

VILNIAUS UNIVERSITETAS

Erika Panaščikaitė

**MANGANO IR CHROMO NUSTATYMO INVERSINIAIS
ELEKTROANALIZINIAIS METODAIS TYRIMAI**

Daktaro disertacija

Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

VILNIUS 2012

Disertacija rengta 2007-2011 metais Vilniaus universitete

Mokslo vadovas:

prof. habil. dr. Saulius Armalis (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03 P)

SANTRUMPOS

AdIV	adsorbcinė inversinė voltamperometrija
AIV	anodinė inversinė voltamperometrija
AV	Antavilių vandenvietės vanduo
BPY	1,5-difenilkarbazidas, 2,2-bipiridinas
BPR	bromo pirogalolo raudonasis
DIV	diferencinė impulsinė voltamperometrija
DTPA	dietilentriaminpentaacto rūgštis
EDDS	<i>S,S</i> -etilendiamin- <i>N,N'</i> -trinatrio druska
EDTA	etilendiamintetraacto rūgštis
ETAAS	elektroterminė atominė absorbcinė spektrometrija
KAdV	katalitinė adsorbcinė voltamperometrija
KBV	kvadratinės bangos voltamperometrija
KGLE	kabančio gyvsidabrio lašo elektrodas
KIV	katodinė inversinė voltamperometrija
KPF	kupferonas
LAAS	liepsnos atominė absorbcinė spektrometrija
MDR	mordanto raudonasis 19
NTA	nitilotriacto rūgštis
PGE	plėvelinis gyvsidabrio elektrodas
PS-AES	plazminio sužadinimo atominė emisinė spektroskopija
PS-MS	plazminio sužadinimo atominė emisinė spektroskopija su masės spektrometriniu detektavimu
PSO	pasaulinė sveikatos organizacija
PTSV	potencialo tiesinio skleidimo voltamperometrija
TTHA	trietilentetraminoheksaacto rūgštis

IVADAS

Kalbant apie sunkiuosius metalus ir jų junginius, paprastai turima omenyje didesnes jų koncentracijas, pavojingas žmonėms, augalams ir gyvūnams, kurios gali turėti tiek ūminį, tiek lėtinį poveikį. Sunkiųjų metalų emisijos šaltiniai ir jų patekimo keliai į biosferą skiriasi savo įvairumu, tačiau galima būtų išskirti dvi pagrindines grupes, t.y. natūrali tarša ir antropogeninė tarša. Kadangi sunkieji metalai yra natūralūs žemės plutos komponentai, todėl jie į aplinką gali patekti vykstant tokiems natūraliems gamtiniams procesams kaip uolienų dūlėjimas, vulkaninė veikla, miškų gaisrai. Tačiau didžiausi aplinkos užterštumo šaltiniai yra antropogeninės kilmės: naudingųjų iškasenų gavimas ir perdirbimas, pramonės gamybos procesai, buitinės nuotekos ir net rūgštiniai lietūs, kurie iš dirvožemio išplauna sunkiuosius metalus į upes, ežerus ir požeminius vandenis.

Gerai žinoma, kad kai kurie sunkieji metalai, patekę į žmogaus organizmą su maistu ar vandeniui, gali kauptis, sukeldami toksišką poveikį. Dažnai mėgstama pabrėžti, kad sunkieji metalai išsiskiria iš kitų teršalų tuo, kad aplinkoje nevyksta jų biodegradacija. Iš tiesų metalai egzistuoja aplinkoje įvairiausių cheminių formų pavidalu, kurių poveikis žmogui ir net patekimo į organizmą galimybės labai skiriasi. Metalų formų pasiskirstymą ir jo kitimus lemia rūgštinės-bazinės, oksidacinė-redukcinės bei kompleksinės pusiausvyros, o taip pat ir biologiniai procesai. Tokiu būdu, sunkiųjų metalų, kurių dalis aplinkoje randama ypatingai mažais kiekiais, analizė aplinkoje yra sudėtingas analizinės ir aplinkos chemijos uždavinys.

Vienas sunkiųjų metalų, kuriuo dėl mažo toksiškumo domimasi mažiau negu kitais, yra manganas, kuris yra būtinas mikroelementas gyviesiems organizmams. Manganas yra natūraliai gamtoje egzistuojantis elementas, randamas uolienose, dirvožemyje ir vandenyje. Mangano jonai yra įprastiniai daugumos paviršinių ir požeminių vandenų komponentai, ypatingai esant anaerobinėms sąlygoms arba esant žemam aplinkos redokso potencialui.

Lietuvoje daugiau nei 40 % ištirtų eksploatacinių išteklių požeminiame vandenyje mangano koncentracija viršija $100 \mu\text{g l}^{-1}$. Pasaulinės sveikatos organizacijos (PSO) geriamojo vandens kokybės vadovuose kenksminga žmogaus sveikatai mangano koncentracija nurodoma didesnė nei $0,5 \text{ mg l}^{-1}$, o atsižvelgiant į mangano dažumą ir kitas organoleptines savybes, PSO rekomenduoja jo didžiausią leistiną koncentraciją geriamajame vandenyje - $0,1 \text{ mg l}^{-1}$. Lietuvos Higienos normoje HN 24:2003 geriamajam vandeniui nurodomi kur kas griežtesni reikalavimai: didžiausia leistina koncentracija – $0,05 \text{ mg l}^{-1}$, o rekomenduojamas lygis - $0,02 \text{ mg l}^{-1}$. Mangano nustatymui plačiausiai

naudojami spektroskopiniai analizės metodai, tačiau elektroanaliziniai metodai išlieka idomia alternatyva dėl šių metodų didelio jautrumo, nesudėtingos analizės atlikimo procedūros bei žemos kainos.

Natūralioje aplinkoje chromas gali egzistuoti skirtingose cheminėse formose, tačiau tik Cr(III) ir Cr(VI) yra pakankamai stabilūs, o dominuojanti cheminė forma gamtoje yra Cr(III). Puikiai žinomas ir skirtingas šių dviejų formų toksiškumas. Cr(III) yra mikroelementas, reikalingas tinkamam gyvų organizmų egzistavimui, kai, tuo tarpu, Cr(VI) įkvepiant žmonėms yra toksiškas ir kancerogeniškas, taip pat kontakte su oda gali sukelti alergijas ir dermatitus.

Labiausiai paplitęs pramoninis produktas savo sudėtyje turintis tirpaus vandenyje Cr(VI) yra portlando cementas. Cr(VI) yra žinomas kaip odos sensibilizatorius, galintis sukelti darbininkų dirbančių su cementu ir betonu alergines reakcijas, kadangi šlapio cemento $\text{pH} > 12$, o tai palengvina vandenyje tirpaus Cr(VI) prasiskverbimą per odą darbo metu. Todėl Europos Sąjungoje nuo 2005 metų pradėta taikyti direktyva 2003/53/EC, ribojanti tirpaus vandenyje Cr(VI) kiekį parduodame cimente, kuris negali viršyti $2 \mu\text{g g}^{-1}$ sausoje cemento masėje.

Norint atskirai nustatyti toksiško Cr(VI) ir netoksiško Cr(III) koncentracijas cemento mėginiuose, būtina taikyti tokius analizės metodus, kurie gali atskirti šias dvi formas. Šioje srityje dominuoja tokie atominės spektrometrijos metodai, kaip elektroterminė atominė absorbcinė spektrometrija ir plazminio sužadinimo atominė emisinė spektroskopija. Tačiau vis dažniau spektrometriniai metodai yra korporuojami su jonų mainų chromatografijos ir efektyviosios skysčių chromatografijos aparatūra, kad būtų minimalizuota tarša. Todėl šių modernių technologijų rimtais trūkumais tampa aukšta įrangos kaina ir pats nustatymas. Elektroanaliziniai metodai chromo nustatymui, kurie yra paremti katalitine adsorbcine inversine voltamperometrija, gali būti perspektyvi alternatyva chromo formų atskyrimui dėl nesudėtingos įrangos ir žemos jos kainos.

Šio darbo tikslas – sukurti paprastą ir patikimą metodą mangano nustatymui geriamajame vandenyje realių koncentracijų intervale anodinės inversinės voltamperometrijos metodu, naudojant plėvelinį gyvsidabrio elektrodą. Taip pat sukurti paprastą ir greitą procedūrą pėdsakiniam Cr(III) ir Cr(VI) kiekio nustatymui cimente katalitinės adsorbcinės inversinės voltamperometrijos metodu, naudojant kabančio gyvsidabrio lašo elektrodą.

Ginamieji disertacinio darbo teiginiai:

- 1) anodinė inversinė voltamperometrija gali būti naudojama divalenčio mangano nustatymui geriamajame vandenyje realių koncentracijų intervale,
- 2) anodinės inversinės voltamperometrijos metodas mangano nustatymui geriamajame vandenyje yra ekvivalentiškas mangano nustatymui standartizuota fotometriniu metodu naudojant formaldoksimą,
- 3) katalitinė adsorbcinė inversinė voltamperometrija, naudojant adsorbcinę katalitinę Cr(III)-DTPA ir NO₃⁻ jonų sistemą, įgalina pasiekti 0,05 μg l⁻¹ chromo aptikimo ribą,
- 4) katalitinė adsorbcinė inversinė voltamperometrija gali būti naudojama trivalenčio ir šešiavalenčio chromo cheminėms formoms nustatyti cimente.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Sunkieji metalai ore, dirvožemyje ir vandenyse tapo pasaulinio masto problema dėl neigiamos įtakos aplinkai ir žmogaus sveikatai. Sunkiesiems metalams priskiriami metalai, turintys didesnę kaip 5 g cm^{-3} tankį, o tai sudaro daugiau kaip 40 periodinės lentelės cheminių elementų. Iš sunkiųjų metalų tarpo galima išskirti tuos metalus, kurių aplinkoje randama ypatingai maži kiekiai. Tokie metalai vadinami pėdsakiniais, o jų koncentracijos aplinkoje yra mažesnės negu 10^{-9} g l^{-1} . Pagal pėdsakinių elementų santykį su biota jie skirstomi į būtinuosius ir toksiškus (ekotoksiškus). Pastarasis suskirstymas nėra griežtas, nes būtinieji elementai gali tapti toksiškais, kai į organizmą patenka per dideli jų kiekiai, o kai kurie pėdsakiniai elementai yra būtini ar toksiški tik tam tikroms organizmų klasėms, pavyzdžiui, augalams ar gyvūnams.

