

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

Oznaczanie form specjacyjnych chromu w próbkach wód głębinowych metodą katalityczno-adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej

Determination of chromium speciation forms in deep-water samples using catalytic-adsorptive stripping voltammetry

Magda Ciężkowska, Aneta Rudy

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

ABSTRAKT: W pracy opisano metodę oraz wyniki oznaczenia dwóch form specjacyjnych chromu w wodach, pochodzących z sześciu artezyjskich studni głębinowych, znajdujących się na terenie miasta Krakowa. Powodem celowości oznaczenia chromu w wodach głębinowych, przeznaczonych do spożycia są silnie zróżnicowane właściwości jonów chromu(III) i chromu(VI) szczególnie jeżeli chodzi o ich wpływ na organizm ludzki. Chrom(III) jest zaliczany do mikroelementów niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania i rozwoju organizmu. Chrom(VI) ma negatywny wpływ, gdyż przypisuje się mu działanie mutagenne, a nawet kancerogenne. Jako metodę specjacyjnego oznaczania obu form jonów chromu wybrano katalityczno-adsorpcyjną woltamperometrię strippingową (CAAdSV) połączoną z rejestracją katodowych woltamogramów techniką impulsowej woltamperometrii różnicowej (DPV). Spośród wielu znanych metod instrumentalnych metoda DP CAAdSV cechuje się największą precyzją, dokładnością i czułością pomiaru. Co szczególnie ważne próbki wody przeznaczone do analizy woltamperometrycznej nie wymagają wstępnego przygotowania, w efekcie metoda spełnia rygorystyczne wymagania zielonej chemii analitycznej (ang. Green Analytical Chemistry).

ABSTRACT: The publication describes the method and results of determination of chromium speciation forms in deep-water samples. The samples came from six deep wells located in the city of Cracow. The reason for the determination of chromium in water is the different properties of Cr(III) and Cr(VI) ions, especially their effect on the human body. Chromium (III) is essential for the proper functioning and development of the organism. Chromium (VI) has a negative effect because it acts mutagenically and even carcinogenically. The catalytic adsorptive stripping voltammetry (CAAdSV) has been chosen as the method of chromium quantitative determination. Differential pulse voltammetry (DPV) technique was used to record cathodic voltammograms. Among the many instrumental methods, the DP CAAdSV is characterized by the highest precision, accuracy, and sensitivity of measurements. It is important that the water samples intended for this analysis do not require any preliminary preparation, so the method meets the requirements of Green Analytical Chemistry.

Słowa kluczowe: chrom, wody głębinowe, analiza specjacyjna, woltamperometria, metody katalityczno-adsorpcyjne

1. Wstęp

1.1. Chrom - charakterystyka i wpływ na organizm ludzki

Zarówno w wodach powierzchniowych jak i głębinowych możemy wykrywać obecność jonów metali ciężkich m.in chromu. W środowisku naturalnym chrom jest obecny na kilku stopniach utlenienia od 1 do 6. Generalnie chrom występuje w przyrodzie w bardzo małych ilościach, a jego największe zasoby są skumulowane w ultrazasadowych skałach magmowych. Przy wzrastającej kwasowości skał, zawartość chromu spada w dużym stopniu. Do wód chrom przedostaje się głównie ze źródeł antropogenicznych jak spalanie węgla, kontakt wód ze ściekami oraz odpadami przemysłowymi zawierającymi duże ilości rozpuszczonych soli chromu(III) i chromu(VI).

W roztworach wodnych najtrwalsze są formy chromu(III) oraz chromu (VI), natomiast bardzo niską trwałością cechują się związki chromu na I, IV i V stopniu utlenienia. W wodach gruntowych odznaczających się dobrym stanem chemicznym (klasy jakości I-III) dopuszczalna zawartość chromu wynosi 50 µg/L [5], jeżeli jego zawartość jest większa, a woda ma być przeznaczona do celów spożywczych lub gospodarczych konieczne jest jej uzdatnienie.

