

STANOVENIE VYBRANÉHO ANALYTU VO VZORKÁCH ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA

Alena MANOVÁ

DETERMINATION OF SELECTED ANALYTE IN ENVIRONMENTAL SAMPLES

ABSTRAKT

Cieľom tejto práce bolo štúdium možnosti aplikácie prietokovej coulometrie ako coulometrickej titrácie. Metóda sa použila na stanovenie Cr(VI), celkového chrómu a teda aj Cr(III) vo vzorkách životného prostredia. Vnútrolektródová coulometrická titrácia je nová progresívna metóda, ktorej výhody sú v prístrojovej i manipulačnej jednoduchosti, v jej použiteľnosti v oblasti stopovej analýzy a v jej aplikovateľnosti pri špeciácii oxidačných stavov analytu. Skutočnosť, že je to absolútna metóda, zaraďuje prietokovú coulometriu medzi spoľahlivé a nezávislé metódy.

KLúčové slová: Cr – prietoková coulometria - coulometrická titrácia

ABSTRACT

The aim of this work was to study the possibility of application flow coulometry as coulometric titration. The method was used for determination of Cr (VI), of total chromium, and therefore the Cr (III) in environmental samples. In-electrode coulometric titration is a new progressive method, the benefits of which are in instrument and handling simplicity, in her applicability in trace analysis and in her applicability at speciation of the oxidation states of analyte. The fact that it is an absolute method, classifies the flow coulometry as reliable and independent method.

Key words: Cr – flow coulometry - coulometric titration

ÚVOD

Jedným z najnaliehavejších problémov ľudstva je ochrana životného prostredia. Do tejto problematiky aktívne zasahujú najrôznejšie vedné odbory, ako je medicína, biológia, fyzika, chémia, elektrochémia a iné.

Zvyšovanie koncentrácie toxických prvkov v životnom prostredí človeka – v ovzduší, vo vode, v pôde a v potravinách – je vážny problém, ktorého rozsah neustále stúpa. Kovy v prírode nepodliehajú chemickej degradácii a hromadia sa v povrchových vrstvách pôdy. Pôvodné mikroorganizmy a vodná mikroflóra dokonca spôsobujú, že časť toxických kovov vstupuje do väzby s organickými látkami, čím sa v rade prípadov znásobuje, alebo významne mení ich toxicita [1, 2]. Najnovšie lekárske výskumy hovoria o tom, že mnohé látky sa prejavujú ako škodliviny už pri ďaleko nižších množstvách, než sa predpokladalo. Táto skutočnosť kladie väčšie požiadavky na metódy stopovej analýzy.

Pri výbere vhodnosti príslušnej metódy treba posudzovať ekonomické hľadiská, požiadavky na presnosť, spoľahlivosť, citlivosť, rozlišovaciu schopnosť, rýchlosť, možnosti automatizácie, problematiku typu vzorky, účel analýzy a mnohé ďalšie. Nemožno totiž hovoriť o univerzálnej metóde, ale metóde pre daný problém najvhodnejšej.

V analytických laboratóriách, ktoré sa zaoberajú problematikou kontroly životného prostredia sa dnes uplatňujú všetky typy optických metód, zo separačných metód je to plynová a kvapalinová chromatografia a metódy elektrochemické, ktoré sú výhodné z hľadiska nízkych nadobúdacích cien a nízkych prevádzkových nákladov.

Metódy elektrochemickej rozpúšťacej analýzy (ERA) patria medzi najcitlivejšie elektro-analytické metódy a pri dodržaní potrebných podmienok merania a prípravy vzoriek majú veľmi dobrú presnosť a správnosť. Ich výhodou je často možnosť súčasného stanovenia niekoľkých prvkov. Z ekologického hľadiska je dôležité využitie ERA pre štúdium tzv. špeciácie kovov, pre rozlíšenie jednotlivých foriem, v ktorých sa ťažké kovy vyskytujú. Netreba však zabudnúť aj na schopnosti elektrochémie pri odstraňovaní toxických látok, produktov, či odpadov zaťažujúcich životné prostredie v dôsledku priemyselnej a poľnohospodárskej činnosti a odpadov vyskytujúcich sa v oblasti komunálnej hygieny [3].