1.1. Manganas ir chromas

Tokie elementai kaip manganas ir chromas priskiriami pėdsakiniais metalams, kurie nedideliais kiekiais yra būtini gyvybei palaikyti. Tačiau per dideli šių metalų kiekiai gali turėti neigiamą poveikį.

1.1.1. Metalų savybės

Manganas ir chromas priklauso d-elementų blokui ir yra pirmieji periodinės elementų sistemos 7 ir 6 grupių metalai. Manganui charakteringi oksidacijos laipsniai +2, +3, +4, +6 ir +7, iš kurių labiausiai paplitęs ir stabiliausias yra +2. Manganas yra chemiškai aktyvus metalas, kuris neblogai tirpsta praskiestose druskos ir sieros rūgštyse, tačiau pasyvuojasi veikiamas šalta koncentruota azoto rūgštimi. Esant aukštai temperatūrai manganą lengvai oksiduoja deguonis, siera, halogenai [1].

Pagrindiniai chromo oksidacijos laipsniai yra +3 ir +6. Yra žinomi keli junginiai, kuriuose chromo oksidacijos laipsnis yra +4 ir +5, tačiau šie junginiai nestabilūs. Įprastoje temperatūroje metalinis chromas yra chemiškai gana atsparus ir tirpsta tik druskos ir praskiestoje sieros rūgštyje. Koncentruotų rūgščių (azoto, perchlorato, sieros) veikiamas pasidengia pasyvia oksidų plėvele. Chromas atsparus šarmų tirpalams, vandeniui, oro deguoniui. Aukštoje temperatūroje chromas reaguoja su deguonimi, halogenais ir daugeliu kitų nemetalų [2].

Kai kurios mangano ir chromo fizikinės savybės pateiktos 1 lentelėje [3].

1 lentelė

Pagrindinės mangano ir chromo fizikinės savybės

Savybė	Manganas	Chromas
Atominis skaičius		
Atominė masė	25	24
Tankis, g·cm ⁻³	54,938	51,996
Lydimosi temperatūra, °C	7,21	7,15
Savitasis elektrinis laidis, 10 ⁻⁸	1246	1907
Ω m	144	12,5
Savitasis šilumos laidis, W cm ⁻¹ K ⁻¹	0,0782	0,937

1.1.2. Metalų paplitimas ir panaudojimas

Mangano koncentracija Žemės plutoje yra apie 0,1% ir pagal paplitimą jis yra dvyliktas elementas. Mangano junginių yra visur – uolienose, dirvožemyje, paviršiniuose bei gruntiniuose vandenyse ir biologiniuose objektuose. Gamtoje randama daugiau kaip 100 mangano mineralų, kuriuose jis dažniausiai egzistuoja oksidų, karbonatų ir silikatų pavidalu. Svarbiausias mangano mineralas yra pirolizitas (MnO₂) [4].

Mangano junginiai į atmosferą patenka suspenduotų kietųjų dalelių pavidalu, o patys patekimo keliai gali būti tiek natūralios, tiek antropogeninės kilmės. Ore esančių mangano kietųjų dalelių pernaša priklauso nuo dalelių dydžio ir tankio, vėjo greičio ir krypties [4,5]. Iš atmosferos jas išplauna krituliai arba jos pačios nusėda ant sausumos ar vandens paviršiaus. Turima mažai informacijos apie galimas mangano junginių chemines reakcijas atmosferoje, tačiau labiausiai tikėtina, kad vyksta reakcijos su sieros ir azoto oksidais [5].

Divalentis jonas yra vienintelė stabili forma skystoje dirvožemio fazėje, kai tuo tarpu Mn(III) ir Mn(IV) yra stabilūs kietoje dirvožemio fazėje [6]. Mangano mobilumas dirvožemyje priklauso nuo tokių sąlygų, kaip dirvos rūgštingumas, drėgmė, ligandų koncentracija, biologinis aktyvumas ir t.t. Dirvožemyje esančio mangano tirpumas priklauso nuo redokso potencialo ir dirvožemio pH. Esant žemam redokso potencialui arba pH<6 vyksta netirpių mangano oksidų redukcija, o kai dirvožemio pH>6 – manganas yra linkęs jungtis su organiniais junginiais, oksidais ir silikatais [6,7].

Mangano atsiradimą požeminiame vandenyje lemia natūralus uolienuų tirpumas bei antriniai, dažniausiai biocheminiai, procesai, vykstantys vandeninguose sluoksniuose. Pastariesiems procesams didžiulę įtaką turi ištirpusios organinės medžiagos, azoto junginiai, deguonis ir pH. Požeminiuose vandenyse laisvų jonų pavidalu būna tik divalentis manganas (Mn^{2+}), o trivalenčio mangano jonai (Mn^{3+}) aptinkami tik kompleksiniuose junginiuose, nes vandenyje disproportionuoja į Mn^{2+} ir Mn^{4+} oksidacines formas. Priklausomai nuo hidrogeologinių sąlygų divalenčio mangano kiekis svyruoja nuo 50 % iki 90 % bendro mangano junginių kiekio [8]. Divalenčio mangano oksidacijos ištirpusiu vandenyje deguonimi greitis labai prikaluso nuo vandens pH. Kai vandens $pH < 8$, divalentis manganas praktiškai nesioksiduoja, jeigu nėra katalizatorių. Oksidacijos ištirpusiu vandenyje deguonimi procesas yra pakankamai greitas tik esant vandens $pH > 9,5$. Kai požeminio vandens $pH < 7,5$, divalenčio mangano oksidacija ištirpusiu deguonimi nevyksta net ir dalyvaujant katalizatoriams.

Lietuvos gėlas požeminis vanduo yra gana manganingas. Daugiau nei 40 % ištirtų eksploatacinių išteklių požeminiame vandenyje mangano koncentracija viršija $0,1 \text{ mg l}^{-1}$. Pasaulinės sveikatos organizacijos (PSO) rekomendacijose manganas priskiriamas organoleptiniams (estetiniams) geriamojo vandens kokybės rodikliams. Manganas sukelia geriamojo vandens spalvos ir skonio pakitimus, dėl jo juodomis nuosėdomis apauga ir koroduoja vandentiekio vamzdžiai ir kiti įrenginiai [8]. Todėl geriamajam vandeniui keliami griežti mangano koncentracijos vertės reikalavimai, ribojami higienos normatyvų.

Pasaulinės sveikatos organizacijos geriamojo vandens kokybės vadovuose kenksminga žmogaus sveikatai mangano koncentracija nurodoma didesnė nei $0,5 \text{ mg l}^{-1}$. Tačiau, atsižvelgiant į mangano dažomąsias ir kitas organoleptines savybes, PSO rekomenduoja jo didžiausią leistiną koncentraciją geriamajame vandenyje – $0,1 \text{ mg l}^{-1}$. Lietuvos Higienos normoje HN 48:2003 „Geriamojo vandens saugos ir kokybės reikalavimai“ [9] nurodomi kur kas griežtesni reikalavimai dėl mangano normos geriamajame vandenyje: didžiausia leistina koncentracija – $0,05 \text{ mg l}^{-1}$, o rekomenduojamas lygis – $0,02 \text{ mg l}^{-1}$.

Manganas labai plačiai naudojamas metalų lydinių gamyboje – apie 90% viso išgaunamo mangano sunaudojama legiruotam plienui gaminti. Manganas plienui suteikia stiprumą, kietumą ir atsparumą. Dažnai manganas naudojamas lydiniuose mažinti korozijai kartu su kitais metalais, tokiais kaip aliuminis ir varis [10].

Svarbiausioji žaliava mangano junginiams gaminti yra mangano dioksidas MnO_2 . Jis taip pat naudojamas sausuosiuose elementuose, stiklo ir keramikos glazūrų gamyboje. Kalio permanganatas $KMnO_4$ kaip oksidatorius plačiai naudojamas pramonėje, kaip antiseptikas – medicinoje. Taip pat manganas įeina į trąšų sudėtį kaip mikroelementas.

Chromo šaltiniai atmosferoje yra antropogeniniai (60-70%) ir natūralūs (30-40%). Tiesioginė antropogeninė tarša $Cr(VI)$ vyksta, kai $Cr(VI)$ junginiai yra naudojami galvanizavimo, pigmentų gamybos, odos rauginimo ir kituose pramoniniuose procesuose. Metalurgijos pramonėje, ugniai atsparių medžiagų gamyboje ar gaminant cementą, kai pradinėje žaliavoje esantis $Cr(III)$ aukštoje temperatūroje oksiduojamas deguonimi iki $Cr(VI)$ [11,12].

Pagrindinis chromo šaltinis dirvožemyje yra jo mineralų dūlėjimas, tačiau chromo koncentracija taip pat gali padidėti nusėdant chromo turinčioms aerozolinėms dalelėms ar dėl jų išplovimo krituliais. Dirvožemyje chromas būna netirpioje $Cr(OH)_3$ formoje arba adsorbuotų ant dirvožemio komponentų $Cr(III)$ jonų pavidalu. Tai apsunkina $Cr(III)$ patekimą į paviršinius vandenius ar augalus. Pusiausvyra tarp $Cr(III)$ ir $Cr(VI)$ formų priklauso nuo dirvožemio pH, deguonies koncentracijos, reduktorių bei ligandų ir katalizatorių.

Chromo koncentraciją vandenyse dažniausia nulemia pramoninės nuotekos. Vandenyje vyraujanti chromo cheminė forma bei koncentracija priklauso nuo technologiniuose procesuose naudojamų chromo junginių, organinių bei neorganinių junginių, išmetamų kartu su nuotekomis, terpės pH bei ištirpusio deguonies. Esant deguonies trūkumui, vyrauja $Cr(III)$ forma. Kai vandenyje yra pakankamai deguonies, $Cr(III)$ yra stabilus tik kai $pH < 6$, o kai $pH > 7$ dominuoja chromato jonai. Kai $6 < pH < 7$, $Cr(III)/Cr(VI)$ santykį nulemia ištirpusio deguonies koncentracija [11].

