

# STANOVENIE Cr(III) A CELKOVÉHO CHRÓMU VO VODÁCH METÓDOU VNÚTROELEKTRÓDOVEJ COULOMETRICKEJ TITRÁCIE

BEINROHR E.<sup>1,2</sup>, ČACHO F.<sup>1,3</sup>, BEINROHR P.<sup>3</sup>

1. Katedra analytickej chémie FChPT STU v Bratislave, ernest.beinrohr@stuba.sk
2. Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UCM, Trnava
3. Istran, s. r.o., Bratislava

Na stanovenie chrómu vo vodách sa použila metóda vnútroelektrodovej coulometrickej titrácie v priestore zlatej pracovnej elektródy v neutrálnom roztoku elektrolytu. Metóda umožňuje selektívne stanovenie buď Cr(III) alebo celkovej koncentrácie chrómu. Cr(VI) možno stanoviť elektrochemickou redukciou chrómanových iónov na chromité v tom istom roztoku a ich následnou elektrochemickou oxidáciou. Vo všetkých prípadoch sa meria elektrický náboj potrebný na úplnú oxidáciu Cr(III).

## Úvod

Antropogénnym zdrojom chrómu v prírodných vodách sú niektoré vody z baníckej činnosti, odpadové vody z kožiarskeho priemyslu, spracovania rúd a z povrchovej úpravy kovov. V malých koncentráciách je obsiahnutý v odpadových vodách textilného priemyslu, kde je súčasťou niektorých farbiacich kúpeľov. Z fyziologického hľadiska je chróm prvok esenciálny, ale aj toxický. Chromité ióny sú v stopových množstvách zastúpené v rastlinách aj živočíchoch. V ľudskom organizme sú chromité ióny zastúpené v množstve 0,02 až 0,04 mg/kg. V organizme dospelého človeka je 1,4 až 2,8 mg chrómu. Prítomnosť chrómanových iónov je pre organizmus toxická, pričom dichrómany pôsobia toxickejšie ako chrómany. Precitlivosť na chróm môže byť taká veľká, že ochorenie vzniká už pri nosení šperkov (náramok, náušnice a pod.) z kovu obsahujúceho chróm. Toxicita zlúčenín chrómu závisí od rozpustnosti, ale aj od oxidačného čísla chrómu. Zlúčeniny Cr(VI) sú 100 až 1000krát toxickejšie, ako zlúčeniny Cr(III) [1].

Na stanovenie chrómu sa používajú najmä spektroskopické metódy. Na fotometrické stanovenie Cr(VI) sa využíva reakcia s difenylkarbazidom v kyslých prostrediach, keď vzniká fialový produkt. Stanovenie rušia len soli Hg. Účinok Fe(III) sa tieni prídavkom fosforečnanov. Na zvýšenie citlivosti sa odporúča merať amyalkoholový extrakt komplexu, vznikajúci v prostredí kyseliny chlórctovej [2]. Celková koncentrácia Cr sa určí po predchádzajúcej oxidácii všetkých foriem Cr na chróman.

Na stanovenie Cr sa v súčasnosti najviac používa atómová absorpčná spektrometria (AAS) s plameňovou alebo elektrotermickou atomizáciou. V plameni sa atomizácia uskutočňuje v prúde vzduchu-acetylén alebo oxid dusný – acetylén. Optimálnu atomizáciu možno dosiahnuť s prídavkom KCl a solí vápnika, ktoré eliminujú zníženie signálu, spôsobené fosforečnanmi [2]. Na rozdiel od fotometrickej metódy dáva AAS metóda údaj len o celkovej koncentrácii chrómu, čo v prípadoch, keď je potrebné zistiť aj oxidačný stav chrómu je nedostatočné. Jednou možnosťou je využitie rozdielných vyparovacích teplôt zlúčenín Cr(III) a Cr(VI) a postupne ich atomizovať priamo v kvete elektrotermického atomizátora [3]. Iným riešením je oddelenie jednotlivých foriem chrómu vo vzorke a ich následné stanovenie. Na tento účel sa osvedčila kombinovaná prietoková elektrochemická cela s pórovitou elektródou a integrovanou vrstvou ionexu [4]. Ako ionex sa použila Alumina, na ktorej sa oddelil a nahradil buď Cr(III) alebo Cr(VI). Pórovitá elektróda slúžila na elektrochemickú oxidáciu Cr(III) alebo redukcii Cr(VI), produkty sa potom nahromadili na vrstve sorbentu umiestnenej za elektródou. Týmto spôsobom bolo možné stanoviť buď Cr(III) alebo Cr(VI), prípadne celkový chróm.