Galvanostatická rozpúšťacia (stripping) chronopotenciometria (SCP) je dvojfázová analytická metóda, kde v prvej fáze sa na povrchu pracovnej elektródy z tečúceho roztoku vzorky vylúči pri konštantnom potenciáli alebo pri konštantnom prúde analyt, ktorý sa v druhej fáze konštantným prúdom rozpustí, pričom sa registruje zmena potenciálu pracovnej elektródy v priebehu rozpúšťania, $E = f(t)$. Zmena potenciálu od času má tvar oxidačno-redukčnej titračnej krivky, čím v skutočnosti aj je. Z tejto závislosti možno zistiť hodnotu tzv. prechodového času τ , t.j. dobu potrebnú na rozpustenie určitého depozitu. Namerané hodnoty potenciálu sa ukládajú do pamäte počítača systémom "memory mapping", t.j. načítané a digitalizované hodnoty potenciálov sa pokladajú za adresy pamäťových jednotiek, ktorých nominálna hodnota sa inkrementuje. Týmto spôsobom sa pôvodná závislosť $E = f(t)$ priamo pretransformuje na závislosť $dt/dE = f(E)$. Vlny v pôvodnom zázname odpovedajúce rozpúšťaniu určitej látky sa menia na piky, ktorých plocha udáva prechodový čas τ . Ďalšími parametrami rozpúšťacieho piky sú poloha maxima piky E_p , výška a šírka piky v polovičnej výške. Poloha piky závisí od charakteru použitého elektrolytu a od rozpúšťacieho prúdu. Polšírka je ovplyvnená veľkosťou rozpúšťacieho prúdu, hydrodynamickými pomermi v elektróde, prítomnosťou komplexotvorných látok pri rozpúšťaní, vodivosťou roztoku a je ovplyvnená aj kvalitou elektródového materiálu.

Pri používaní konštantného rozpúšťacieho prúdu možno pomocou Faradayovho zákona vypočítať množstvo rozpusteného, teda aj vylúčeného analytu:

$$\rho = \frac{n.M}{V} = \frac{i.\tau.M}{r.z.F.V} = \frac{i.\tau.M}{z.F.V_{el}} = \frac{\tau}{k}$$

kde ρ je hmotnostná koncentrácia kovu v analyzovanom roztoku vzorky [g/ dm³],

n je látkové množstvo analytu [mol],

M je mólová hmotnosť kovu [g/mol],

V je dávkovaný objem vzorky [dm³],

i je rozpúšťací prúd [A],

τ je prechodový čas [s],

z je nábojové číslo vyplývajúce z elektródovej reakcie: $M - z e^- = M^{z+}$,

F je Faradayova konštanta, $F = 96484,56 \pm 0,27$ C/mol

r je elektrochemický výtťažok, zohľadňujúci, že k elektrolyze nedochádza v celom objeme vzorky, ale len v efektívnom objeme elektródy V_{el} , kde došlo aj k nahromadeniu analytu.

k je kalibračný koeficient, z ktorého vypočítame efektívny objem elektródy podľa vzťahu:

$$V_{el} = \frac{k.i.M}{z.F} = \frac{c_{nameraná}}{c_{skutočná}}.V_{vzorky}$$

kde V_{vzorky} – objem vzorky,

$c_{skutočná}$ – skutočná koncentrácia

$c_{nameraná}$ – nameraná koncentrácia, ktorú udával počítač pri elektrochemickom výtťažku $r = 1$.

Efektívny objem elektródy sa pohyboval okolo 40 μ l. Pri coulometrickej titracii sa elektrický náboj, potrebný na kvantitatívnu premenu stanovovanej látky môže určovať na základe merania hodnoty konštantného prúdu a celkového času elektrolyzy.

Princíp coulometrickej titrácie pri konštantnom prúde spočíva v používaní pomocného systému, niekedy nazývaného aj ako oxidačno-redukčný tlmieč. Počas titrácie sa roztok elektrolyzuje vnúteným konštantným prúdom, pričom sa koncentrácia analyzovanej súčasti rovnomerne znižuje. Keď koncentrácia stanovovanej látky klesne natoľko, že limitný prúd (úmerný jej koncentrácii) nadobudne nižšiu hodnotu než má konštantný elektrolyzačný prúd, potenciál pracovnej elektródy sa zmení na hodnotu redukcie (prípadne oxidácie) ďalšej zložky elektrolytu. Ako limitný prúd postupne klesá, čoraz väčší podiel prechádzajúceho elektrického náboja sa spotrebuje na chemickú premenu tej zložky, ktorá je pri novom potenciáli pracovnej elektródy elektroaktívna.