Pagal Lietuvos Respublikos higienos normas HN 48:2001 reikalavimus bendras chromo ir jo junginių kiekis vandenyse negali viršyti $50 \mu g l^{-1}$ [13]. Pagal nuotekų tvarkymo reglamentą [14] griežti chromo(VI) taršos reikalavimai taikomi daugeliui pramonės šakų. Šio metalo koncentracijos pramoninėse nuotekose, patenkančiose į nuotekų surinkimo sistemas arba į gamtinę aplinką, apribotos iki $0,04 mg l^{-1}$ nuotekų.

Žalingi ir gerai vandenyje tirpūs $Cr(VI)$ junginiai įeina į cemento sudėtį, kuris yra vienas iš betono gamybos komponentų. Todėl Europos Sąjungoje buvo priimti griežti sprendimai dėl $Cr(VI)$ ribojimo cementuose ir cemento turinčiuose statybiniuose

mišiniuose. Europos Parlamento ir Europos Tarybos Direktyva 2003/53/EC [15] apribojo Cr(VI) kiekį cementuose ir cemento turinčiuose mišiniuose iki 0,0002% (2 mg kg⁻¹ cemento). Būtent toks Cr(VI) kiekis laikomas neturintiu žalingo poveikio žmogaus sveikatai.

Daugiausia chromo sunaudojama metalurgijos ir chemijos pramonėje bei termiškai atsparių medžiagų gamyboje. Metalurgijos pramonėje chromas naudojamas nerūdijančio plieno, ferrochromo ir kitų lydinių gamybai. Paprastai chromo kiekis nerūdijančiame pliene ar kituose chromo lydiniuose sudaro 11,5–30 %. Iš magnio karbonato su chromu plytų yra statomos pramoninės termoatsparios krosnys. Chemijos pramonėje tiek Cr(III), tiek Cr(VI) junginiai naudojami kaip pigmentai. Metalų paviršiaus chromavimui ir medienos apsaugai naudojami Cr(VI) junginiai, o Cr(III) junginiai – odos apdirbimo pramonėje [16]. Taip pat kai kurie Cr(III) junginiai įeina į maisto papildų sudėtį.

1.1.3. Metalų biologinis ir toksinis poveikis

Žmogaus organizmui manganas yra būtinas elementas, nes jis yra daugelio fermentinių sistemų kofaktorius, jo reikia taisyklingam flavoproteinų funkcionavimui, cholesterino, hemoglobino sintezei. Manganas turi įtakos nervų ir imuninės sistemos veiklai ir padeda reguliuoti cukraus kiekį kraujyje. Manganas yra svarbus kaulų augimui, reprodukciniams funkcijoms, apsaugo nuo kraujo krešėjimo sutrikimų, be to dar dalyvauja vitaminų B₁ ir E įsisavinimo procese. Manganas yra svarbus ne tik žmogaus organizmui, bet taip pat ir gyvūnams bei augalams. Nors manganas yra būtinas elementas, didesniais kiekiais jis gali būti ir toksiškas [17,18].

Pagrindinis mangano patekimas į žmogaus organizmą kelias yra per virškinamąjį traktą, tačiau manganas gali patekti ir inhaliaciniu būdu – įkvepiant jo dulkių. Biologiškai pasisavinamas yra tik divalentis manganas. Normaliam žmogaus organizmo funkcionavimui per parą reikia 2,5-5 mg mangano. Patenkančio į organizmą su geriamuoju vandeniu mangano kiekis paprastai daug mažesnis negu su kitais maisto produktais [19]. Mangano trūkumas žmogaus organizme pasitaiko labai retai, dažniausiai sergant kai kuriomis lėtinėmis ligomis. Vis dėlto mangano kiekiai, kurie neatitinka reikiamos dienos normos, gali sukelti žymių sveikatos sutrikimų (pavyzdžiui, nutukimą, kraujo tirštėjimą, per žemą cholesterolio lygį, osteoporozę, neurologinius sutrikimus ir kt.).

Apsinuodijimo manganu, esančiu geriamajame vandenyje, patikimai neaprašyta nei vieno atvejo. Nėra duomenų ir apie mangano kancerogeniškumą. Neabejotinai ore esantis manganas, skirtingai nuo mangano maiste, turi įtakos kvėpavimo takų sutrikimams, o labiausiai pažeidžia nervų sistemą ir kepenis. Apsinuodijimai manganu dažniausiai būna lėtiniai ir pasireiškia simptomais, panašiais į Parkinsono ligą, plaučių emboliją ir bronchitą [17].

Priklausomai nuo oksidacijos laipsnio, chromas gali būti tiek naudingas, tiek ir žalingas žmogaus organizmui. Kaip mikroelementas Cr(III) yra būtinas, nes reguliuoja gliukozės kiekį organizme. Dėl šio metalo trūkumo sutrinka gliukozės ir riebalų apykaita, todėl gali išsivystyti diabetas ir aterosklerozė [20]. Tuo tarpu Cr(VI) yra žinomas kaip mutagenas ir kancerogenas, nes lengvai prasiskverbia per biologines membranas, todėl galintis sukelti plaučių vėžį ir DNR pažeidimus, bei odos alergiją, astmą ar inkstų ligas [21,22].

Suaugusiam žmogui rekomenduojama Cr(III) paros norma yra nuo 50 iki 200 µg [23]. Chromo patekimo būdai į žmogaus organizmą labai įvairūs. Tai dulksės, kurių dalis įkvepiama į plaučius su oru ir lieka alveolėse, dalis dulkių nuryjama ir patenka į virškinamąjį traktą. Chromo junginiai gali patekti per burną (pavyzdžiui, valgant darbo vietose chromu užterštą maistą arba perdozavus chromo preparatų, skirtų liesėjimui) arba iš ortopedinių implantų, pagamintų iš legiruoto nerūdijančio plieno [24]. Chromas organizme įsisavinamas panašiai kaip geležis – jungiasi su baltymu transferinu ir yra pernešamas į kraują. Audiniuose chromas pasiskirsto priklausomai nuo daugelio veiksnių: amžiaus, ligų, chromo junginio tipo.

1.1.4. Mangano ir chromo nustatymo metodai

Šiuolaikinėse laboratorijose nustatant ypač mažas, t.y. pėdsakines, metalų koncentracijas, dažniausiai naudojama atominės absorbcijos ir emisijos spektroskopija, rentgeno spindulių fluorescencinė spektroskopija, neutroninės aktyvacijos, chromatografijos ir inversinės elektroanalizės metodai [25]. 2 lentelėje pateiktos atominių spektroskopinių metodų aptikimo ribos manganui ir chromui [26,27].

Tiesioginis pėdsakinių metalų nustatymas net ir gana nesudėtingose matricose, pvz., paviršiniuose ar gruntiniuose vandenyse, šiais metodais paprastai neįmanomas be koncentravimo ir atskyrimo procedūrų [28-30]. Metalai nuo matricos atskiriami sąsėda [31], skystinės [32-34] ar kietafazės ekstrakcijos būdais [28] bei jonų mainų kolonėlėse [35].

Organinės medžiagos, apsunkinančios metalų nustatymą biologiniuose mėginiuose, suardomos mineralinėmis rūgštimis [36] ar peroksidu [32]. Atliekant tokias chemines procedūras būtina naudoti ypatingo grynumo reagentus, pati procedūra užtrunka ilgokai, be to, dalis analitės gali būti prarasta.

2 lentelė

Mangano ir chromo aptikimo atominės spektroskopijos metodais ribos

Metalas	Aptikimo riba, $\mu\text{g l}^{-1}$			
	LAAS*	ETAAS*	PS-AES*	PS-MS*
Mn	2	0,03	0,05-0,3	10^{-4} - 10^{-3}
Cr	6	0,025	0,4-2,0	10^{-4} - 10^{-3}

*LAAS – liepsnos atominė absorbcinė spektrometrija, ETAAS – elektroterminė atominė absorbcinė spektrometrija, PS-AES – plazminio sužadinimo atominė emisinė spektroskopija, PS-MS – plazminio sužadinimo atominė emisinė spektroskopija su masės spektrometriniu detektavimu

Kartais metalams nustatyti sėkmingai naudojami ir ne tokie jautrūs spektrofotometriniai metodai. Kelis dešimtmečius šie analizės metodai vaidino svarbų vaidmenį nustatant manganą panaudojant organinius reagentus – aromatinis aminus, azodažiklius, oksimus, porfirinus ir kt. [37]. Spektrofotometriniai mangano nustatymo metodai plačiausiai taikomi vandenų užterštumo kontrolei, t.y. geriamojo ir paviršiaus vandenų analizei, o po mėginio mineralizacijos – ir nutekamųjų vandenų analizei.

Lietuvoje ir visoje Europos Sąjungoje paviršiniuose ir gruntiniuose vandenyse manganas nustatomas pagal standartizuotą spektrofotometrinę metodiką. Metodo principas – oranžiškai-raudonos spalvos mangano-formaldoksimo komplekso susidarymas ir šviesos absorbcijos matavimas esant 450 nm bangos ilgiui. Mangano-formaldoksimo kompleksas yra stabilus esant pH 9,5-10,5, o komplekso spalvos intensyvumas proporcingas mangano kiekiui. Metodas taikomas nustatyti mangano koncentracijai intervale 0,01-5 mg l^{-1} [38].

Nustatant mėginiuose chromą dažniausiai yra svarbu ne tiek bendras chromo kiekis, kiek atskirų jo formų, t.y. Cr(III) ir ypač Cr(VI) koncentracijos. Dėl skirtingo šių metalo cheminių formų gebėjimo sudaryti kompleksinius junginius nustatymui gali būti taikoma spektrofotometrija bei voltamperometrija [21]. Pavyzdžiui, galima selektyviai išmatuoti Cr(VI), kai Cr(VI) redukuojamas 1,5-difenilkarbohidrazidu iki Cr(III), susidarant raudonai

violetinės spalvos chelatui, kurio absorbcija įvertinama spektrofotometriškai [39]. Kiti metodai, nustatantys chromo chemines formas irgi reikalauja kiekybiško Cr(III) ir Cr(VI) formų atskyrimas arba atrankaus vienos formos pašalinimo iš mėginio. Pavyzdžiui, nustatant atskiras chromo formas liepsnos ar elektrotermine atominė absorbcinė spektrometrija, plazminio sužadavimo atominė emisinė spektroskopija, rentgeno spindulių fluorescencinė spektroskopija ar neutronine aktyvacija, dažniausiai formos atskiriamos ekstrahuojant, taikant jonų mainų chromatografiją, sorbciją ant membranos ar mikrostrypelio pratekančioje sistemoje [40].

