

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

# Oznaczanie zawartości chromu w wodach potoku Kluczwody metodą woltamperometryczną

## *Determination of chromium concentration in Kluczwoda stream by voltammetry method*

Michał Bielecki, Aleksander Chyc, Monika Cieślak, Karolina Deptuch

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

---

**ABSTRAKT:** Celem pracy było oznaczenie zawartości chromu, z uwzględnieniem jego specjacji, w potoku Kluczwoda. Kryterium decydującym o wyborze oznaczonego pierwiastka jest jego silny wpływ na zdrowie człowieka. (Dodatkowo, w stosunkowo niedalekiej odległości od miejsca poborów próbek znajdują się zakłady przemysłowe, które mogłyby mieć wpływ na podwyższoną zawartość chromu w potoku). Ze względu na niskie stężenie oznaczonego pierwiastka zdecydowano się na dokonywanie pomiarów techniką woltamperometryczną.

**ABSTRACT:** The purpose of this work was to determine chromium content, taking into account its chemical speciation, in water samples from the Kluczwoda stream. The reason to choose content of this specific element was its big influence on men's health. (Moreover, there is industrial factories nearby, which could have impact on chromium content in the stream.) Regarding probable low chromium concentration in samples the voltammetry method was used.

---

**Słowa kluczowe:** specjacja, chrom, woltamperometria

### 1. Wstęp

Dokonywanie pomiarów stężenia śladowych ilości pierwiastków w wodach jest procesem potrzebnym a wręcz niezbędnym w dzisiejszych czasach. Ze względu na różne oddziaływanie pierwiastków na organizm człowieka konieczna jest ciągła kontrola jakości wód. Rozwój metod analitycznych pozwala na oznaczanie coraz to niższych stężeń pierwiastków. Jednym z takich pierwiastków jest chrom, który ma istotny wpływ na zdrowie człowieka.

Chrom jest przedstawicielem grupy chromowców, który w postaci litej jest twardym, srebrzystobiałym metalem. Cechuje go także dobra przewodność cieplna i elektryczna. Chrom ma małą odporność na działanie kwasu solnego i siarkowego, roztwarza się bowiem w nich już na zimno. Chrom ma możliwość tworzenia rozmaitych związków chemicznych, w których występuje na różnych stopniach utlenienia. Najwyższy stopień utlenienia na jakim spotkać można ten metal wynosi VI. Pierwiastek ten, jako przedstawiciel grupy chromowców o najniższej liczbie atomowej, oznacza się większą trwałością, gdy występuje na niższych stopniach utlenienia- najtrwalszy jest na III.

### 2. Chrom i jego właściwości

Chrom i tworzone przez niego związki w wodach pojawiają się sporadycznie. Ich występowanie w tych wodach możliwe jest w sytuacji, gdy mają one styczność ze ściekami, które zanieczyszczone są związkami chromu. W zależności od ilości w jakiej występuje oraz stopnia utlenienia pierwiastek ten może mieć zarówno korzystny jak i negatywny wpływ na organizm ludzki. Chrom trójwartościowy jest niezwykle potrzebny do prawidłowego funkcjonowania organizmu. Najważniejszą jego rolą jest wpływ na metabolizm glukozy. Jest elementem czynnika tolerancji glukozy, który nawiązuje kontakt z receptorami insulinowymi. Poprzez ten kontakt czyni je wrażliwymi na działalność insuliny. Oprócz udziału w gospodarce węglowodanów, chrom pełni też wiele innych istotnych funkcji. Wpływa