Aby súčasný priebeh dvoch elektrochemických reakcií negatívne neovplyvnil titračnú účinnosť coulometrického stanovenia analyzovanej súčasti, používa sa vhodný coulometrický pomocný systém. Jedna forma tohto oxidačno-redukčného systému tvorí zložku základného elektrolytu, ktorá po zmene potenciálu pracovnej elektródy podlieha elektrochemickej reakcii na pracovnej elektróde. Pomocný systém sa volí tak, aby produkt tejto druhej elektródovej reakcie chemicky reagoval so stanovovanou látkou za tvorby reakčného produktu, aký vzniká primárnou elektródovou reakciou stanovovanej látky na pracovnej elektróde. Týmto spôsobom sa zabezpečí, že celý privedený elektrický náboj sa spotrebuje na vznik jednotného reakčného produktu. V coulometrii pri konštantnom potenciáli sa potenciál pracovnej elektródy reguluje inštrumentálnou technikou. V coulometrii pri konštantnom prúde zastáva túto funkciu pomocný systém, ktorý je vzhľadom na študovanú látku vo veľkom prebytku a ktorý ako redox tlmivý systém automaticky udržuje potenciál pracovnej elektródy na maximálne prípustnej hodnote E . Za týchto podmienok sa pracovná elektróda správa ako elektróda nepolarizovateľná, t.j. jej potenciál je konštantný a viac menej nezávislý od prúdovej hustoty

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Stanovenie chrómu (VI) a celkového chrómu vo vodách vnútroelektródovou coulometrickou titraciou sa prevádza tak, že po naplnení poréznej pracovnej elektródy vzorkou a pri vhodnom potenciáli sa prítomné ióny CrO_4^{2-} zredukuje: $CrO_4^{2-} + 8 H^+ = Cr^{3+} + 4 H_2O - 3 e^-$

Pri tomto kroku sa zaregistruje signál (rozpúšťací chronopotenciogram), z ktorého sa vypočíta koncentrácia Cr(VI) vo vzorke. Celkový obsah chrómu sa určí podobným spôsobom po predchádzajúcej oxidácii Cr(III) na chróman v slabokyslom prostredí.

Pri analýzach sa používal prietokový analyzátor ECA^{flow}, ktorý je určený na bezkalibračné stanovenie stopových koncentrácií analytov. V prietokovom systéme sa používala integrovaná trojelektrodná elektrochemická cela ECA^{cell} s ľahko vymeniteľnou pracovnou elektródou. Vymeniteľná valcovitá pracovná elektróda obsahovala práškový sklovitý uhlík. Pomocná platinová a referenčná strieborná elektróda boli upevnené v plexi bloku prietokovej cely. Po prevedení kalibrácie efektívneho objemu elektródy (kalibrácia na K_2CrO_4 a $K_4[Fe(CN)_6]$), optimalizačných meraní (optimálny