Lyginant inversinius elektroanalizinius metodus su spektroskopiniais metodais privalumas yra tas, kad chromo ir mangano nustatymas gali būti vykdomas be papildomų atskyrimo etapų. Vienas iš rimčiausių trūkumų, būdingų visiems atominės spektroskopijos metodams yra tai, kad dėl trukdančio chlorido jonų veikimo negalima tiesiogiai nustatinėti pėdsakinių metalų jūros vandenyje arba didelio druskingumo požeminiuose vandenyse.

1.2. Inversinių elektroanalizės metodų principai

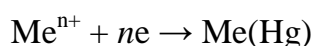
Inversiniais voltamperometriniais analizės metodais galima nustatyti daugiau negu 40 cheminių elementų, o taip pat ir nemažai organinių junginių. Šiuolaikiniai inversiniai voltamperometriniai analizės metodai pasižymi dideliu atrankumu, atsikartojamumu ir tikslumu.

Inversiniuose voltamperometriniuose metoduose analizuojamas metalas pirmiausia elektrochemiškai ar kitu būdu sukaupiamas ant darbinio elektrodo paviršiaus. Po to seka nusodinto metalo elektrocheminis arba cheminis tirpinimas, registruojant analizinį signalą. Pagrindinis faktorius, lemiantis inversinių metodų žemą nustatymo ribą, yra esminis analizinio signalo (t.y., elektrocheminės srovės) ir foninio signalo, kurį sudaro tirpalo priemaišų išsikrovimo bei talpinė srovės, santykio padidėjimas.

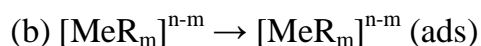
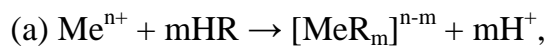
1.2.1. Kaupimo stadija

Dažniausiai inversinėje voltamperometrijoje naudojami du kaupimo būdai – elektrocheminė metalo jonų Me^{n+} redukcija ir adsorbcinis kaupimas ant elektrodo paviršiaus.

Vykstant metalo jonų redukcijai ant darbinių gyvsidabrio elektrodų susidaro amalgamos:



Adsorbcinio kaupimo metu ant gyvsidabrio elektrodo adsorbuojasi metalo kompleksinis junginys, susidaręs į analizuojamą tirpalą įvedus specifinį ligandą R. Galimi įvairūs adsorbcinio kaupimo būdai, bet dažniausia tai vyksta per dvi stadijas: a) cheminę, kai tirpale susidaro metalo kompleksinis junginys ir b) adsorbcinę, kai susidaręs junginys adsorbuojasi ant gyvsidabrio elektrodo:



Kai ant elektrodo redukuojasi metalo jonai ir susidaro amalgama, metalo kiekį m_{Hg} , ištirpusį gyvsidabryje kaupimo metu, remiantis Faradėjaus dėsniumi, galima užrašyti kaip

$$m_{\text{Hg}} = \frac{i_k t_k}{nF} \quad (1)$$

čia i_k – elektrocheminio kaupimo srovės stipris, t_k – kaupimo trukmė, n – elektronų, dalyvaujančių metalo jonų redukcijoje, skaičius, F – Faradėjaus skaičius.

Tokiu būdu, iš (1) lygties matyti, kad sukaupto ant elektrodo metalo kiekis priklauso nuo kaupimo metu pratekėjusio krūvio, t.y., nuo kaupimo srovės stiprio ir kaupimo trukmės sandaugos. Norint pasiekti maksimalų kaupimo efektyvumą metalo jonų redukcija atliekama ribinės srovės srityje, esant 0,3-0,5 V neigiamesniems potencialams negu analizuojamo jono pusbangio potencialas. Konvektyvinėse sistemose, kur tirpalas būna koku nors būdu maišomas, difuzijos kontroliuojamos ribinės srovės stipris i_r yra:

$$i_r = \frac{nFD_oAC_o}{\delta} \quad (2)$$

čia D_o – metalo jonų difuzijos koeficientas, C_o - metalo jonų koncentracija tirpale, A – elektrodo paviršiaus plotas, δ – difuzijos sluoksnio storis.

Tuo atveju, kai $i_k = i_r$, pasinaudojus (1) ir (2) lygtimis, ant elektrodo sukaupto metalo kiekį galima išreikšti taip:

$$m_{\text{Hg}} = \frac{D_o A t_k C_o}{\delta} \quad (3)$$

Ši priklausomybė sieja pagrindinius parametrus, nuo kurių priklauso kaupimo proceso efektyvumas ir, tuo pačiu, analizės jautrumas – metalų jonų koncentraciją tirpale, kaupimo trukmę bei difuzinio sluoksnio storį. Tiesa, elektrodo paviršiaus ploto didinimas nepadidina analizės jautrumo, nes kartu su analiziniu signalu auga ir foninis signalas. Bet koks tirpalo maišymas mažina difuzinio sluoksnio storį ir padidina koncentracijos gradientą, nuo kurio

priklauso difuzinė srovė. Tirpalai dažniausiai maišomi magnetiniu maišikliu, nors didžiausias kaupimo efektyvumas pasiekiamas naudojant sukamąjį diskiniį elektrodą.

Vienas svarbiausių kaupimo parametru, nulemiančių inversinio analizės metodo nustatymo ribą ir visos analizės trukmę, yra kaupimo trukmė. Kaupimo trukmė, priklausomai nuo analizės sąlygų, gali būti keičiama plačiame intervale – nuo dešimčių sekundžių iki keliasdešimt minučių [41,42]. Nors iš principo kaupimo trukmė gali būti labai ilga, tačiau ilgesnės negu 20 min trukmės naudojamos retai, nes ilgos elektrolizės metu gali pasikeisti elektrolizuojamo mažo tūrio tirpalo sudėtis, o kartais ir darbinio elektrodo savybės. Kaupimo stadijai priklauso ir tirpalo nurimimo trukmė, kai baigiantis kaupimui trumpam laikui sustabdomas tirpalo maišymas. Tuo metu kaupimo efektyvumas sumažėja, tačiau tirpalo judėjimas nurimsta ir sumažėja triukšmai registruojant voltamperogramą [43].

Savaime suprantama, kaupimo procesui didelės įtakos turi terpės sudėtis bei pH. Pavyzdžiui, silpnai rūgščioje terpėje (pH>4) daugelis sunkiųjų metalų prieelektrodiniame sluoksnyje gali sudaryti netirpius hidroksidus, kurie sumažina laisvų jonų koncentraciją ir tuo pačiu kaupimo efektyvumą [43].

Adsorbcinis metalų kaupimo ant elektrodo metodas pasižymi ypatingu atrankumu ir jautrumu, nes nustatomajam metalui parenkamas specialus reagentas. Kadangi ligandu dažniausiai būna deprotonizuota organinio reagento forma, analizė atliekama silpnai šarminėje buferinėje terpėje. Esant didelėms analitės koncentracijoms tirpale arba ilgoms kaupimo trukmėms, didelė elektrodo paviršiaus dalis pasidengia monomolekuliniu sorbato sluoksniu ir adsorbcijos greitis pradeda mažėti. Tai aprašo Langmuir izotermos lygtis [44]:

$$\Gamma = \Gamma_s \left(\frac{\beta C}{1 + \beta C} \right) \quad (4)$$

kur Γ – paviršinė sorbato koncentracija, Γ_s – paviršinė sorbato koncentracija, atitinkanti paviršiaus padengimą monomolekuliniu sluoksniu, β – konstanta, C – adsorbuojamo junginio koncentracija tirpale.

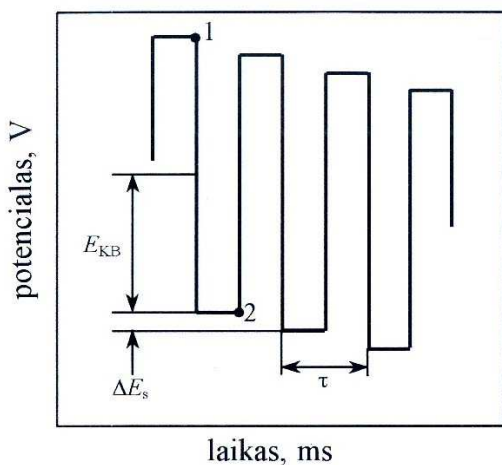
1.2.2. Tirpinimo stadija

Tirpinimo stadijos metu ant darbinio elektrodo sukaupta analitė yra nutirpinama, registruojant srovės arba potencialo kitimą. Dažniausiai naudojamas tirpinimo procesas – anodinė sukaupto metalo oksidacija, atliekama skleidžiant potencialą į teigiamą kaupimo potencialo atžvilgiu pusę. Analiziniai signalai yra metalų anodinio tirpimo smailės, o pats

metodas vadinamas anodine inversine voltamperometrija (AIV). Kai ant elektrodo analizė sukaupama adsorbuoto kompleksinio junginio pavidalu, potencialas paprastai skleidžiamas į neigiamą pusę ir analizinis signalas yra sorbato redukcijos smailė.

Pagrindinės voltamperometrinės tirpinimo metodikos – potencialo tiesinio skleidimo (PTSV), diferencinė impulsinė (DIV) ir kvadratinės bangos (KBV) voltamperometrija. PTSV metodika inversinėje analizėje buvo pradėta naudoti pirmoji, tačiau greitai ją pakeitė žymiai jautresnės diferencinė impulsinė bei kvadratinės bangos voltamperometrijos.