między innymi na obniżenie prawdopodobieństwa zawału serca oraz przeciwdziała występowania cukrzycy typu II. Ułatwia także rozkładanie tłuszczów, przez co zmniejsza zawartość złego cholesterolu, a zwiększa ilość dobrego. Bardzo istotną rolą chromu jest także przeciwdziałanie oznakom hipoglikemii. Chrom sześciowartościowy ma niestety negatywny wpływ na zdrowie człowieka. Najbardziej zagrożony jest układ oddechowy. Negatywne działanie przejawia się zapaleniem płuc i kumulacją makrofagów. W przypadku ludzi narażonych na długotrwałe wdychanie chromu (VI) stwierdzono częste krwotoki z nosów, uciążliwe jego podrażnienia, utratę śluzówki, stany zapalne oskrzeli oraz nieprawidłowe funkcjonowanie płuc. U ludzi szczególnie czułych na chrom obserwuje się także objawy porównywalne do astmatycznych. Chrom sześciowartościowy wpływa również niekorzystnie na układ pokarmowy człowieka. Jego negatywne działanie objawia się wymiotami, bólem brzucha, a skrajnych przypadkach nawet krwawieniem. Obecność chromu (VI) skutkuje także alergią, która objawia się astmą bądź podrażnieniem skóry. Działanie alergenne powodowane jest drogą doustną, poprzez wdychanie lub w wyniku kontaktu z uszkodzonym naskórkiem. Toksyczne działanie chromu (VI) może nawet prowadzić do chorób nowotworowych.

### 3. Woltamperometria

Jedną z metod pozwalających na oznaczenie zawartości pierwiastków występujących w śladowych ilościach jest woltamperometria. Woltamperometria jest jedną z metod elektroanalitycznych, w których mierzona jest zależność prądu płynącego przez układ od przyłożonego napięcia zewnętrznego. Powstały prąd jest konsekwencją redukcji lub utlenienia oznaczanej substancji, zwanej depolaryzatorem, które ma miejsce na elektrodzie pracującej. Wynik pomiaru przedstawiany jest w postaci woltamogramu. Jest to wykres, na którym przedstawiona jest zależność prądu od zmieniającego się w czasie potencjału. Uzyskane wykresy mogą być przedstawione w postaci różnych krzywych. Charakter krzywej zależy od wykorzystywanej techniki woltamperometrycznej. Pomiaru woltamperometryczne prowadzone są w naczyniu woltamperometrycznym. W naczyniu tym oprócz próbki badanej, znajduje się także roztwór elektrolitu podstawowego. W metodach woltamperometrycznych, przed przystąpieniem do pomiarów, konieczne jest odtlenienie roztworu.

### 4. Część eksperymentalna

#### 4.1. Odczynniki

- o perhydrol (Cz.d.a - POCH)
- o 0,01M DTPA
- o 3M KNO<sub>3</sub>
- o 2M bufor octanowy CH<sub>3</sub>COOH/NH<sub>3</sub>, pH 6,3
- o wzorzec o stężeniu  $5 \cdot 10^{-5}$  M

#### 4.2. Aparatura

- o Analizator elektrochemiczny EA9 model M161 oraz statyw elektrodowy M164,
- o mineralizator UV z lampą o mocy 400V (lampa rtęciowa),
- o naczynko woltamperometryczne o pojemności 5ml,
- o pipeta automatyczna,
- o chlorosrebrowa elektroda odniesienia z podwójnym płaszczem,
- o błonkowa elektroda rtęciowa.

#### 4.3 Optymalizacja parametrów doświadczalnych

Na podstawie danych literaturowych dobrano parametry przy których przeprowadzone zostały pomiary[1]. Pomiary prowadzono z wykorzystaniem techniki impulsowej woltamperometrii różnicowej – metodą katalityczno-adsorpcyjnej woltamperometrii różnicowej. Pomiary woltamperometryczne prowadzono w układzie trójelektrodowym. Jako elektrodę odniesienia wykorzystano chlorosrebrową elektrodę z podwójnym płaszczem.

#### 4.4 Parametry

- o pH – 6
- o amplituda impulsu - 50mV
- o schodek – 2
- o czułość – 100nA
- o czas odtleniania – 6min
- o czas zatężania – 20s
- o zakres polaryzacji - -950 - -1320 mV

#### 4.5 Przygotowanie próbek

Próbki pobierano za pomocą czystych plastikowych kubeczków z szczelnie zakręcaną pokrywką. Miejsca poboru próbek były wytypowane w celu zapewnienia maksymalnej ilości informacji. Próbkę numer 1 pobrano w górze rzeki z miejsca o współrzędnych 50°09'46.6"N, 19°49'10.2"E. Próbkę numer 3 pobrano z miejsca, w którym potok przepływał w niedalekiej odległości od gospodarstwa domowego o współrzędnych 50°09'39.5"N, 19°49'43.4"E. Z kolei próbkę numer 7 pobrano u dołu biegu rzeki z miejsca o współrzędnych 50°09'29.6"N, 19°49'41.0"E. Próbki do momentu przeprowadzenia badań woltamperometrycznych przechowywano w lodówce.