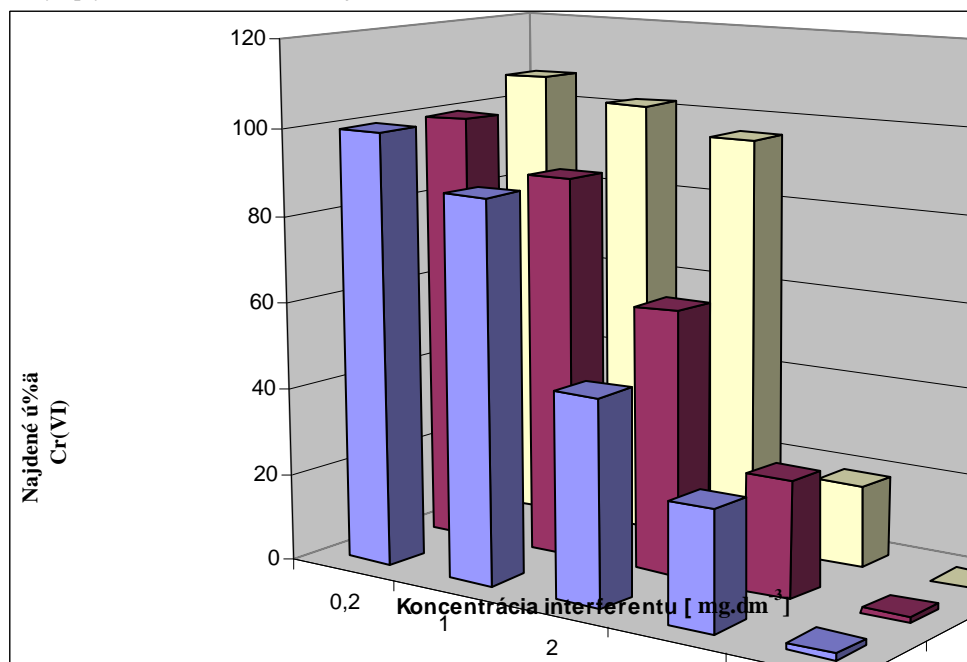
potenciál plnenia: 800 mV, redukčný prúd: $-50\mu\text{A}$, zloženie elektrolytu: $0,2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ HCl}$ s $0,001\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ Chelátónu III}$ a nájdení vhodného oxidačného postupu (oxidácia Cr(III) pomocou KMnO_4 , H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) sa pristúpilo k meraniu reálnych vzoriek životného prostredia. Analyzovali sa vzorky rôznych typov vôd (pitná, minerálna, odpadová voda). Niektoré matrice môžu spôsobiť zníženie výťažku analýzy, a tým vznik systematickej chyby:

- vzorky s vysokým obsahom tuhých častíc, ktoré môžu upchať póry poréznej elektródy
- vzorky s vysokým obsahom rozpustených plynov, napr. CO_2 , kde vznik bublín v pracovnej elektróde môže znížiť jej efektívny objem
- vzorky s vysokým obsahom anorganických iónov (Fe(III), Mn(II), ktoré spôsobujú prekrytie pikov), organických látok (humínové kyseliny, povrchovoaktívne látky – Triton X100, hyamín, dodecylsulfát, ktoré sa môžu sorbovať na povrch pracovnej elektródy, a tým znížiť jej účinnosť).

Uvedené rušivé vplyvy treba odstrániť vhodnou voľbou úpravy vzorky (filtráciou, povarením, použitím katexov a pod.).

VÝSLEDKY

Získané výsledky vplyvu koncentrácie interferujúcich látok na meraní koncentráciu chrómanu sú znázornené na obr.1.



Obr. 1. Interferencie humínových kyselín a anorganických iónov

Výsledky merania Cr(VI) a Cr(III) v reálnych vzorkách sú v tab.1, ktorá poskytuje koncentrácie chrómu stanovené bez a so štandardným prídavkom metódou vnútroelektrodovej coulometrickej titrácie a koncentráciu celkového chrómu bez a so štandardným prídavkom stanovenú metódou atómovej absorpčnej spektrometrie s elektrotermickou atomizáciou.

Tabuľka 1. Analýza reálnych vzoriek

Typ merania	Vzorka				
	Pitná voda	Minerálka ^a	Povrchová voda I ^b	Povrchová voda II ^c	Povrchová voda III ^d
Konc. Cr(VI) bez št. prídavku*	<2,58	<2,58	<2,58	<2,58	9,08±1,8
Konc. Cr(VI) so št. prídavkom*	49,64 ±1,9	48,49±2,1	48,11±2,6	51,04±2,4	58,62±2,8
Konc. Cr(III) bez št. prídavku*	<3,68	<3,68	<3,68	<3,68	9,28±2,2
Konc. Cr(III) so št. prídavkom*	49,82±2,0	51,54±2,2	48,02±2,5	48,64±2,8	59,7±1,7
Konc. celk. Cr bez št. prídavku**	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	17,84±3,6
Konc. celk. Cr so št. prídav.**	46,71±3,1	45,89±3,8	47,78±2,9	46,29±4,1	66,76±3,9