Dar šeštajame dešimtmetyje Barker ir Jenkins [45,46] talpinei srovei sumažinti pasiūlė moduluoti tiesinį potencialo skleidimą poliarografijoje kvadratinės bangos formos kintamąja įtampa. Dėl aparatūrinių problemų metodas buvo pradėtas taikyti elektroanalizėje tik septintojo dešimtmečio pabaigoje [47]. Aštuntajame-devintajame dešimtmetyje svarbų įnašą į kvadratinės bangos voltamperometrijos teoriją ir taikymą konkrečioms elektrocheminėms sistemoms padarė Osteryoung grupės darbai [48-51]. Elektrodi suteikiamas potencialas buvo formuojamas sumuojant laiptinės formos potencialo skleidimą su kvadratinės bangos kintamąja įtampa, kurios periodas τ yra lygus potencialo laiptelio



1 pav. Kvadratinės bangos voltamperometrijos įtampos signalo forma. (a) E_{KB} – kvadratinės bangos amplitudė, ΔE_s – įtampos laiptelio aukštis, τ – periodas, 1,2 – srovės matavimo taškai.

naudojama tirpaluose su nepašalintu deguonimi, nes neblogai kompensuojamos palyginti didelės ir nestabilios deguonies redukcijos srovės [48, 52].

trukmei (1 pav.). Kintamosios įtampos dažnis gali siekti kelis šimtus hercų, o amplitudė paprastai parenkama iš intervalo 10-100 mV. KVB voltamperograma – srovių teigiamo ir neigiamo įtampos impulsų pabaigoje skirtumo priklausomybė nuo skleidimo potencialo. Vienas svarbių kvadratinės bangos voltamperometrijos privalumų, padariusių šį metodą populiareesnį už diferencinę impulsinę voltamperometriją, yra foninių srovių kompensavimas. Pvz., KBV dažnai

1.2.3. Inversinės voltamperometrijos elektrodai

Tinkamas darbinio elektro parinkimas dažnai nulemia inversinio metodo jautrumą bei analizės rezultatų atsikartojamumą. Pagrindiniai reikalavimai elektrodams – mažos foninės srovės, greitos tiriamų analičių elektrocheminės reakcijos, geras rezultatų atsikartojamumas bei nesudėtingas elektrodo pagaminimas.

Metalų inversinėje analizėje naudojami įvairiausių konstrukcijų gyvsidabrio, anglies bei tauriųjų metalų (aukso, platinos) elektrodai [53]. Gyvsidabrio elektrodų (kabančio lašo ir plėveliniai) paplitimą nulėmė ypatingos gyvsidabrio savybės – labai lygus ir lengvai atnaujinamas paviršius, palyginti nesudėtingas išgryninimas, aukštas vandenilio išsiskyrimo viršūtempis.

Kabančio gyvsidabrio lašo elektrodas (KGLE) išbandytas dar šeštajame dešimtmetyje ir nuo to laiko pasiūlyta daug įvairių techninių tokio elektrodo realizacijos sprendimų [54]. Didžiausias KGLE privalumas yra gerai atsikartojantys elektrocheminių matavimų rezultatai. Svarbiausi trūkumai taikant inversinėje analizėje – metalinio gyvsidabrio toksiškumas, sudėtinga aukštos kokybės elektrodo konstrukcija, ribotos tirpalo maišymo galimybės kaupimo stadijos metu, gana plačios metalų tirpimo smailės dėl lėtos metalų difuzijos iš lašo tūrio prie jo paviršiaus. Dėl šių trūkumų jau devintajame dešimtmetyje kabančio gyvsidabrio lašo elektrodą pradėta keisti patogesniu naudoti plėveliniu gyvsidabrio elektrodu (PGE).

Pirmieji gyvsidabrio plėvelę, elektrolitiškai nusodintą ant grafitinio elektrodo, inversiniam voltamperometriniui nustatymui pritaikė Matson ir kt. [55]. Tačiau PGE plačiai paplito tik po to, kai Florence plėvelės pagrindu panaudojo stikliškąją anglį [56]. Platų PGE panaudojimą lėmė tai, kad elektrodas pasižymi dideliu gyvsidabrio paviršiaus ploto ir tūrio santykiu, todėl kaupimo metu vyksta labai greita sukaupto metalo atomų difuzija iš plėvelės tūrio į paviršių.

Gyvsidabrio plėvelė ant stikliškosios anglies pagrindo gali būti formuojama dviem būdais: plėvelė nusodinama analizuojamame tirpale, į jį pridėjus Hg^{2+} jonų (*in situ*), tačiau dažniausiai nusodinama atskirame Hg^{2+} jonų tirpale (*ex situ*). *Ex situ* suformuotų gyvsidabrio plėvelių storis siekia 0,1-1,0 μm , tuo tarpu *in situ* – 1-10 nm [57]. 1973 m. Štulikova [58] nustatė, kad gyvsidabrio plėvelė ant stikliškosios anglies elektrodo nėra ištisinė, o sudaryta iš mikrolašelių, kurių dydis ir tankis priklauso nuo dengimo potencialo, elektrolizės trukmės bei gyvsidabrio jonų koncentracijos tirpale.

Pagrindinis plėvelinis elektrodų trūkumas yra blogesnis rezultatų atsikartojamumas lyginant su kabančio gyvsidabrio lašo elektrodais. Tai susiję su nuolatiniu gyvsidabrio plėvelės savybių kitimu bei pačios stikliškosios anglies paviršiaus pasikeitimu po senos plėvelės nuvalymo ir eilinio poliravimo. Kadangi PGE savybių stabilumas priklauso nuo daugybės faktorių, praktikoje dažniausiai nebandoma aiškintis kiekvieno jų poveikio, o kalbama apie plėvelės „gedimą“ ir plėvelės „gyvavimo trukmę“. Frenzel apžvalginiame straipsnyje [59] apibendrina sukaupią gana empirinio pobūdžio medžiagą apie gyvsidabrio plėvelės formavimosi ir „gedimo“ dėsninumus. Pagrindinėmis PGE, kaip darbinio inversinės analizės elektrodo, savybių blogėjimo priežastimi jis nurodo: gyvsidabrio paviršiaus oksidaciją, kurios metu vyksta netirpių Hg^+ junginių susidarymas; gyvsidabrio lašelių susiliejimą dėl mechaninio poveikio; paviršiaus aktyvių medžiagų adsorbciją ant gyvsidabrio; plėvelės „persotinimą“, kai kartu su amalgama susidaro ir kieta fazė. Nepaisant šių trūkumų, PGE su stikliškosios anglies pagrindu dėl savo paprastumo, kompaktiškumo ir daugeliu atvejų priimtino rezultatų pasikartojamumo lieka labai populiarūs metalų inversinėje analizėje.

1.3. Mangano ir chromo nustatymas inversinės elektroanalizės metodais

1.3.1. Manganas

Nors manganas nepriklauso itin toksiškiems metalams, elektrochemijoje juo domimasi jau gana seniai. Viena mangano ypatybių – tai labai neigiamas Mn(II) redukcijos potencialas, tik labai nedaug teigiamesnis už vandenilio išsiskyrimo potencialą. Be to, mangano nustatymą anodiniais inversiniais metodais apsunkina jo menkas tirpumas gyvsidabryje ir intermetalinių junginių su gyvsidabriu bei kitais metalais susidarymas amalgamoje [60]. Dėl šių priežasčių manganui nustatyti šalia AIV pradėta taikyti ir katodinė inversinė voltamperometrija (KIV), kai analizė sukaupiama ant kietųjų elektrodų oksiduojant Mn^{2+} jonus iki MnO_2 . Dar viena darbų grupė skirta manganui nustatyti adsorbcinės inversinės voltamperometrijos metodu (AdIV).

1.3.1.1. Anodinė inversinė voltamperometrija

Apie mangano nustatymą inversiniais metodais rašoma apžvalginiame darbe [53]. Jame nurodoma, kad elektrochemiškai nustatant manganą panaudojama jo savybė egzistuoti

keliuose oksidacijos laipsniuose. Autoriai teigia, kad Mn^{2+} jonų redukciją ant gyvsidabrio elektrodo vandeniniuose tirpaluose atitinka negrįžtama poliarografinė banga, kurios pusbangio potencialas yra tarp -1,5 ir -1,6 V. Rūgštiniuose tirpaluose nustatymui trukdo išsiskiriantis vandenilis. EDTA ar acetatinio buferio tirpale Mn(II) darbinėje potencialų srityje nesiredukuoja. Tačiau $2 \text{ mol l}^{-1} \text{ KOH} + 5\% \text{ vyno rūgštis}$ tirpale Mn^{2+} jonai ant gyvsidabrio elektrodo esant -0,4 V oksiduojasi. Ant sukamojo platinos elektrodo Mn^{2+} rūgštiniame tirpale oksiduojasi iki Mn(III), o šarminiame tirpale – iki Mn(IV). Redukuojant MnO_4^- priklausomai nuo tirpalo sudėties galima gauti skirtingų oksidacijos laipsnių manganą.

Dėl nepakankamo poliarografijos metodo jautrumo manganui nustatyti pradėti taikyti inversinės elektroanalizės metodai. O'Halloran savo darbe nagrinėjo mangano oksidacijos-redukcijos reakcijų mechanizmus nuolatinės ir kintamos srovės ciklinės voltamperometrijos metodu ant gyvsidabrio elektrodo, bei galimybę nustatyti Mn(II) AIV metodu [61]. Buvo nustatyta, kad kol mangano koncentracija amalgamoje ant elektrodo nesiekia prisotinimo laipsnio, t.y. maždaug $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, reakcija vyksta pagal standartinę elektronų pernašos mechanizmą. Tačiau pasiekus prisotinimo laipsnį, reakcija pradeda vykti pagal dviejų pakopų mechanizmą, ir ant elektrodo negrįžtamai susidaro Mn_2Hg_5 . Nustatant Mn(II) $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaCl}$ terpėje anodiniam tirpinimui buvo naudojama DIV, o darbinio elektrodo pasirinktas plėvelinis gyvsidabrio elektrodas. Straipsnio autorius teigia, kad, nustatant Mn(II) koncentraciją AIV metodu, galima pasiekti $<0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ aptikimo ribą esant 5 min kaupimo trukmei. Vėliau O'Halloran AIV metodą su PGE pritaikė Mn(II) koncentracijoms nustatyti jūros vandenyje [62].