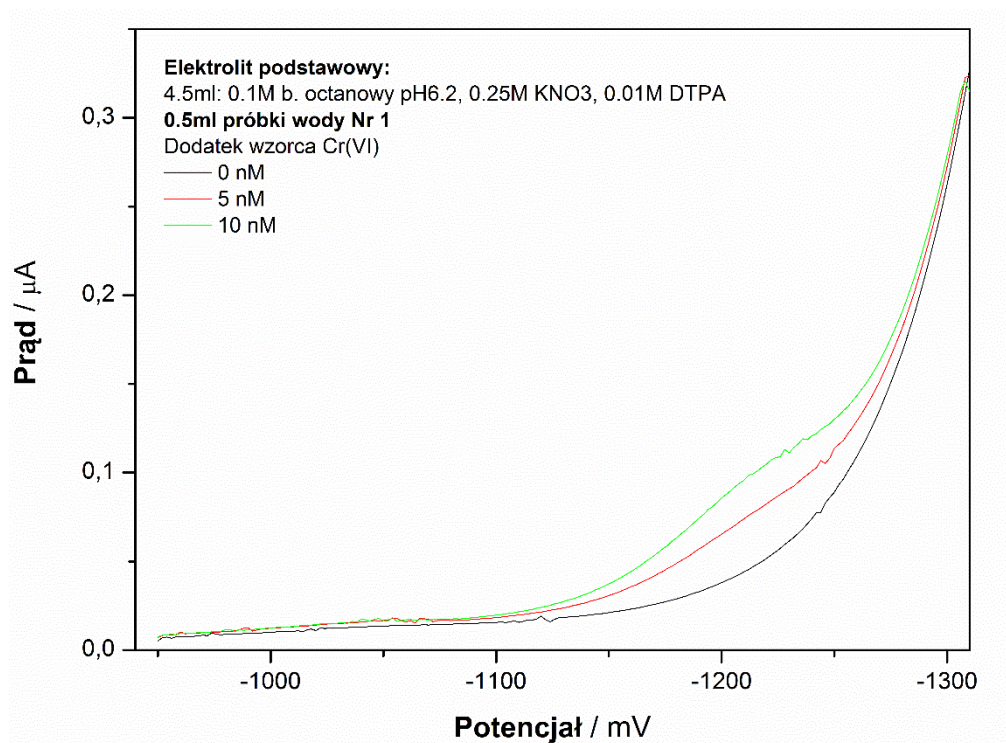
#### 4.6 Przygotowanie wzorca

Do ependorfa wiano po 900  $\mu$ l wody destylowanej i 100  $\mu$ l wzorca o stężeniu  $5 \cdot 10^{-5}$  M. Tak przygotowany wzorzec poddano pomiarowi przy zastosowania czasu zatężania odpowiednia 20 i 60 sekund. Nie zaobserwowano zmian. Następnie zastosowano wzorzec  $5 \cdot 10^{-9}$  M przy czasie zatężania 20 i 60 sekund. Dla czasu zatężania 20 sekund otrzymaliśmy niewielką zmianę kształtu przebiegu krzywej w miejscu, w którym powinien występować sygnał dla chromu (VI). Przy czasie 60 sekund utracono otrzymaną wcześniej zmianą przebiegu krzywej. Pomiary na próbkach prowadzono przy czasie zatężania 20 sekund.