Chrom i jego związki znajdują szerokie zastosowanie w budownictwie między innymi jako składnik preparatów grzybobójczy oraz zapraw, w przemyśle garbarskim, galwanizacyjnym, farbiarskim, tekstylnym, a także przy produkcji klejów, ceramiki oraz szkła. Stopy chromu są szeroko stosowane do produkcji maszyn, narzędzi oraz materiałów konstrukcyjnych ze względu na ich wytrzymałość oraz kwasoodporność.

Wpływ chromu na zdrowie człowieka silnie zależy od jego stopnia utlenienia. Jony chromu(III) mają pozytywny wpływ na organizmy żywe, ponadto ich obecność jest konieczna do prawidłowego funkcjonowania organizmu. Działają pobudzająco na trzustkę, dzięki czemu produkowana jest insulina. Wspomagają także przemianę materii oraz metabolizm lipidów i cholesterolu. Natomiast jony chromu na +6 stopniu utlenienia są szkodliwe, wykazują działanie mutagenne oraz kancerogenne, są przyczyną alergii oraz różnych chorób skóry. Ich silne właściwości utleniające wpływają negatywnie na smak, słuch, układ nerwowy, krążenia oraz drogi oddechowe [3].

1.2. Specjacja chromu

Powszechnie znanych jest wiele metod analitycznych, klasycznych i instrumentalnych służących do oznaczania chromu. Jednakże tylko nieliczne mogą być wykorzystane do oznaczania jego różnych form specjacyjnych. Biorąc pod uwagę fakt, że analiza specjacyjna chromu w wodach wymaga bardzo wysokiej czułości, skrajnie niskiego poziomu detekcji, a także bardzo wysokiej selektywności, zastosowanie w rutynowej, rzetelnej analizie Cr(III) i Cr(VI) znalazła jedynie woltamperometria strippingowa (SV). Metoda ta pozwala na oznaczenie jonów wielu metali na poziomie nieosiągalnym dla innych metod instrumentalnych tj. Nawet 10^{-12} mol/L. Woltamperometria to ogólnie technika elektrochemiczna, oparta na rejestracji składowej faradajowskiej prądu reakcji elektrodowej, która ma miejsce na zdepolaryzowanej elektrodzie pracującej. Odpowiednio dobrane warunki pomiaru powodują, że mierzony prąd odzwierciedla przebieg procesu redoks depolaryzatora, a jego natężenie zależy od stężenia depolaryzatora, natomiast maksimum pików w odniesieniu do osi X, dostarcza informacji pod względem jakościowym.

Pomiary prowadzone są w naczyniu woltamperometrycznym, w którym umiejscowione są trzy elektrody: pracująca, odniesienia i pomocnicza. Depolaryzator zawsze znajduje się w roztworze elektrolitu podstawowego, który zapewnia odpowiednie przewodnictwo elektrolityczne, pH i tzw. polaryzację stężeniową. Jako elektrolit podstawowy używane są roztwory dobrze rozpuszczalnych soli (np. KCl, KNO₃), kwasów (np. HCl, HNO₃), zasad (np. NaOH, NH₄OH) oraz różne bufony. Przed rozpoczęciem pomiarów w zakresie katodowej polaryzacji elektrody pracującej tj. ujemnych potencjałów, konieczne jest staranne odtlenienie roztworu elektrolitu. Tlen posiada wysoką aktywność elektrochemiczną, redukuje się dwustopniowo, dając dwie fale tlenowe, które maskują wszystkie inne sygnały pomiarowe.

W woltamperometrii przedmiotem interpretacji są wykresy funkcji $i=f(E)$ tzw. woltamogramy, które mogą przyjmować zarówno kształt fali jak i pików, zależnie od stosowanej techniki pomiaru, mówiąc dokładniej od przebiegu napięcia polaryzującego elektrodę. W ujęciu klasycznym z woltamogramu odczytywane są takie parametry jak prąd pikowy, prąd graniczny, potencjał pikowy, potencjał półfali, szerokość połówkowa pików, będące podstawą analizy jakościowej i ilościowej oznaczanych depolaryzatorów.