Brett ir Neto savo eksperimentuose Mn(II) nustatyti panaudojo PGE *in situ* padengtą ant stikliškosios anglies [63]. Reikia paminėti, kad šiame darbe mangano anodiniam tirpinimui buvo naudota klasikinė potencialo tiesinio skleidimo voltamperometrija, kuri nepasižymi dideliu jautrumu. Pasirodė, $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ terpėje su $10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ ir $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1} \text{ Hg(II)}$ proceso grįžtamumas labai priklauso nuo potencialo skleidimo greičio. Autoriai padarė išvadą, kad tiesinio skleidimo voltamperometrija nėra tinkamas metodas Mn(II) nustatyti, ir pasiūlė taikyti AIV su kaupimu. Tiriant kitų metalų jonų įtaką mangano nustatymui pasirodė, kad, vario koncentracijai viršijus mangano koncentraciją dešimt kartų, mangano analizinis signalas sumažėja 50% dėl susidarančio vario ir mangano intermetalinio junginio. Tačiau realiuose objektuose mangano dažniausiai būna daugiau negu vario, be to,

varis dažnai aptinkamas su cinku, todėl labiau tikėtina, kad susidarys vario ir cinko intermetalinis junginys.

Wang ir Ye nustatinėjo manganą kraujo plazmoje KBV metodu naudodami sukamąjį stikliškosios anglies elektrodą su *in situ* nusodinta gyvsidabrio plėvele [64]. Autoriai kaupimui naudojo -1,8 V potencialą, o optimalia terpe pasirinko 0,2 mol l⁻¹ H₃BO₃/NaOH buferį (pH 8,0). Žema 9,9 ng l⁻¹ aptikimo riba pasiekta, naudojant 90 s kaupimo trukmę. Buvo iširta ir pašalinių jonų įtaka mangano nustatymui. Pasirodė, kad didžiausią įtaką mangano analiziniams signalams turi Pb²⁺ ir Cu²⁺ katijonai. Pastarasis su manganu sudaro intermetalinį junginį Mn-Cu, o Pb²⁺ su gyvsidabriu labai lengvai sudaro amalgamą, todėl sumažėja mangano analizinis signalas. Gauti analizės duomenys buvo palyginti su atominės absorbcijos spektrometrijos rezultatais ir padaryta išvada, kad abu metodai yra ekvivalentiški.

Be tradicinių gyvsidabrio elektrodų nustatant metalus AIV metodu, buvo naudojami ir modifikuoti kietieji elektrodai. Ypatingo dėmesio yra sulaukę sidabro elektrodai padengti vienu ar keliais metalais (pvz., gyvsidabriu, bismutu, variu), kurie pasižymi kur kas didesniu išsiskiriančio vandenilio viršįtampiu lyginant su grynu sidabru. Piech ir kt. siūlo mangano nustatymui taikyti specialios konstrukcijos sidabro vielos elektrodą su atnaujinama gyvsidabrio plėvele [65]. Tokio tipo elektrodo privalumas yra tas, kad prieš kiekvieną matavimą sidabro vielos elektrodas yra naujai padengiamas gyvsidabrio plėvele, kurio paviršiaus plotas sudaro 7,1 mm², kai tuo tarpu KGLE atveju - tik 1,5 mm². Palyginus eksperimentinius rezultatus gautus su abiem elektrodais 0,01 mol l⁻¹ H₃BO₃/NaOH buferinėje terpėje, esant - 1,75 V kaupimo potencialui bei 2,7 μg l⁻¹ Mn(II) koncentracijai, pasirodė, kad mangano analiziniai signalai naudojant PGE yra maždaug 55 kartus didesni. Sukaupto metalo tirpinimui buvo panaudota DIV. Mangano aptikimo riba įvertinta kaip 0,16 μg l⁻¹, esant 120 s kaupimo trukmei. Tradiciškai buvo tiriama ir pašalinių metalų jonų įtaka mangano nustatymui. Tokie metalų jonai kaip Pb(II), Ni(II), Cr(III), Sb(III) ir Co(II) turėjo įtakos tik tuomet, kai jų koncentracija Mn(II) koncentraciją viršydavo šimtą kartų. Tiesa Cu(II) ir Zn(II) pasižymėjo priešingu poveikiu, t.y. didindavo mangano analizinį signalą atitinkamai 100 % ir 67 %. Tačiau reikia pažymėti, kad šių metalų jonų koncentracijos gamtiniuose mėginiuose yra labai mažos. Taip pat papildomai buvo tirtos mangano nustatymui trukdančios nejoninės paviršinio aktyvumo medžiagos Triton X-100 ir humuso rūgšties įtaka. Metodas buvo pritaikytas Mn(II) nustatymui sniege ir vandenyje iš

čiaupo. Vandens mėginiuose esančios organinės medžiagos buvo ardomos fotolitiškai. Metodika patikrinta naudojant etalonines medžiagas, gauta gera išgava bei maži standartiniai nuokrypiai.

Rezaei ir kt. [66] pėdsakinio Mn(II) nustatymui kviečių ir ryžių miltuose bei daržovėse panaudojo chemiškai modifikuotą bentonito-porfirino anglies pastos elektrodą. Universalioje buferinėje terpėje, kurios pH 6,5, ciklinės voltamperometrijos metodu buvo gauta Mn(II) aptikimo riba 2 ng l^{-1} , kai kaupimo trukmė 4 min. Palyginus eksperimentinius duomenis su atominės absorbcijos spektrometrijos rezultatais buvo nustatyta, kad šie abu metodai yra ekvivalentiški. Nors šiuo metodu Mn(II) nustatyti netrukdo jokie pašaliniai jonai, o metodas pasižymi žema aptikimo riba bei mažais standartiniais nuokrypiais ($< 2,3 \%$), metodas turi trūkumų – tai sudėtingas ir daug laiko užimantis elektrodo paruošimas.

Lesven ir kt. [67] savo darbe sėkmingai pritaikė sukamąjį kietąjį sidabro amalgamos elektrodą manganui nustatyti upės vandenyje. Sukaupto ant elektrodo mangano tirpinimui naudota DIV. Autoriai mangano nustatymui terpe naudojo $0,05 \text{ mol l}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$, tačiau jie taip pat užsimena apie galimybę naudoti amoniakinį buferį arba bet kurį kitą buferį, kurio pH 6-8. Tiriant vandeninius tirpalus, kai yra taikomas ilga kaupimo trukmė bei aukštas kaupimo potencialas, patartina naudoti buferius su didele buferine talpa, kadangi terpės pH šalia elektrodo paviršiaus, esant tokioms sąlygoms, gali pasikeisti dėl išsiskiriančio vandenilio. Mažiausia mangano koncentracija, kurią galima išmatuoti šiuo metodu yra $1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ (esant $-1,75 \text{ V}$ kaupimo potencialui bei 900 s kaupimo trukmei). Šiuo metodu nustatyto mangano kiekis upės vandenyje svyravo tarp 3 ir $15 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$.

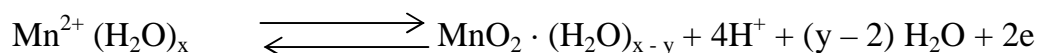
1.3.1.2. Katodinė inversinė voltamperometrija

Straipsnyje apie medžiagų koncentravimą poliarografinėje analizėje [68] aprašytas mangano nustatymas kietų fazių inversinės voltamperometrijos metodu, kurio esmė yra išankstinis elektrocheminis mangano koncentravimas MnO_2 pavidalu ant platinos, grafito, anglies pastos elektrodų paviršiaus. Metodas pasižymi gana žema nustatymo riba $27 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$, bet yra mažai selektyvus. Šio straipsnio autoriai mangano koncentravimui ir nustatymui kietų fazių inversinės voltamperometrijos metodu siūlo naudoti mangano (IV) reakciją su perjodato jonais. Šis pasirinkimas ribojamas tuo, kad Mn(II) su jais mažai tirpaus junginio nesudaro, o mangano aukštesnio oksidacijos laipsnio perjodatas gali būti gautas nuosėdų pavidalu.

Knygoje apie inversinę voltamperometriją [53] aprašomas mangano kaupimas MnO_2 formoje ant grafitinio elektrodo. Elektrolizė vyksta potencialų intervale nuo +0,4 iki +0,5 V, o pagrindiniu elektrolitu rekomenduojamas $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ amoniakinis buferinis tirpalas. Nustatymas ant anglies pastos elektrodo vykdomas 2 mol l^{-1} $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (pH 5). Po 3 min trukmės elektrolizės esant potencialui +0,9 V galima nustatyti $2,7 \mu\text{g l}^{-1}$ ($5 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$) mangano su 2,8 % paklaida. Nustatymo jautrumas žymiai mažesnis didelės joninės jėgos tirpaluose.

Išsamius mangano nustatymo tyrimus atliko Labuda ir kt. [69]. Buvo nustatyta, kad didžiausi mangano analiziniai signalai gaunami $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ acetatinėje buferinėje terpėje (pH 6,5), o papildomas natrio fluorido druskos pridėjimas sumažina divalentės geležies įtaką mangano nustatymui. Naudojant 6 min kaupimo trukmę, buvo pasiekta $3 \mu\text{g l}^{-1}$ aptikimo riba. Šis metodas pritaikytas manganui nustatyti mineraliniame vandenyje, o gauti rezultatai gerai sutapo su ETAAS rezultatais.

Brett ir Neto tyrinėjo MnO_2 redukciją ant platinos ir stikliškosios anglies elektrodų ciklinės voltamperometrijos pagalba [63]. Suminę galimos reakcijos schemą galima pavaizduoti taip:



Tikrovėje reakcijos mechanizmas žymiai sudėtingesnis ir susideda iš kelių stadijų. Taip pat autoriai pažymi, kad nusėdus didesniam MnO_2 kiekiui ant elektrodų, gaunamos dvi smailės (susidaro du sluoksniai su skirtingomis savybėmis). MnO_2 redukcija labai priklauso nuo terpės pH: esant žemam terpės pH (< 4), ne visas netirpus mangano dioksidas yra linkęs nusėsti, o esant aukštam terpės pH (> 12), išsiskiria $\text{Mn}(\text{OH})_2$, kuriam sureagavus su ištirpusiu deguonimi, iškrenta $\text{Mn}(\text{OH})_4$ nuosėdos (abiem atvejais mažėja mangano analizinis signalas). Todėl autoriai siūlo naudoti buferinį neutralaus pH arba šiek tiek rūgštinį tirpalą.