Nami vypracovaný postup je založený na elektrochemickej oxidácii Cr(III), alebo redukcii Cr(VI) v priestore zlatej pracovnej elektródy pomocou konštantného prúdu. Metóda známa ako coulometrická titrácia v tenkej vrstve alebo vnútroelektrodová coulometrická

titrácia umožňuje stanovenie látok priamo oxidovateľných alebo redukovateľných elektrickým prúdom.

Princípom metódy je elektrochemická premena analytu na povrchu pracovnej elektródy núteným konštantným prúdom [5–9]. Sleduje sa zmena potenciálu pracovnej elektródy v čase a práve na základe chronopotenciometrického záznamu sa určí dosiahnutie úplnej konverzie analytu v difúznej vrstve. Na rozdiel od klasickej coulometrickej titrácie (coulometria pri konštantnom prúde [10]) sa na indikáciu dosiahnutia úplnej elektrochemickej konverzie nemusí používať samostatný indikačný systém, samotná pracovná elektróda slúži tak na elektrochemickú konverziu ako aj na indikáciu priebehu elektrolyzy. Tým sa výrazne zjednoduší experiment a znižuje sa možnosť vzniku chýb.

## Experimentálna časť

### Prístroje a zariadenia

Chronopotenciometrické merania sa uskutočnili na počítačom riadenom elektrochemickom analyzátore EcaFlow 150 (Istran, s.r.o., Bratislava). Na stanovenie chrómu sa použila trojelektrodová prietoková meracia cela typu 353c s pracovnou elektródou typu E-CA(Au), platinovou pomocnou a argentochloridovou referenčnou elektródou (Istran, s.r.o., Bratislava). Všetky potenciály v tejto práci sú vzťahované na túto referenčnú elektródu. Parametre merania sú zhrnuté v tab. 1.

Tab. 1 – Optimalizované experimentálne parametre stanovenia chrómu na prietokovom analyzátore EcaFlow

Parameter	Rozmer	Hodnota
Potenciál počas plnenia cely	mV	200
Potenciál ustálenia I	mV	200 (pre Cr(III)) –400 (pre celkový Cr)
Doba ustálenia I	s	60
Potenciál ustálenia II	mV	350
Doba ustálenia II	s	5
Koncový potenciál	mV	700
Potenciál regenerácie	mV	1700
„Standby“ potenciál	mV	200
Oxidačný prúd	µA	0,5
Objem vzorky	ml	5
Objem blanku	ml	5
Objem na preplachovanie	ml	0
Segmentovanie toku		áno
Prietoková rýchlosť	ml/min	6

### Chemikálie a roztoky

Na prípravu roztokov sa použili chemikálie čistoty p.a. Voda sa čistila reverznou osmózou a dočistila sa iónovou výmenou na zariadení NanoPur. Rozpustené plyny sa odstránili krátkym prevarením takto vyčistenej vody. Ako nosný elektrolyt sa použil roztok 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Lachema Brno, ČR) s 0,04 mol/l HCl (Mikrochem, Pezinok, SR). Na oxidáciu Cr(III) sa použil roztok 0,01 mol/l  $\text{KMnO}_4$  (Merck, Darmstadt, Nemecko).

### Pracovné postupy

Neutrálne vzorky sa analyzovali bez úpravy. Kyslé alebo zásadité vzorky sa pred analýzou neutralizovali. Na kalibráciu sa použili kalibračné roztoky pripravené riedením zásobného roztoku Cr(III) (CRM, Slovenský metrologický ústav, Bratislava, SR) a Cr(VI) pripraveného z  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (Lachema Brno, ČR).