Rozróżnia się co najmniej kilkanaście technik woltamperometrycznych, które charakteryzuje się rodzajem napięcia polaryzującego, sposobem eliminacji składowej pojemnościowej prądu, a także rodzajem użytej elektrody pracującej. W pracy wykorzystano metodę katalityczno-adsorpcyjnej

woltamperometrii strippingowej (CA_dSV) połączoną z rejestracją katodowych woltamogramów techniką impulsowej woltamperometrii różnicowej (DPV). Zastosowaną technikę pomiarową powszechnie określa się jako DP CA_dSV. Technika DP wyróżnia się tym, że impulsy napięcia o stałej amplitudzie są nakładane na schodkowo narastające napięcie w zakresie polaryzacji elektrody. Próbkowanie prądu następuje przed i na impulsie, natomiast rejestrowana krzywa odzwierciedla ich różnicę. Technikę tę charakteryzuje najwyższa czułość [1, 3].

2. Część eksperymentalna

2.1. Aparatura

Badania przeprowadzono przy użyciu Analizatora Elektrochemicznego typ M161E oraz statywu elektrodowego M164D/M164D(FC).

Pomiary zrealizowano wykorzystując oryginalny program EALab 2.1 obsługujący analizator elektrochemiczny M161, natomiast interpretacji woltamogramów dokonano w najnowszym środowisku programu EAQt.

Zastosowano układ trójelektrodowy w którym elektrodę odniesienia stanowiła chlorosrebrowa elektroda Ag/AgCl/3 M KCl. Rolę elektrody pracującej pełniła wisząca kropłowa elektroda rtęciowa o kontrolowanym wzroście powierzchni typu CGMDE, elektrodę pomocniczą stanowił drut platynowy.

Pomiary pH wykonano używając pH-metru laboratoryjnego CX-721 (ELMETRON, Polska). Mineralizację przeprowadzono w kwarcowych próbkach za pomocą mineralizatora UV z lampą 150 V (MINERAL, Polska).

Wszystkie szklane naczynia laboratoryjne zostały wcześniej wygotowane w stężonym kwasie azotowym i przed użyciem przepłukane wodą bidestylowaną. Eksperyment realizowano w temperaturze pokojowej.

2.2. Odczynniki

Bufor octanowy (1M, pH 6.2) został przygotowany przez zmieszanie odpowiednich ilości 96% roztworu kwasu octowego i 25% roztworu amoniaku (Suprapur®, Merck, Niemcy). Roztwór DTPA o stężeniu 0.1 M przygotowano mieszając odczynnik w formie proszku (Merck, Niemcy) z 25% NH₃, tak aby pH roztworu było równe 6.2. Wykorzystując wodę bidestylowaną oraz KNO₃ (czystość 99,995 %, Suprapur®, Merck, Niemcy) sporządzono 1M roztwór tej soli. Roztwory standardowe Cr(VI) i Cr(III) (Merck, Niemcy) o konkretnym stężeniu, przygotowano poprzez zmieszanie odpowiedniej ilości roztworu wzorcowego chromu i wody destylowanej, zakwaszonej stężonym kwasem azotowym (Suprapur®, Merck, Niemcy) w ilości 1μl kwasu na 10 ml roztworu w przypadku wzorca chromu(III), a w przypadku wzorca chromu(VI) zalkalizowanej takim samym dodatkiem 20% roztworu NaOH (Suprapur®, Merck, Niemcy) [2, 3].