Roitz ir Bruland nustatydami $\text{Mn}(\text{II})$ ant sukamojo stikliškosios anglies elektrodo susidūrė su tam tikru apribojimu, kai mangano koncentracija yra mažesnė negu $0,3 \mu\text{g l}^{-1}$ [70]. Priežastimi tokio efekto galėtų būti tai, kad mangano oksido nusėdimas ant elektrodo yra autokatalitinės prigimties, ir todėl reakcijos inicijavimui reikalinga pakankama mangano koncentracija. Di ir Zhang savo darbe [71] taip pat aprašė analogišką efektą, ir pasiūlė elektrodo paruošimo darbui procedūrą, kurios esmė yra elektrodo poliarizavimas $0,1 \text{ mol l}^{-1}$

¹ NaOH tirpale, skleidžiant įtampą nuo 0 iki 1,2 V (15 kartų ciklas). O prieš atliekant mangano matavimus optimizuotoje 0,04 mol l⁻¹ NH₃-NH₄Cl buferinėje terpėje (pH 9,0), matuojama tol, kol stabilizuojasi elektrodo darbas.

Saterlay ir kt. manganui nustatyti panaudojo KIV metodą, kai analitės kaupimas ir tirpinimas atliekamas veikiant ultragarsui [72]. Šis inversinio elektroanalizės metodo patobulinimas leidžia nustatinėti ypatingai mažas mangano koncentracijas, kurios siekia 0,5 ng l⁻¹ lygį. Toks metodo jautrumas pasiekiamas dėl padidėjusio masės transporto kaupimo metu iš tirpalo prie elektrodo paviršiaus. Be to ultragarsas skatina greitesnę sukaupto ant elektrodo Mn⁴⁺ redukciją, todėl gaunami smalesni mangano analiziniai signalai. Optimizuojant eksperimentines sąlygas buvo pastebėta, kad dažnai naudojama acetatinė buferinė sistema yra jautri temperatūrai (greičiausiai tai yra dėl to, kad acetato-metalo jono kompleksų disociacija priklauso nuo temperatūros). Optimaliomis eksperimentinėmis sąlygomis buvo pasirinkta: 0,5 mol l⁻¹ amonio nitrato terpė (pH 7), +0,85 V kaupimo potencialas ir 14 W cm⁻² ultragarso galingumas. Kaip ir daugeliu atveju, mangano nustatymui trukdė Fe(II) jonai, kurių įtaka, autorių teigimu, gali būti pašalinta elektrolitiškai oksiduojant Fe²⁺ iki Fe³⁺ dar prieš atliekant analizę. Jin ir kt. taip pat tyrė ultragarsinio maišymo įtaką manganui nustatyti naudojant stikliškosios anglies elektrodą ir aptiko, kad mangano analizinis signalas išauga apie 30 kartų [73].

Be tradicinių kietųjų elektrodų manganui nustatyti gali būti taikomi modifikuoti. Jin ir kt. [74] išbandė modifikuotą grafitinį elektrodą, kuris buvo pildomas stireno-akrilnitrilo kopolimeru su grafito milteliais. Pasirodė, kad tokio tipo elektrodas, lyginant su tradiciniu stikliškosios anglies elektrodu, pagerina analizės jautrumą, o mangano nustatymo riba siekia 0,2 μg l⁻¹.

Manganui nustatyti upės dugno nuosėdose buvo pritaikytas ir plono anglies sluoksnio ant keramikinio pagrindo elektrodas, pagamintas iš 2 Ω anglies rezistoriaus [75]. Esant optimalioms sąlygoms, t.y. 0,2 mol l⁻¹ H₃BO₃/0,1 mol l⁻¹ KCl (pH 7,2) ir kaupimo potencialui +0,8 V, aptikimo riba buvo įvertinta kaip 0,2 μg l⁻¹ (kaupimo trukmė 120 s). Taip pat autoriai pažymi, kad nustatinėjant labai mažas Mn(II) koncentracijas (10⁻⁸-10⁻⁷ mol l⁻¹), būtina atlikti išankstinį elektrodo paruošimą poliarizuojant teigiamu potencialu (+1,0 - +1,3 V), kad būtų inicijuotas MnO₂ nukleacijos procesas ant elektrodo. Analizinio signalo priklausomybėje nuo mangano koncentracijos matomos dvi tiesiškumo sritys (spėjama, kad dėl mono- ir kelių sluoksnių MnO₂ susidarymo, nors priežastimi galėtų taip

pat būti ir skirtingų MnO_2 formų susidarymas su kalio intarpais). Iš visų ištirtų pašalinių metalų jonų įtakos mangano nustatymui didžiausią įtaką turėjo Fe(II) .

1.3.1.3. Adsorbcinė inversinė voltamperometrija

Pirmieji mangano nustatymą AdIV metodu aprašė Narayanan ir Neeb, panaudoję eriochromą [76]. Vėliau Wang atliko detalesnius mangano ir eriochromo mėlynojo B bei eriochromo juodojo T kompleksų poliarografinius tyrimus [77]. Buvo nustatyta, kad aptikimo riba manganui yra $0,03 \mu\text{g l}^{-1}$, kai kaupimo trukmė yra 5 min. Optimaliomis eksperimentinėmis sąlygomis buvo pasirinkta 0,02 M piperazin-*N,N'*-bis(2-etan) sulfoninės rūgšties terpė (pH 12), turinti $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ eriochromo juodojo T, kaupimo potencialas - 0,80 V ir sukaupto ant elektrodo metalo tirpinimui taikomas tiesinis potencialo skleidimo režimas. Tiesinė mangano priklausomybė nuo koncentracijos yra iki $16 \mu\text{g l}^{-1}$ ir santykinis standartinis nuokrypis yra 1,5%.

Zhou ir Neeb taip pat ištyrė Mn(II) nustatymą AdIV metodu ant kabančio gyvsidabrio lašo elektrodo, ligandais panaudoję bromo pirogalolo raudonąjį (BPR) ir mordanto raudonąjį 19 (MDR) amoniakinėje buferinėje terpėje. Mangano aptikimo riba su BPR buvo nustatyta 22 ng l^{-1} , o su MDR – 44 ng l^{-1} [78].

Iš įvairių literatūros šaltinių žinoma, kad tam tikri heterocikliniai azojunginiai ir polifenolio triarilmetano dariniai lengvai redukuojasi ant Hg elektrodo ir, todėl jiems reaguojant su Mn(II) sudarantys kompleksiniai junginiai taip pat redukuojasi ant Hg elektrodo. Šios redukcinės smailės gali būti pritaikytos manganui nustatyti. Wang ir Lu savo darbe [79] tyrė mangano nustatymą naudojant 2-(5'-bromo-2'-piridilazo)-5-dietilaminofenolį (5-Br-PADAF) ant kabančio gyvsidabrio lašo elektrodo. Tradicinėje amoniakinėje buferinėje terpėje, esant $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ 5-Br-PADAF, aptikimo riba įvertinta kaip $0,2 \mu\text{g l}^{-1}$ esant 1 min kaupimo trukmei. Pasirodė, kad mangano nustatymui įtakos neturi Ca^{2+} ir Mg^{2+} jonai, nors jie trukdo naudojant eriochromą juodąjį T.

1.3.1.4. Mangano elektroanalizinio nustatymo tyrimų rezultatų apibendrinimas

Mangano nustatymo elektroanalizininiais metodais darbų apžvalga rodo, kad šie metodai taikomi jau labai seniai – apie tris dešimtmečius. Nors jau pirmuosiuose darbuose apie mangano nustatymą anodinės inversinės voltamperometrijos metodu buvo paskelbtos itin žemos aptikimo ribos, tačiau ir toliau šie darbai buvo tęsiami – nagrinėjamas trukdantis kitų

metalų jonų veikimas, manganas nustatinėjamas įvairiose terpėse, taikomi modifikuoti kietieji negyvsidabriniai elektrodai. Visgi, paskutinių dešimtmetį grįžtama prie gyvsidabrio ar jo amalgamos elektrodų – kaip tinkamiausių mangano anodinei inversinei voltamperometrijai.

Dėl mangano menko tirpumo gyvsidabryje ir labai neigiamo išsiskyrimo potencialo buvo vystoma ir katodinė inversinė voltamperometrija – kaupiant ant įvairių elektrodų mangano dioksida, o po to jį redukuojant iki metalinio mangano. Nors buvo gauta ir neblogų rezultatų, tačiau pasirodė, kad pats MnO_2 sukaupimas yra gana komplikotas procesas – pavyzdžiui, dažnai tam trukdo visuose gamtiniuose vandenyse esantis $Fe(II)$.

Paskutiniajame XX a. dešimtmetyje buvo paskelbta ir darbų apie mangano adsorbcinę inversinę voltamperometriją. Nustatytos aptikimo ribos yra žemos, tačiau šių metodų praktinis pritaikymas nebuvo gerai ištirtas, todėl, matyt, pastaruoju metu mangano adsorbcinė inversija nėra plačiau vystoma ir tobulinama.

1.3.2. Chromas

Chromas priklauso metalams, kurių tirpumas gyvsidabryje yra itin mažas, todėl jo sukaupimas gyvsidabrio amalgamos pavidalu ir nustatymas anodiškai tirpinant yra praktiškai neįmanomas. Todėl chromui nustatyti pradėti naudoti voltamperometriniai metodai, kurie rėmėsi $Cr(VI)$ redukcija iki $Cr(III)$ ir buvo skirti nustatyti didelėms chromo koncentracijoms. Mažesnėms chromo koncentracijoms nustatyti buvo panaudota $Cr(III)$ redukcija iki $Cr(II)$. Buvo pastebėta, kad metodo jautrumas padidėja pridėjus ligandų, sudarančių kompleksus su $Cr(III)$ jonais. Kadangi redukuojant $Cr(II)$ iki $Cr(0)$ analizinis chromo signalas sutampa su vandenilio redukcijos procesu, šis redukcijos etapas neįgavo platesnio pritaikymo nustatant chromą [21]. Jau ne vieną dešimtmetį chromui nustatyti dažniausiai naudojama katalitinė adsorbcinė sistema, kai sukauptas ant elektrodo chromo kompleksas su DTPA (dietilentriaminpentaacto rūgštis), redukuojamas potencialą skleidžiant į neigiamą pusę ir dalyvaujant nitrato jonams.