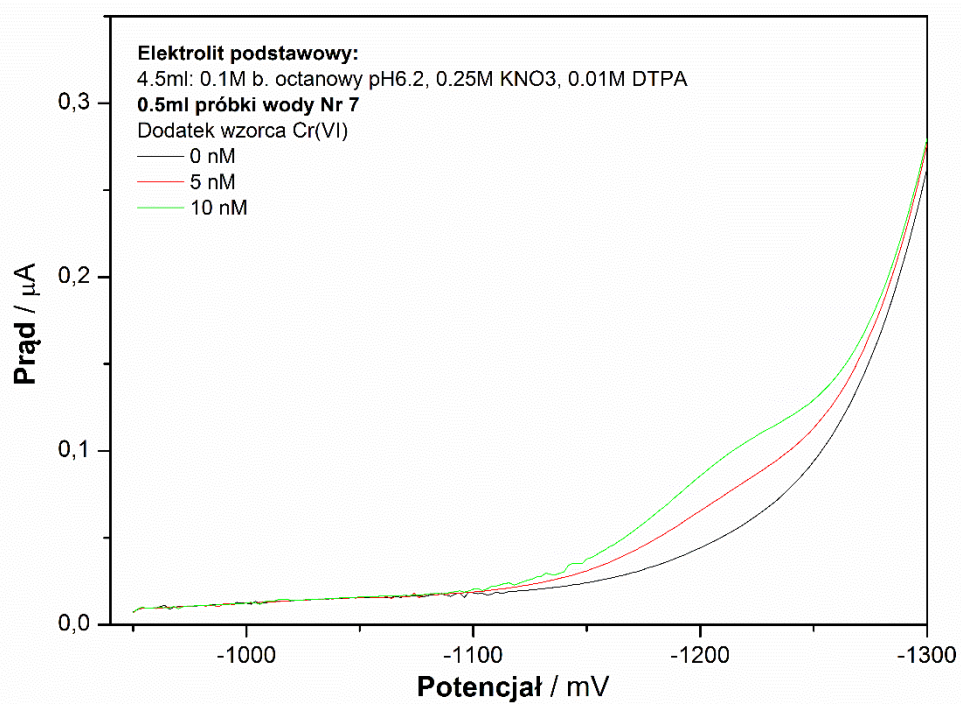
#### 4.7 Opis badania

- o Przygotowanie buforu:
  - 2 M bufor o pH 6,3 rozcieńczono 20-sto krotnie i pobrano 0,25 ml. Następnie do naczynka wiano 0,25 ml buforu.
- o Przygotowanie  $\text{KNO}_3$ 
  - 3M  $\text{KNO}_3$  rozcieńczono 10-cio krotnie i pobrano 0,5ml. Następnie dodano 0,25 ml 0,01M DTPA.

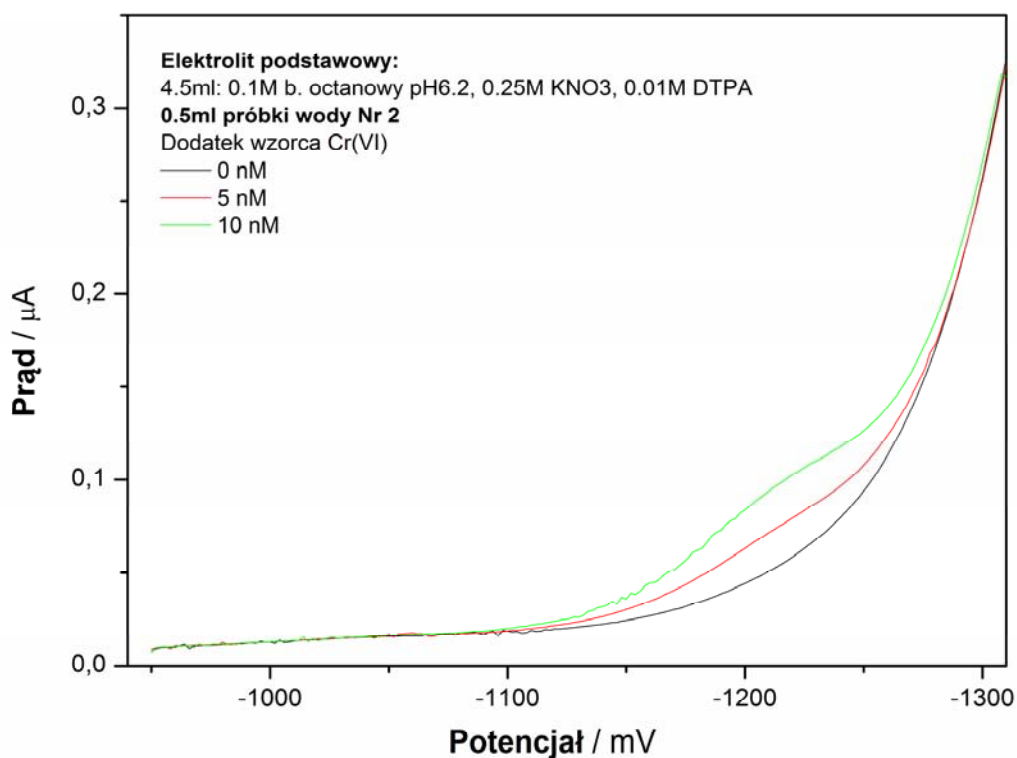
Do tak przygotowanego roztworu naczynka dodano 0,5 ml próbki nr 1 i wykonano dwukrotnie pomiar. Analogiczny pomiar przeprowadzono dla próbki nr 3 i 7. Przeprowadzona analiza nie wykazała obecności chromu w pobranych próbkach. W związku z tym przeprowadzono proces mineralizacji pobranych próbek.