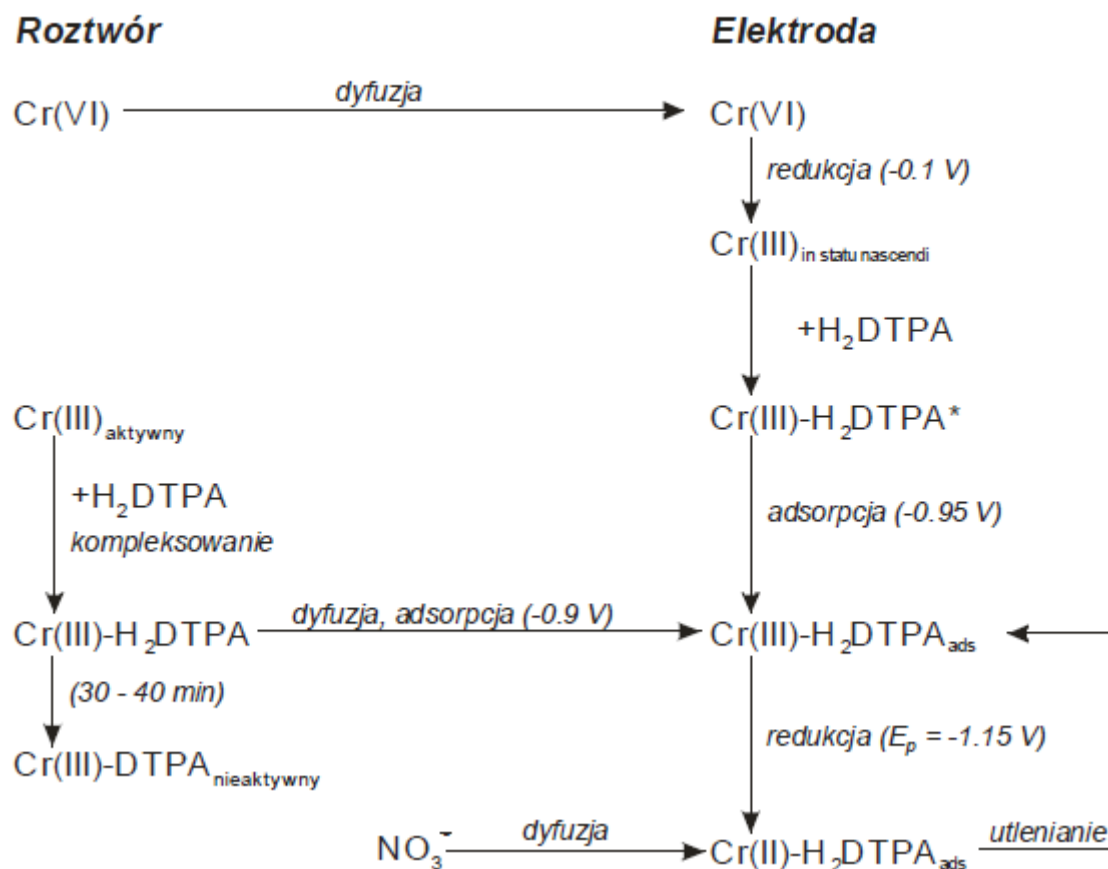
2.3. Miejsca poboru próbek

Próbki przeznaczone do badania pochodziły z sześciu głębinowych studni artezyjskich znajdujących się na terenie m. Krakowa. Pięć z nich: Zdrój Królewski, Zdrój Lajkonik, Zdrój Nadzieja, Zdrój Jagielloński oraz Zdrój Dobrego Pasterza, pobierają wodę z jurajskiego piętra wodonośnego. Natomiast Zdrój Solidarności ujmuje mioceński poziom wodonośny.

2.4. Procedura pomiaru

Metoda katalityczno-adsorpcyjnej woltamperometrii różnicowej – DP CA_dSV jest oparta na reakcji redukcji jonów Cr(VI) do Cr(III) *in statu nascendi*, które z kolei tworzą kompleks z kwasem

dietylenotriaminopięciooctowym (DTPA). Następnie powstały kompleks adsorbuje się na powierzchni rtęciowej elektrody pracującej, przez co możliwe staje się jego zateżnienie przy zadanym stałym potencjale [3]. Po procesie zateżnienia/akumulacji następuje etap redukcji skompleksowanych jonów Cr(III) do Cr(II), które w procesie katalitycznym ulegają ponownemu utlenieniu do Cr(III). Ten etap pomiaru jest rejestrowany w formie katodowej krzywej woltamperometrycznej. Zastosowanie niniejszej procedury umożliwia bezpośredni pomiar stężenia jonów chromu(VI) w analizowanej próbce wody, bez jej wstępnego przygotowania. Schemat zastosowanej metody oznaczenia jonów Cr(VI) ilustruje **Schemat 1**.



Schemat 1. Procedura oznaczania jonów chromu (VI) wg metody DP CAdSV [3].