### Výsledky a diskusia

Elektrochemická oxidácia trojmocného chrómu alebo redukcia šesťmocného sú silne závislé od pH roztoku a od povrchu pracovnej elektródy. Ako to vyplýva aj z Nernstovej a Petersovej rovnice, redukcia sa uprednostňuje v kyslom, oxidácia v zásaditom prostredí. Na tomto princípe je založený postup stanovenia Cr(VI), ktorý sa elektrochemicky redukuje v silne kyslom prostredí v póroch elektródy zo sklovitého uhlíka [11]. Priame stanovenie Cr(III) však v tomto prostredí nie je možné, lebo potenciál oxidácie Cr(III) leží v oblasti veľmi kladných hodnôt, kde sa už oxiduje aj elektrolyt (napr. chloridové ióny na chlór) ako aj povrch uhlíkovej elektródy. Tento fakt neumožňuje stanoviť Cr(III) tak, že sa najprv v póroch elektródy oxiduje na chróman, ktorý sa potom stanoví elektrochemickou redukciovou v tom istom objeme vo vnútri elektródy. Pred stanovením Cr(III) treba preto chromité ióny chemicky oxidovať na chróman. Osvedčila sa oxidácia roztokom manganistanu draselného za varu, ktorá však je veľmi zdĺhavá.

Elektrochemická oxidácia Cr(III) v zásaditejšom prostredí prebieha pri zápornejších potenciáloch, čo umožňuje jeho priame stanovenie. Konkurenčným elektrochemickým dejom v zásaditom prostredí je však elektrochemická oxidácia  $\text{OH}^-$  iónov na kyslík, pričom so zvyšovaním koncentrácie  $\text{OH}^-$  iónov (zvyšovaním pH) sa posúva potenciál oxidácie k zápornejším hodnotám. Pri určitej hodnote pH už môže táto oxidácia konkurovať oxidácii Cr(III) a v chronopotenciometrickom zázname úplne prekryje signál oxidácie Cr(III) na Cr(VI).

Z našich pozorovaní vyplýva, že optimálne je približne neutrálne prostredie, v ktorom sa potenciál oxidácie Cr(III) sa nachádza v oblasti, kde ešte nedochádza k oxidácii elektrolytu ani povrchu elektródy. Zároveň je možné v takomto prostredí aj elektrochemicky redukovat' Cr(VI) na Cr(III), čo značne zjednodušuje stanovenie celkovej koncentrácie chrómu. Elektrolyt zložený z 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  a 0,04 mol/l HCl s pH okolo 7 bol preto použitý v ďalších experimentoch.

Elektródy na báze uhlíka sú málo odolné v oblasti kladných potenciáloch, ich povrch sa ľahko elektrochemicky oxiduje a to potom spôsobuje vysoké signály pozadia. Mechanickým leštením diskových elektród možno síce obnoviť pôvodný povrch, v prípade pórovitých elektród takéto regenerovanie nie je možné. Zlaté elektródy sú menej citlivé na oxidáciu povrchu a preto sa na ďalšie experimenty sa používala zlatá drôtková elektróda. Aktívna časť elektródy bola zapuzdrená v tele elektródy vo valcovitom priestore objemu okolo 3  $\mu\text{l}$ , pričom tento kvázi-uzavretý objem predstavoval vlastne objem analyzovanej vzorky.

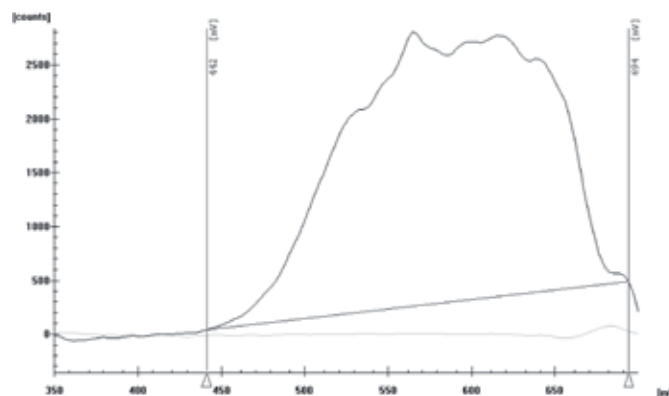
Použitý prietokový analyzátor umožňuje on-line zmiešanie vzorky s elektrolytom, čím sa, aspoň pre neutrálne vzorky, značne zjednodušuje úprava vzorky. Celé meranie spočíva potom v doprave vzorky zmiešanej s elektrolytom do meracej cely pri takom potenciáli pracovnej elektródy, kde nedochádza k žiadnej elektrochemickej premene roztoku. Po zastavení toku roztoku a ustálení prúdu sa potom objem vzorky obsiahnutý v pracovnom priestore elektródy