Rys.1 Wykres zależności prądu od potencjału dla próbki 1.

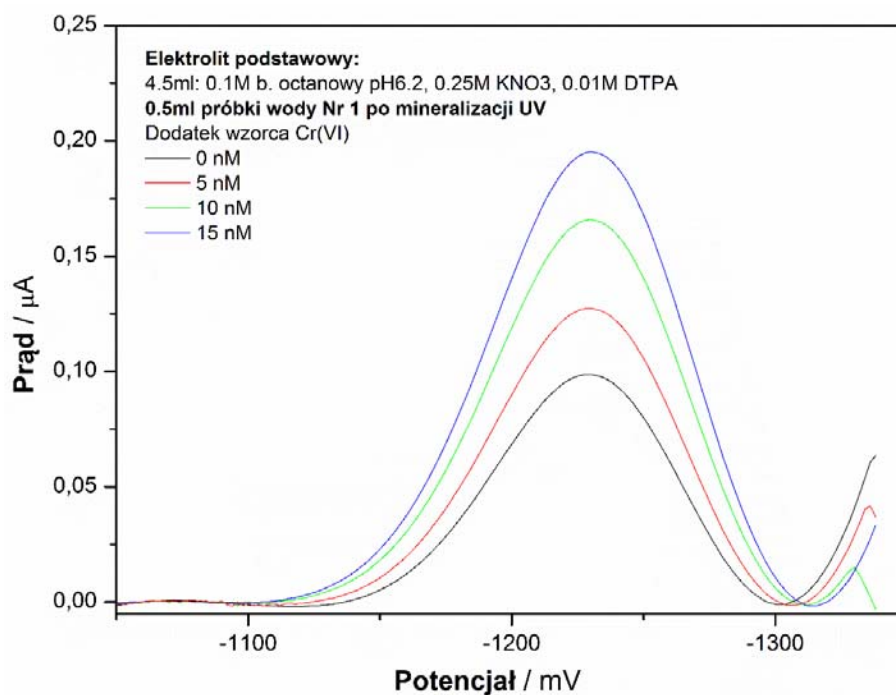


Rys.2 Wykres zależności prądu od potencjału dla próbki 7.