W celu przeprowadzenia pomiarów w naczynku woltamperometrycznym przygotowano roztwór elektrolitu podstawowego, przez zmieszanie odpowiedniej ilości 0.1 M buforu octanowego (pH 6.2), 0.25 M azotanu potasu oraz 0.01 mol/L DTPA, a także wody w takiej ilości, aby całkowita objętość roztworu wraz z próbką była równa 5 mL. Każdorazowo dodawana objętość próbki wody wynosiła 2 mL. Jednak przed przystąpieniem do badań próbki wód wyciągnięto z zamrażarki i odczekano aż osiągną temperaturę pokojową.

Analizowany roztwór przed pomiarem zawsze poddawany był procesowi odtleniania przez co najmniej 5 minut. Do odtleniania wykorzystano argon o wysokiej klasie czystości 5N (99,999%).

Pomiary wykonywano techniką impulsowej woltamperometrii różnicowej (DPV). Krzywe woltamperometryczne rejestrowano w następującym zakresie potencjałów polaryzacji elektrody: $E_p = -0.95$ V; $E_k = -1.4$ V. Zateżnienie przeprowadzono stosując potencjał $E_{zat} = -0.95$ V i czas zateżnienia $t_{zat} = 20$ s.

Pozostałe parametry rejestracji krzywych DPV były następujące: $E_s = 2$ mV, $\Delta E = 50$ mV; $t_p = t_w = 20$ ms. Po każdym dodatku wzorca roztwór był odtleniany przez ok. 1 minutę [2, 3].

2.5. Mineralizacja

W trakcie mineralizacji prowadzonej za pomocą promieniowania UV, przez ok. 30 minut, jony chrom(III) oraz labilne kompleksy zostają przeprowadzone w elektroaktywne formy jonowe chrom(VI). Warunkiem jest, aby pH mineralizowanych próbek wody mieściło się w zakresie 7.2 do 8. W trakcie mineralizacji UV rozkładane są również śladowe ilości materii organicznej zawartej w wodach artezyjskich. Przebieg tych procesów umożliwił oznaczenie całkowitej zawartości chromu (sumy Cr(III) i Cr(VI)) w pobranych próbkach wód.

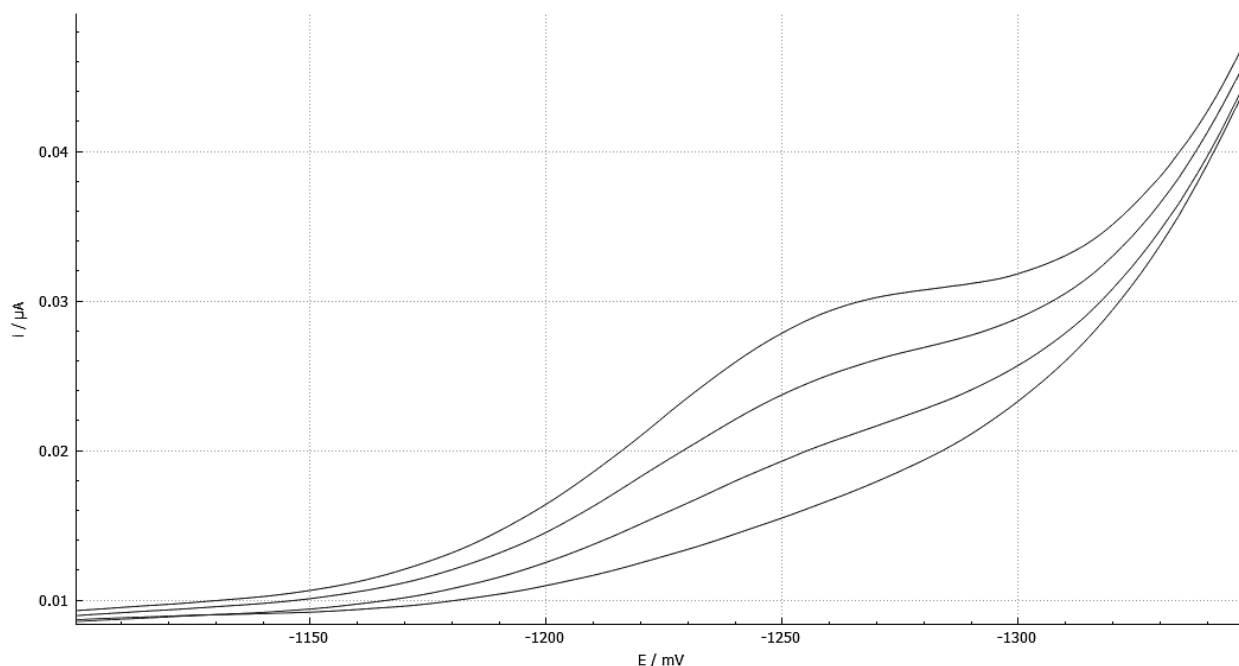
Dysponując wynikami oznaczenia jonów Cr(VI), a później całkowitej zawartości labilnych form chromu (sumy Cr(III) i Cr(VI)), możliwe było oznaczenie stężenia chromu(III).