elektrolyzuje. Elektrolýza sa vykoná konštantným prúdom za súčasného monitorovania potenciálu pracovnej elektródy. Potenciál sa meria asi v 10  $\mu\text{s}$  intervaloch a namerané údaje sa ukladajú do kanálového čítača. Obsah kanálového čítača predstavuje vlastne chronopotenciogram v súradnicovom systéme  $\text{d}t/\text{d}E$  vs  $E$ , kde  $E$  je potenciál pracovnej elektródy a  $t$  je čas elektrolýzy.

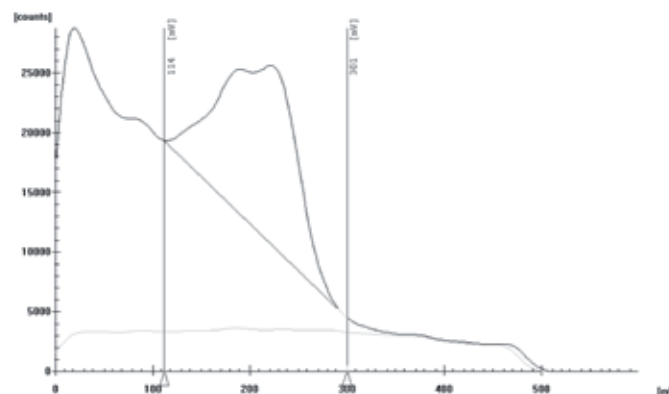
Počas plnenia cely s roztokom vzorky by nemalo dochádzať k elektrolýze a k zmene koncentrácie analytu. Na základe voltampérometrických štúdií sa ukázalo, že v potenciálovom okne 200 až 400 mV nedochádza k redukcii Cr(VI) ani k oxidácii Cr(III). Ako potenciál, pri ktorom sa plní cely, sa zvolila hodnota 200 mV.

V ďalšom sa študovali podmienky elektrolytickej oxidácie Cr(III) a redukcie Cr(VI). Oxidačný pík Cr(III) sa objaví v rozsahu potenciálov 440 mV až 680 mV, pričom pík je nesymetrický a členitý (Obr. 1), avšak nie je to na úkor reprodukovateľnosti. Súvisí to zrejme s nízkou úrovňou pozadia v danom rozsahu potenciálov. Redukčný pík Cr(VI) sa nachádza v rozmedzí potenciálov 300 až 100 mV, pričom je sprevádzaný s výrazným nárastom úrovne pozadia (Obr. 2). Prejaví sa to zhoršením reprodukovateľnosti hlavne pre koncentrácie Cr(VI) pod 1 mg/l. V ďalšom sa preto sústredilo na oxidačný mód, kde je možné merať aj podstatne nižšie koncentrácie.

Obr. 1 – Chronopotenciometrický záznam merania roztoku Cr(III) (koncentrácia 1,0 mg/l, ostatné parametre ako v Tab. 1)



Obr. 2 – Chronopotenciometrický záznam merania roztoku Cr(VI) o koncentracii 1,0 mg/l