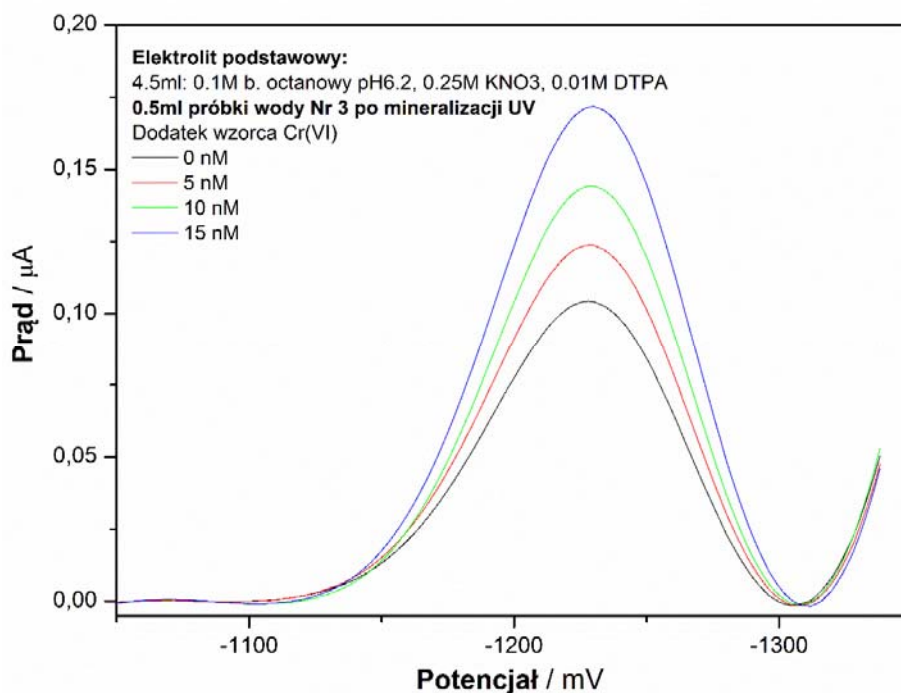


Rys.3 Wykres zależności prądu od potencjału dla próbki 3.

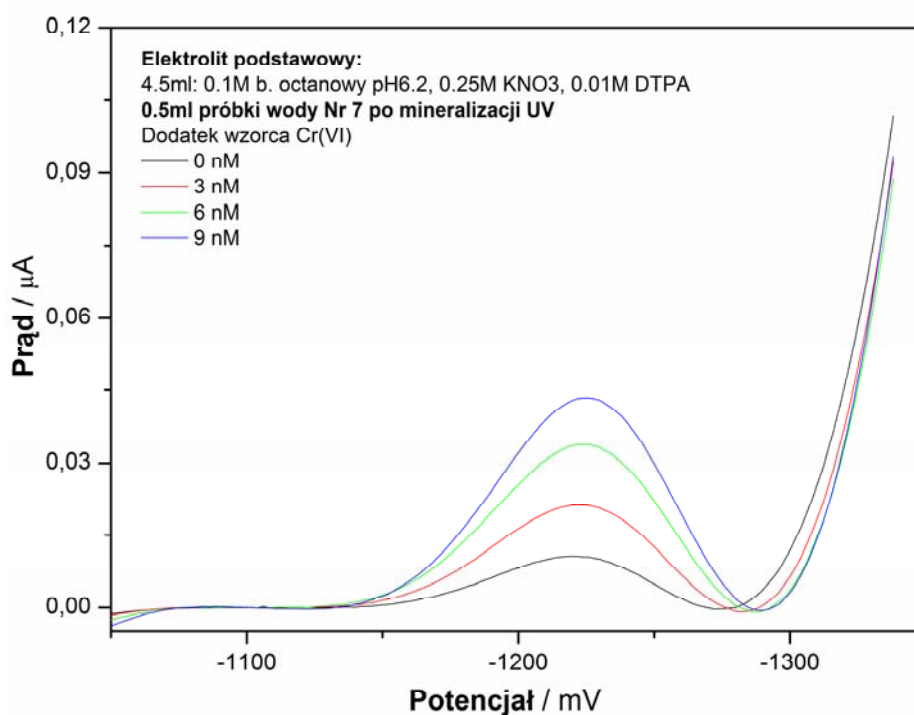
- o Przygotowanie próbek do mineralizacji
  - Do 5 ml badanej próbki dodano 10 μl perhydrolu i umieszczono w próbkówkach kwarcowych w mineralizatorze na okres 1h. Mineralizację prowadzono w temperaturze 90°C.



Rys.4 Wykres zależności prądu od potencjału dla próbki 1. po mineralizacji.



Rys.5 Wykres zależności prądu od potencjału dla próbki 3. po mineralizacji.



Rys.6 Wykres zależności prądu od potencjału dla próbki 7. po mineralizacji.

#### 4.8 Pomiar po mineralizacji

Dla każdej próbki przeprowadzono 3 krotne pomiary według wcześniej przeprowadzonego schematu i tych samych parametrów, a następnie uśredniono wyniki.