3. Wyniki i dyskusja

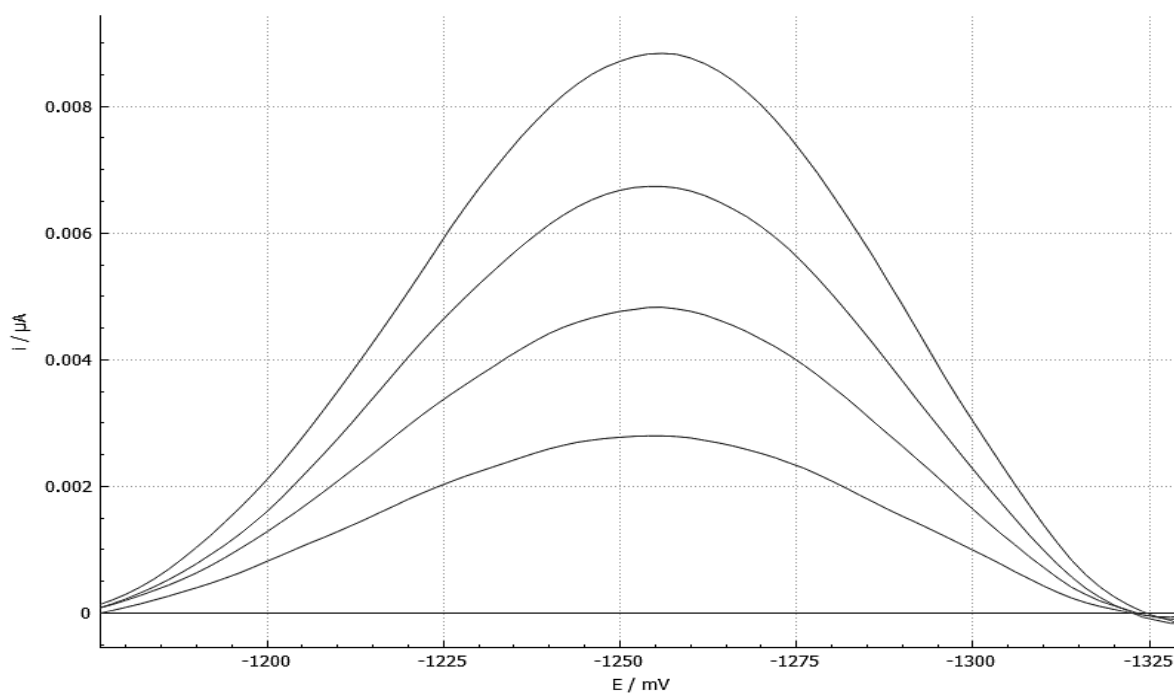
W wyniku przeprowadzonych wielu czasochłonnych eksperymentów wyznaczono stężenie chromu(VI) oraz całkowitej zawartości chromu jako sumy stężenia jonów Cr(III) i Cr(VI) we wszystkich próbkach wód pobranych ze studni artezyjskich na terenie m. Krakowa. Rejestrowane woltamogramy redukcji kompleksu Cr(III)-DTPA cechują się silnie narastającym tłem, pochodzącym od reakcji redukcji jonów NO_3^- , dlatego konieczna była korekta linii bazowej, którą generowano indywidualnie dla każdego woltamogramu wg wielomianu III stopnia. W przypadku woltamogramów, na których pojawiły się przypadkowe zakłócenia typu szpilki, skorzystano z algorytmu eliminacji błędów grubych dostępnego w programie EAQt. Dla każdej próbki i każdego dodatku wzorca jonów chromu(VI) rejestrowano po trzy woltamogramy, które następnie uśredniano. Dysponując odpowiednimi zestawami krzywych woltamperometrycznych DP dokonano kalibracji wg metody 3-krotnego dodatku wzorca.