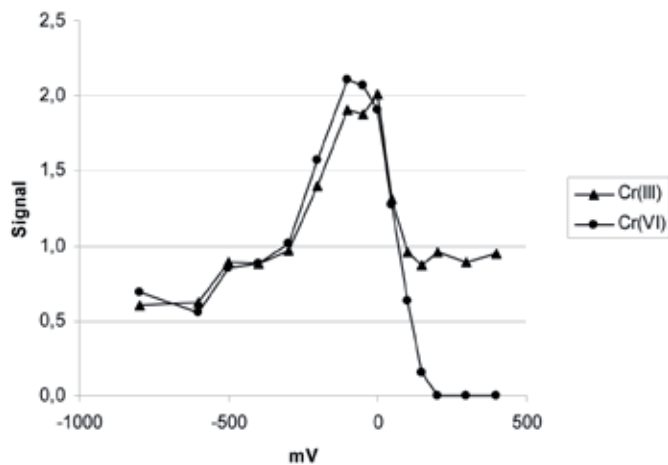


Po naplnení cely roztokom vzorky sa potenciál na určitú dobu prepne na potenciál ustálenia. Ak sa tento potenciál zvolí v oblasti, kde nedochádza k elektrolýze (pozri vyššie), pri následnej oxidácii sa oxiduje len Cr(III) pôvodne prítomný vo vzorke. Ak sa zvolí zápornejší potenciál, môže sa prítomný Cr(VI) čiastočne až úplne zredukovať na Cr(III) a pri následnej oxidácii sa oxiduje všetok Cr(III), t.j. Cr(III) pôvodne prítomný vo vzorke aj Cr(III) vzniknutý redukciovou prípadne prítomného Cr(VI). Pri vhodne zvolených podmienkach možno preto v tomto móde stanoviť celkový obsah chrómu.

Dokončení na ďalší straně

Na obr. 3 je znázornená závislosť veľkosti signálu (oxidačného píku) od potenciálu ustálenia pre roztok Cr(III) a Cr(VI). Ak sa tento potenciál nastaví v rozmedzí 200 až 400 mV, podľa očakávania sa oxiduje len Cr(III), prítomnosť Cr(VI) v roztoku sa neprejaví. Za týchto podmienok možno selektívne stanoviť Cr(III) aj za prítomnosti Cr(VI) vo vzorke.

**Obr. 3 – Závislosť signálu (plocha píku v ľubovoľných jednotkách) od potenciálu ustálenia pre roztoky Cr(III) a Cr(VI)**



V oblasti zápornejších potenciálov pozorujeme výraznú zmenu. V oblasti 150 až –200 mV dochádza k nárastu signálu tak Cr(III) ako aj Cr(VI), v oblasti –300 až –500 mV signály poklesnú a ustália sa na približne takej úrovni ako bol signál Cr(III) pri potenciáli ustálenia nad 200 mV. Pod –300 mV signál znova poklesne a stáva sa málo reprodukovateľným.

Z týchto pozorovaní je zreteľné, že pri potenciáloch zápornejších od 200 mV dochádza k redukcii Cr(VI) a vzniknutý Cr(III) možno potom merať spätnou elektrochemickou oxidáciou. Otázkou zostáva len výrazné zvýšenie signálu v rozmedzí potenciálov ustálenia od 150 mV do –200 mV. Pravdepodobným vysvetlením je vplyv rozpusteného kyslíka v roztokoch, ktorý sa pri daných potenciáloch redukuje na peroxid vodíka. Štandardné oxidačnoredukčné potenciály redox párov kyslík/peroxid (+0,68 V) a chróman/chrómový ión (+1,20 V) [12] naznačujú, že vzniknutý Cr(VI) môže byť vzápätí zredukovaný peroxidom vodíka, ktorý tak pôsobí katalyticky. Pri potenciáloch zápornejších ako –300 mV redukcia kyslíka prebieha zrejme až na vodu a takéto katalytické prúdy už nemôžu vzniknúť.

Tieto pozorovania naznačujú, že na stanovenie celkového obsahu chrómu sú vhodné potenciály ustálenia v oblasti –300 až –500 mV. Citlivosti merania Cr(VI) a Cr(III) sa prakticky nelíšia a sú rovnaké ako pri meraní Cr(III) pri použití potenciálu ustálenia nad 200 mV (Obr. 3). Potenciál ustálenia v oblasti 0 mV až –100 mV zvyšuje citlivosť merania chrómu dvojnásobne, avšak závisí od obsahu rozpusteného kyslíka v použitých roztokoch.

Veľkosť prúdu oxidácie nepriamo ovplyvňuje citlivosť merania: Veľkosť signálu (plocha oxidačného píku) je nepriamo úmerná oxidačnému prúdu. Znižovaním tohto prúdu možno teda zvyšovať signál avšak nie neobmedzene. Príčinou je fakt, že s nárastom signálu úmerne stúpa aj signál pozadia, čo pri veľmi malých prúdoch sťažuje, dokonca znemožní vyhodnotenie (integrovanie) oxidačného píku. Prúdy v rozmedzí 0,5 až 2  $\mu$ A zaručovali dostatočnú citlivosť a ešte pomerne nízke pozadie.