## 5. Wyniki i dyskusja

Metoda dodatku wzorca zostało oznaczone stężenie chromu po mineralizacji:

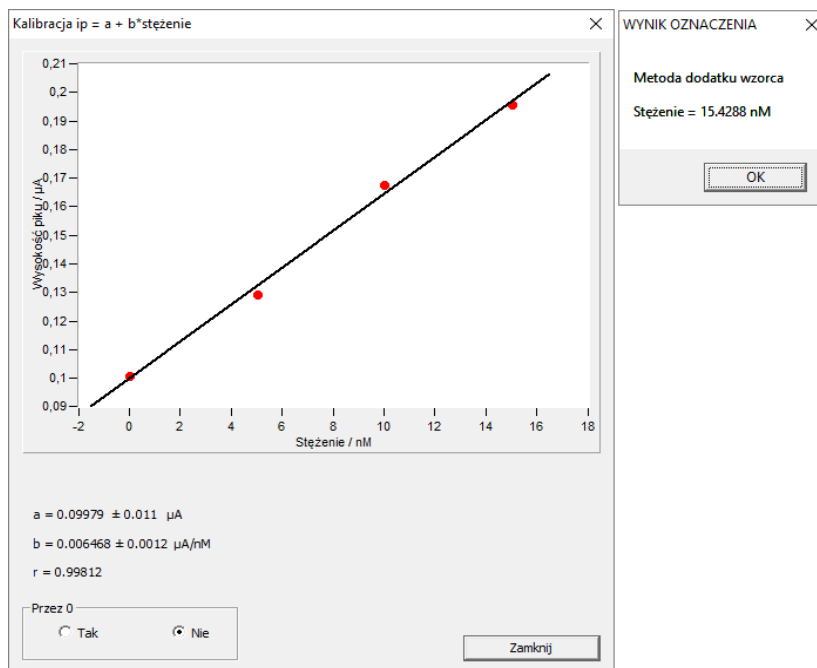
- o Parametry krzywej kalibracji dla próbki 1.

$$Y=a+bx \quad (1)$$

$$A=99,8\pm 11nA \quad (2)$$

$$B=6,5\pm 1,2nA/nmol \quad (3)$$

$$R=0,998 \quad (4)$$



Rys.7 Krzywa kalibracji dla próbki 1.

Na podstawie krzywej wyznaczono stężenie chromu w próbce 1., które wynosiło 15,4 nM.

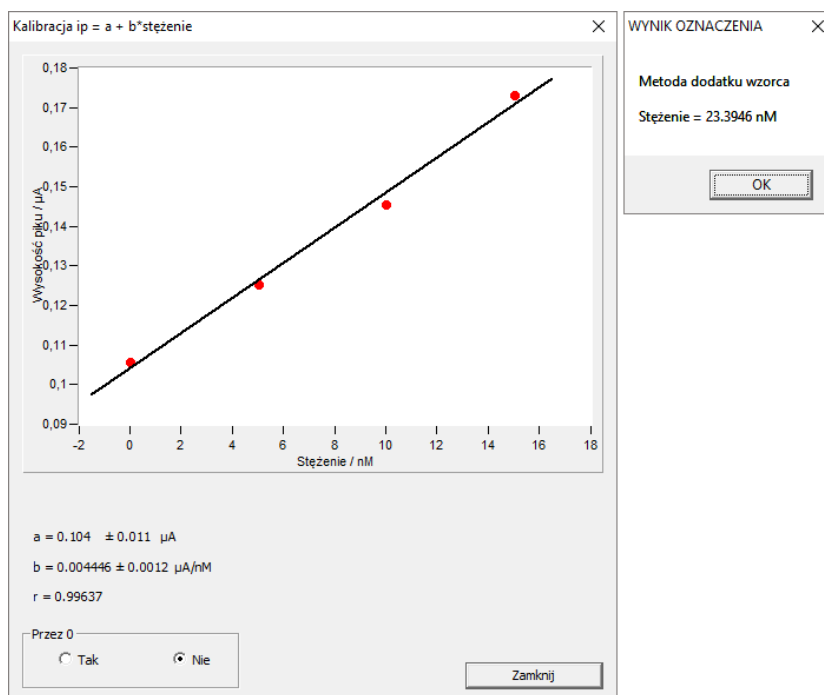
- o parametry krzywej kalibracyjnej dla próbki 3.

$$Y=a+bx \quad (5)$$

$$A=104,1\pm 10nA \quad (6)$$

$$B=4,4\pm 1,1nA/nmol \quad (7)$$

$$R=0,9967 \quad (8)$$



Rys.8 Krzywa kalibracji próbki 3.