a Mítická tichá,

b z jazera Štrkovec,

c z rieky L' Arve pŕi Źeneve,

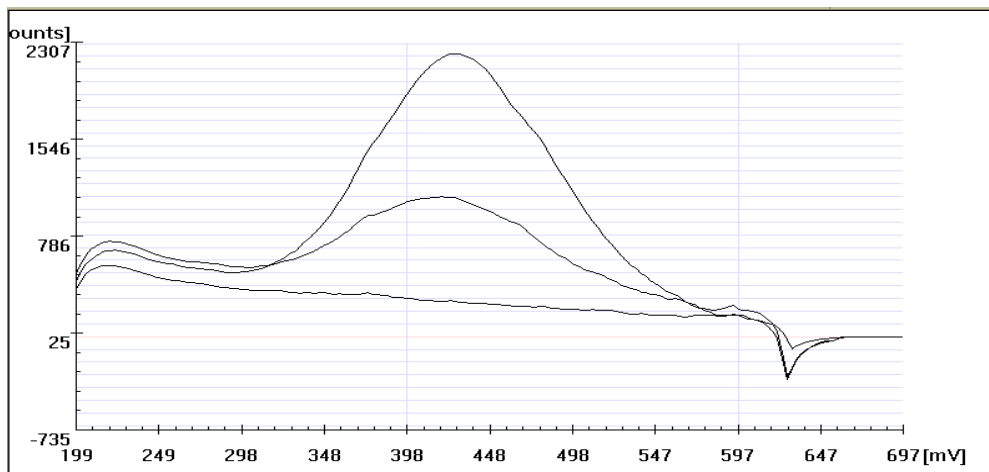
d kontaminovaná voda z rieky L' Arve

* merané metódou vnútroelektrodovej coulometrickej titrácie,

** merané metódou AAS s elektrotermickou atomizáciou,

štandardný prídavok $50\text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$, koncentrácie sú uvádzané v $\mu\text{g}/\text{dm}^3$

Chronopotenciometrický záznam stanovenia Cr (VI) v minerálnej vode je na obr.2



Obr. 2. Chronopotenciometrický záznam stanovenia Cr (VI) v minerálnej vode Mitická tichá
 Pík 1 - redukčný pík bez št. prídavku.
 Pík 2 - redukčný pík so št. prídavkom 50 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ Cr (VI).
 Pík 3 - redukčný pík so št. prídavkom 200 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ Cr (VI).

ZÁVER

Cieľom tejto práce bolo štúdium možností aplikácie prietokovej coulometrie ako coulometrickej titrácie. Metóda sa použila na stanovenie Cr(VI), celkového chrómu a teda aj Cr(III) vo vzorkách životného prostredia. Princíp stanovenia spočíval v elektrochemickej redukcii Cr(VI) na Cr(III). Prezentovaná metóda je pri optimálnych podmienkach aplikovateľná v koncentračnom rozsahu 10,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ až 400,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Medza detekcie metódy je 2,58 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Podarilo sa nám vyvinúť oxidačný postup, ktorý bol úspešne overený pri analýze modelových vzoriek. Problém pri stanovení Cr(VI) v prostredí s kyselinou dusičnou bude predmetom ďalšieho štúdia.

Vnútroelektrodová coulometrická titrácia je nová progresívna metóda, ktorej výhody sú v prístrojovej i manipulačnej jednoduchosti, v jej použiteľnosti v oblasti stopovej analýzy a v jej aplikovateľnosti pri špeciácii oxidačných stavov analytu. Skutočnosť, že je to absolútna metóda, zaraďuje prietokovú coulometriu medzi spoľahlivé a nezávislé metódy.

POĎAKOVANIE

„Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0797-11“.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] Levina E.N.: Obščaja toksikologija metallov. Medicina, Leningrad 1972
- [2] Wood J.M.: Science, 1977, 183: 1049
- [3] R. Kalvoda : Elektroanalytická chemie životního prostředí, SNTL Praha 1985

ADRESA AUTORA

Alena Manová, Ing., PhD., Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského č.9, SK-812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: >alena.manova@stuba.sk<

RECENZIA TEXTOV V ZBORNÍKU

Recenzované dvomi recenzentmi, členmi vedeckej rady konferencie. Za textovú a jazykovú úpravu príspevku zodpovedajú autori.

REVIEW TEXT IN THE CONFERENCE PROCEEDINGS

Contributions published in proceedings were reviewed by two members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.