**Tab. 2 – Metrologické parametre metódy**

Parameter	Hodnota
Detekčný limit [mg/l]	0,035
Lineárny rozsah [mg/l]	0,10–10
Reprodukovateľnosť pri 1 mg/l [%]	3,5
Trvanie analýzy (3 opakovania) [min]	15

Na základe týchto pozorovaní sa vypracoval súbor experimentálnych parametrov, pomocou ktorých možno selektívne stanoviť Cr(III) a zároveň aj celkový obsah chrómu (Tab. 1). Metrologické parametre metódy sú zhrnuté v tab. 2. Detekčný limit metódy predurčuje túto metódu na analýzy priemyselných odpadových vôd (galvanizovne, banské vody a pod.). Na meranie nižších koncentrácií Cr(VI) sa viac hodí postup založený na priamej elektrochemickej redukcii v póroch uhlíkovej elektródy [11].

## Záver

Stanovenie stopových koncentrácií chrómu a jeho hlavných oxidačných foriem je možné pomocou prietokovej rozpúšťacej chronopotenciometrie na zlatej pracovnej elektróde. V porovnaní s najčastejšie používanými spektrálnymi metódami má tento postup niekoľko výhod. Úprava vzorky je mimoriadne jednoduchá, v prípade neutrálnych vôd prakticky žiadna. Meranie takto upravenej vzorky je rýchle, tri opakované analýzy trvajú len do 15 min. Metóda má dostatočnú citlivosť, a široký lineárny koncentračný rozsah a umožňuje priamu špeciálnu analýzu Cr(III) a Cr(VI). Materiálové náklady na jednu analýzu sú veľmi nízke, pohybujú sa na úrovni niekoľkých centov na analýzu. Životnosť použitej pracovnej elektródy je dlhá, výmena elektródy sa odporúča až po 500–1000 analýzách.

Vzhľadom na jednoduchosť analýzy ako aj prístrojového vybavenia, nízkych prevádzkových nákladov, je táto metóda zvlášť vhodná pre bezobslužné monitorovanie chrómu v rôznych technologických procesoch a v kontrole kvality vôd v životnom prostredí.

## Literatúra

- [1] Humeníková S., *Diplomová práca*, CHTF STU Bratislava 2002.
- [2] Kalavská D., Holoubek I., *Analýza vôd*, Alfa Bratislava 1987.
- [3] Arpadyan S., Krivan V., *Anal. Chem.* 58, 2611 (1986).
- [4] Beinrohr E., Manová A., Dzurov J., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 355, 528 (1996).
- [5] Wang J., *Stripping Analysis*, VCH Publishers Inc, Durfield Beach, Florida, 1985.
- [6] Beinrohr E., Čakrt M., Dzurov J., Jurica L., Broekaert J. A. C., *Electroanalysis*, 11, 1137 (1999).
- [7] Beinrohr E., Čakrt M., Dzurov J., Kottás P., Kozáková E., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 356, 253 (1996).
- [8] Beinrohr E., Nemeth M., Tschöpel P., Tölg G., *Fresenius J. Anal. Chem.* 343, 566 (1992).
- [9] Beinrohr E., *Accred. Qual. Assur.*, 6, 321–324 (2001).
- [10] Bishop E., *Coulometric Analysis*. In: Wilson C. L., Wilson D. W. (eds), *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1975.
- [11] Manová A., Humeníková S., Strelec M., Beinrohr E., *Microchim. Acta*, 159, 1–2 (2007).
- [12] Kotrlý S., Šucha L., *Chemické rovnováhy v analytické chemii*, SNTL, Praha 1988.

## Abstract

### DETERMINATION OF CR(III) AND TOTAL CHROMIUM BY IN-ELECTRODE COULOMETRIC TITRATION

**Summary:** Chromium in water was determined by in-electrode coulometric titration in a neutral electrolyte solution by means of a gold electrode. Cr(III) or total Chromium can be measured in this way. Cr(VI) is measured after a preliminary electrochemical reduction to Cr(III) and by its subsequent oxidation in the same solution. The electrical charge employed for the oxidation of chromium(III) ions is measured.

**Key words:** Chromium, Chromium speciation, in-electrode coulometric titration, water