Na podstawie krzywej wyznaczono stężenie chromu w próbce 3, które wynosiło 23,4 nM.

- o parametry krzywej kalibracyjnej dla próbki 7.

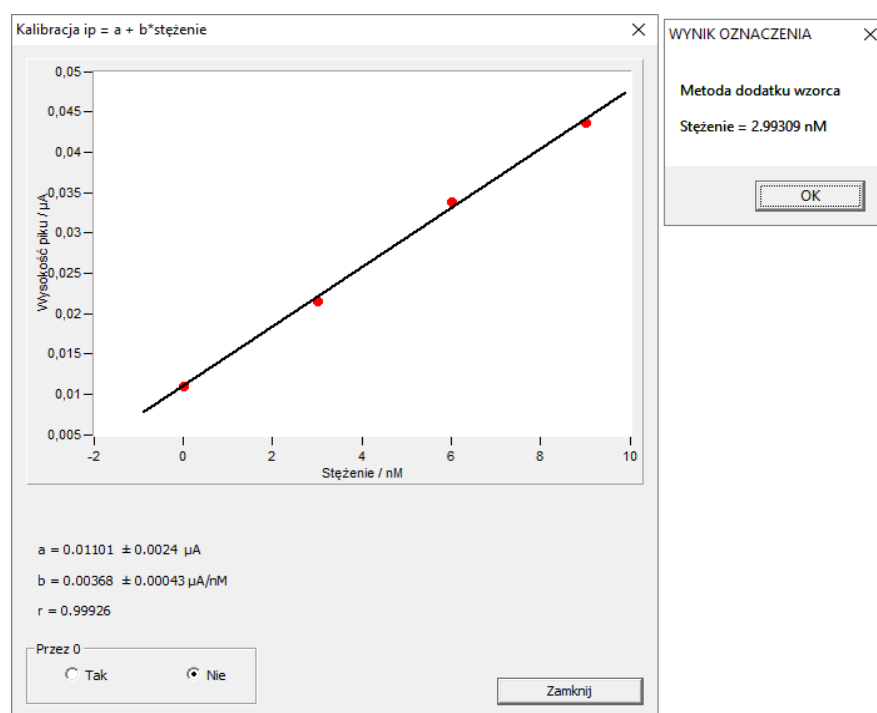
$$Y=a+bx \tag{9}$$

$$A=11,3+-3,7nA \tag{10}$$

$$B=3,7+-0,66 nA/nmol \tag{11}$$

$$R=0,9982 \tag{12}$$





Rys.9 Krzywa kalibracji próbki 7.

Na podstawie krzywej wyznaczono stężenie chromu w próbce 7, które wynosiło 3,0 nM.

**Tabela.1** Wyniki uzyskane dla trzech próbek zawierającego śladowe ilości Cr z zastosowaniem woltamperometrii.

Próbka	Stężenie [nmol]
1	15.4
2	23.6
3	3.1

Analizując wyniki dla poszczególnych próbek można stwierdzić, że na początku biegu potoku stężenie chromu jest najniższe. Z kolei w próbkach z dolnych części potoku stężenie chromu jest znacząco wyższe niż w górnej jego części. Zaobserwować można, że w okolicach gospodarstwa domowego (próbka 2), stężenie chromu jest najwyższe, co może być spowodowane wpływem działalności człowieka. Oddalając się od gospodarstwa stężenie chromu zmniejsza się, co prawdopodobnie może być spowodowane absorpcją chromu na matrycy organicznej. Należy zaobserwować, że oznaczone zostało całkowite stężenie chromu, ponieważ przeprowadzona mineralizacja uniemożliwiła dokonania badania specjacji chromu.

## Literatura

- [1] J. Banaśkiewicz, Katalityczno-adsorpcyjna metoda woltamperometrycznego oznaczania chromu(VI) z zastosowaniem elektrochemicznych czujników cienkowarstwowych, Kraków, 2006, s. 41-51.
- [2] Karolina Deptuch, Praca Inżynierska "Woltamperometryczne oznaczanie wód podziemnych", 2016