Na **Rysunkach 1 i 2** zaprezentowano przykładowy zestaw uśrednionych krzywych woltamperometrycznych DP, które zarejestrowano dla próbki wody pobranej ze studni artezyjskiej „Zród Lajkonik”, przed i po korekcie linii bazowej. Na **Rysunku 3** przedstawiono kalibrację, której dokonano w oparciu o woltamogramy z **Rysunku 2**.

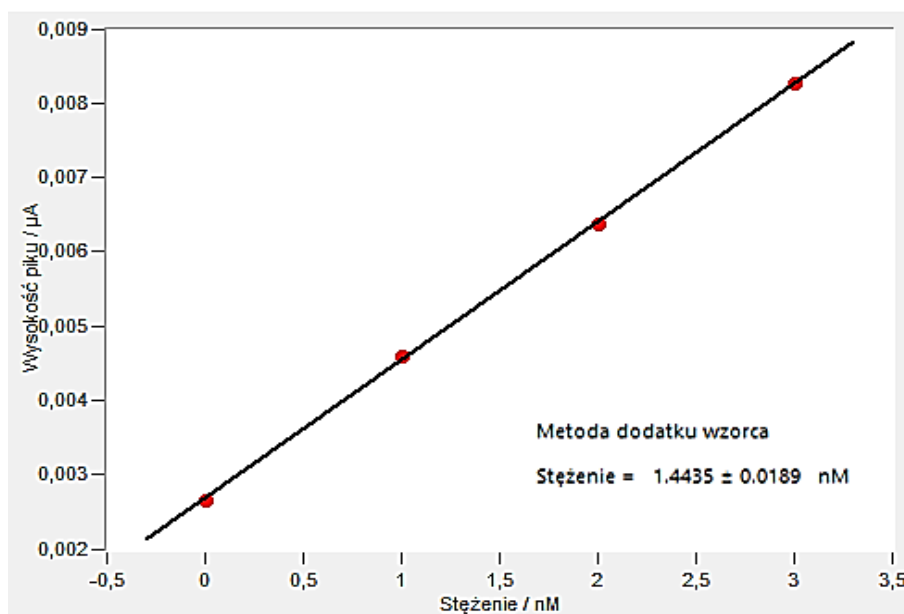
Wyniki oznaczeń jonów Cr(III) i Cr(VI) po uwzględnieniu rozcieńczenia próbki celem przygotowania próbki analitycznej w roztworze elektrolitu podstawowego zestawiono w **Tabelach 1 i 2**.



Rysunek 1. Przykładowe krzywe woltamperometryczne ilościowego oznaczania jonów Cr(VI) w próbce wody głębinowej ze studni „Zdrój Lajkonik” metodą DP CADSV. Krzywa od dołu: próbka (2 mL próbki wody + 3 mL elektrolitu podstawowego w składzie: 0.1 mol/L bufor octanowy pH 6.2, 0.25 mol/L KNO_3 i 0.01 mol/L DTPA); próbka + 1 nmol/L Cr(VI); próbka + 2 nmol/L Cr(VI); próbka + 3 nmol/L Cr(VI). Pozostałe parametry instrumentalne pomiaru: $E_p = -0.95$ V; $E_k = -1.4$ V; $E_s = 2$ mV, $dE = 50$ mV; $t_p = t_w = 20$ ms; $E_{zat} = -0.95$ V; $t_{zat} = 20$ s. Czas odtleniania: 5 minut.



