Delta^0) = \gamma(f)S_m,$$

$$\sigma(\Delta^0) = 0,018\ 95 \cdot 1,009 = 0,019\ 12.$$

Проводим округление до трех значащих цифр, при этом округление проводим в большую сторону, если цифра последующего порядка равна или больше пяти. Окончательный результат оценки случайной составляющей погрешности – 0,019%.

Границы интервала, в котором погрешность результатов КХА находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$, определили по формуле

$$\Delta_{в} = |\Delta_{н}| = \Delta = [(1,96\sigma(\Delta^0) + \Delta_c) / (\sigma(\Delta^0) + \Delta_c)] \times$$

$$\times [(\Delta_c^2) / 3,6 + \sigma^2(\Delta^0)]$$

$$\Delta_{в} = |\Delta_{н}| = \Delta =$$

$$= \frac{1,96 \cdot 0,019 + 21,42}{0,019 + \frac{21,42}{1,9}} \sqrt{\frac{21,42^2}{3,6} + 0,019^2} \cong 21\%$$

где Δ_c – характеристика систематической составляющей результатов КХА, которая была получена расчетным методом. При этом учитывались погрешности чистоты реактивов, взвешивания, измерения объемов при приготовлении растворов, а также погрешность прибора и погрешность отбора и подготовки проб.

Литература

1. Гинзбург В. Г., Салихджанова Р. М.-Ф. Вольтамперометрическое изучение системы хром (VI) – аммиачно-хлоридный раствор диметилглиоксима // Журн. аналит. химии. 1987. Вып. 4. С. 687–693.
2. Малахова Н. А., Чернышева А. В., Брайнина Х. З. Инверсионная вольтамперометрия хрома с дифенилкарбазидом // 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 Казанского ун-та, 1986. 314 с.
4. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 1980. 278 с.
5. Матвейко Н. П., Брайкова А. М., Войтович Е. А. Определение хрома в объектах окружающей среды методом катодной инверсионной вольтамперометрии после концентрирования в виде Ag_2CrO_4 // Труды БГТУ. Сер. III. 2004. Вып. XII. С. 21–25.