Rysunek 2. Krzywe woltamperometryczne DP CADSV z Rysunku 1, po korekcie linii bazowej wg wielomianu III stopnia.



Rysunek 3. Krzywa kalibracyjna wyznaczona w oparciu o woltamogramy DP CAdSV z Rysunku 2.

Tabela 1. Wyniki oznaczenia jonów Cr(VI), chromu całkowitego (Cr(III) + Cr(VI)) w próbkach wód pobranych z artezyjskich studni głębinowych na terenie m. Krakowa.

Próbka	Nazwa źródła	Cr(VI)		Cr(III) + Cr(VI)	
		r	c [nM]	r	c [nM]
1	Zród Lajkonik	0.9999	1.44 ± 0.02	0.9995	1.87 ± 0.05
2	Zród Nadzieja	0.9994	1.16 ± 0.05	0.9991	1.17 ± 0.06
3	Zród Dobrego Pasterza	0.9983	1.34 ± 0.09	0.9991	1.44 ± 0.07
4	Zród Solidarności	0.9995	1.44 ± 0.05	0.9975	1.5 ± 0.1
5	Zród Jagielloński	0.9998	2.35 ± 0.04	0.9984	2.4 ± 0.1
6	Zród Krakowski	0.9990	1.29 ± 0.07	0.9990	1.42 ± 0.07

Biorąc pod uwagę, iż próbki analityczne wód zostały rozcieńczone 2.5-krotnie, po zmieszaniu z elektrolitem podstawowym, zaprezentowane w Tabeli 1 wyniki oznaczeń chromu zostały przemnożone przez współczynnik rozcieńczenia. Dodatkowo stosując prostą operację odejmowania obliczono zawartość Cr(III). Ostatecznie osiągnięto zakładany efekt oznaczenia obu form specyjalnych chromu w analizowanych próbkach wód głębinowych. Uzyskane wyniki zestawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki specyjnego oznaczania Cr(VI) i Cr(III) w badanych próbkach wód głębinowych.

Próbka	Nazwa źródła	Cr(VI) [nM]	Cr(III) [nM]
1	Zdrój Lajkonik	3.61 ± 0.05	1.1 ± 0.2
2	Zdrój Nadzieja	2.9 ± 0.2	0.0 ± 0.2
3	Zdrój Dobrego Pasterza	3.4 ± 0.2	0.2 ± 0.2
4	Zdrój Solidarności	3.6 ± 0.2	0.1 ± 0.3
5	Zdrój Jagielloński	5.9 ± 0.1	0.2 ± 0.3
6	Zdrój Krakowski	3.2 ± 0.2	0.3 ± 0.2

4. Wnioski

W oparciu o Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 7 grudnia 2017r. [4] w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, pod względem całkowitej zawartości chromu, oraz przeprowadzone oznaczenia specyjne jonów Cr(III) i Cr(VI) metodą katalityczno-adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej DP CAdSV dowiedziono, że wody pochodzące z wybranych głębinowych studni artezyjskich zlokalizowanych na terenie m. Krakowa, można zakwalifikować jako zdatne do spożycia w aspekcie sumarycznej zawartości jonów chromu.

Ustalenie częstotliwości badań zawartości jonów chromu w wodzie, zależy od właściwego inspektora sanitarnego, przy czym nie powinny być one wykonywane rzadziej niż raz na 2 lata.

Literatura

- [1] Instrumentalne metody analizy chemicznej, pod red. W.W. Kubiak, J. Gołaś, Kraków, Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, 2005, ISBN 83-89541-33-5
- [2] A. Bobrowski i in., Chromium speciation study in polluted waters using catalytic adsorptive stripping voltammetry and tangential flow filtration, *Talanta* 63 (2004) 1003-1012
- [3] J. Banaśkiewicz, Katalityczno-adsorpcyjna metoda woltamperometrycznego oznaczania chromu(VI) z zastosowaniem elektrochemicznych czujników cienkowarstwowych, Kraków, 2006
- [4] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz.U. 2017 poz. 2294
- [5] Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych, Dz.U. 2019 poz. 2148