1.3.2.1. Katalitinė adsorbcinė voltamperometrija

Pirmieji chromo nustatymą katalitinės adsorbcinės voltamperometrijos metodu (KAdV) savo darbe dar 1966 m. aprašė Tanaka ir Ito [80]. Jie poliarografiškai tyrė $Cr(III)$ -EDTA komplekso ir NO_3^- katalitinę reakciją. Vėliau šią sistemą nagrinėjo Zarębski [81], kuris

nustatė, kad poliarografiniam Cr(VI) ir Cr(III) nustatymui tinkamesnis ligandas yra DTPA negu EDTA (etilendiamintetraacto rūgštis), o nitrato pridėjimas gerokai padidina poliarografinės analizės jautrumą.

Išsamius tyrimų duomenis savo straipsnyje pateikė Golimowski ir kt. [82], tyrinėję Cr(III)-DTPA komplekso adsorbciją ant kabančio gyvsidabrio lašo elektrodo CH₃COONa-DTPA-NaNO₃ tirpale esant pH 6,2 ir –0,1 V kaupimo potencialui. Autoriai nustatė, kad tiek Cr(VI), tiek Cr(III) 0,1 mol l⁻¹ acetatiniame buferiniame tirpale su 0,01 mol l⁻¹ DTPA analiziniai signalai yra toje pačioje vietoje, nes prie neigiamesnio negu –0,05 V potencialo dėl Cr(VI) redukcijos susidaro Cr(III)-DTPA kompleksas. Nitrato įtaka buvo tiriama ciklinės voltamperometrijos metodu. Voltamperogramose aiškiai matyti, kad dėl Cr(II) komplekso oksidacijos nitrato jonais išauga katodinė smailė, kai tuo tarpu Cr(II)-DTPA komplekso ant elektrodo išsikvojimas sukelia anodinės smailės išnykimą. Taip pat straipsnio autoriai patvirtino tą faktą, kad suminiam chromo nustatymui tinkamesnis ligandas yra DTPA negu EDTA, nes skiriasi šių abiejų ligandų adsorbcijos ant gyvsidabrio elektrodo savybės. Metodas buvo sėkmingai pritaikytas įvairių gamtinių vandenių analizei. Metodo aptikimo riba įvertinta kaip 0,02 μg l⁻¹ esant 3 min kaupimo trukmei.

Nustatant chromą KAdV metodu buvo pritaikyti ir kiti ligandai, kurie su chromu sudaro kompleksus ir po to yra adsorbuojami ant elektrodo paviršiaus. Tai trietilentetraminoheksaacto rūgštis (TTHA), 1,5-difenilkarbazidas, 2,2-bipiridinas (BPY) ir kupferonas (KPF).

Gao ir kt. bendram chromo kiekiui nustatyti pritaikė komplekso Cr(III)-BPY ir NO₂⁻ katalitinę reakciją 0,1 mol l⁻¹ amoniakiniame buferyje (pH 9,3) [83]. Tuo tarpu Korolczuk patobulino šią sistemą, metodą pritaikydamas Cr(VI) formos nustatymui [84]. Prieš atliekant chromo nusodinimą ant elektrodo, mėginys yra paveikiamas Al(III) ir tuomet pašarminamas amoniakiniu buferiu. Kai kaupimo potencialas yra neigiamesnis negu –1,5 V, tuomet redukuojasi tik Cr(VI) iki Cr⁰, kai tuo tarpu Cr(III) nusodintas ant Al(OH)₃ nesiredukuoja. Toliau Cr⁰ amoniakiniame buferyje oksiduojasi iki Cr(III) ir tuomet sudaro Cr(III)-BPY kompleksą, kuris adsorbuojasi ant elektrodo paviršiaus. Tiesa, Al(III) pridėjimas į terpę mažina Cr(VI) analizinį signalą. Tai greičiausiai vyksta dėl Al(OH)₃ nusėdimo ant elektrodo, todėl yra siūloma naudoti kompromisinę Al(III) koncentraciją, kuri yra lygi 5 · 10⁻⁵ mol l⁻¹ ir kuri Cr(VI) analizinius signalus mažina maždaug 10 % [85].

Palrecha ir kt. tyrinėjo Cr(III)-TTHA komplekso susidarymo, adsorbcijos ir redukcijos mechanizmą [86]. Wang ir kt. nustatė, kad KPF (N-nitrozo-N-fenilhidroksilamino amonio druska) gali sudaryti kompleksus su Cr(III) ir pats katalizuoti redukuoto komplekso oksidaciją [87]. Tiesa, autoriai straipsnyje nepateikia detalesnės informacijos apie KPF veikimo mechanizmą.

3 lentelėje pateiktos dažniausiai naudojamos katalitinės sistemos, taikytos chromui nustatyti ir pasiektos chromo aptikimo ribos.

3 lentelė

Katalitinės sistemos, panaudotos chromui nustatyti adsorbcinės voltamperometrijos metodu [88]

Ligandas	Oksidatorius	Aptikimo riba, ng l ⁻¹	Kaupimo trukmė, s
DTPA	NO ₃ ⁻	0,8 - 5,2	20 - 120
TTHA	NO ₃ ⁻	15,6 - 301,6	60 - 270
KPF	KPF	1,0	60
BPY	NO ₂ ⁻	1,0	5

Kabančio gyvsidabrio lašo elektrodas yra populiariausias nustatant chromą adsorbcinės voltamperometrijos metodu. Platus KGLE naudojimas paplito dėl jo lygaus vienodo paviršiaus, ant kurio gali vykti optimali adsorbcija, bei dėl lengvai atnaujinamo paviršiaus. Tačiau KGLE turi ir keletą trūkumų ir vienas jų yra gyvsidabrio toksiškumas. Be to, gyvsidabrio lašas yra mechaniškai nepatvarus ir jį sunku pritaikyti srautinėse sistemose [89]. Dėl šių priežasčių buvo bandoma pritaikyti ir kitus elektrodus.

Srautinėse sistemose patogiu naudoti gyvsidabrio plėvelės elektrodus. Dažniausiai gyvsidabrio plėvelė yra padengiama ant stikliškosios anglies elektrodo [90]. Plėvelinį gyvsidabrio elektrodą, nusodintą ant stikliškosios anglies, Cr(VI) nustatyti sėkmingai pirmieji panaudojo Dobney ir kt. Esant 60 s kaupimo trukmei CH₃COONa-DTPA-NaNO₃ tirpale (pH 6,1) jie pasiekė 0,2 ng l⁻¹ aptikimo ribą [91]. Literatūroje yra aprašyti keli atvejai, kai gyvsidabrio plėvelės buvo dengiamos ir ant kitų metalų paviršių. Pereira ir kt. naudojo 25 μm skersmens aukso diską, ant kurio buvo dengiama gyvsidabrio plėvelė iš parūgštinto 6 · 10⁻³ mol l⁻¹ HgCl₂ tirpalo esant 0,0 V potencialui. Naudojant tokio tipo elektrodą acetatinio buferio, DTPA ir nitrato jonų tirpale buvo pasiekta 0,8 μg l⁻¹ chromo aptikimo

riba (20 s kaupimo trukmei). Papildomai į terpę iš anksto buvo pridedama 1 mmol l^{-1} KMnO_4 , kad visas Cr(III) būtų oksiduotas iki Cr(VI) [92].

Wang ir kt. chromui nustatyti pritaikė gyvsidabrio plėvele padengtą iridžio elektrodą [89]. Iridžio elektrodas buvo paruoštas iš 1cm ilgio ir $150 \mu\text{m}$ skersmens iridžio vielos, kuri buvo įlydyta į stiklinį vamzdelį. Toks elektrodas buvo gerai nuvalomas ir 5 mmol l^{-1} $\text{HgCl}_2/0,1 \text{ mol l}^{-1}$ HClO_4 tirpale suteikus $-0,4 \text{ V}$ potencialą 40 min dengiamas gyvsidabrio plėvele. Terpė chromui nustatyti buvo $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ DTPA, $0,04 \text{ mol l}^{-1}$ natrio acetato ir $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ natrio nitrato tirpalas (pH 5,6). Pasiiekta chromo aptikimo riba $0,5 \mu\text{g l}^{-1}$ esant kaupimo trukmei 10 min. Kitame straipsnyje Wang ir kt. [93] teigia, kad Cr(III) analizinis signalas yra nestabilus, t.y. analizinis signalas mažėja kol visai išnyksta. Toks efektas aiškinamas laipsnišku Cr(III)-DTPA komplekso vartimu į elektrochemiškai neaktyvų kompleksą. Šio efekto pašalinimui straipsnio autoriai siūlo naudoti specialios konstrukcijos celę su zonu, per kurią teka terpė su nustatoma analite, o taip pat į analizuojamą tirpalą pridedant kalio permanganato.

Bismutu dengtą stikliškosios anglies elektrodą Lin ir kt. savo darbe pritaikė Cr(VI) nustatyti upės vandenyje [94]. Bismuto plėvelė ant stikliškosios anglies paviršiaus buvo nusodinama iš $0,5 \text{ mg l}^{-1}$ bismuto jonų tirpalo per 120 s esant $-1,20 \text{ V}$ potencialui. Cr(VI) kiekio matavimai upės vandens mėginiuose buvo atliekami be išankstinio mėginio apdorojimo, naudojant adsorbcinę katalitinę Cr(III)-DTPA ir NO_3^- jonų sistemą. Aptikimo riba upės vandenyje siekė $15,6 \text{ ng l}^{-1}$ Cr(VI) esant kaupimo trukmei 7 min. Jorge ir kt. [95] upės mėginių apdorojimui taikė 4 valandų švitinimą UV spinduliais ($\lambda = 254 \text{ nm}$), kad suardytų ne tik vandenyje esančius organinius junginius bei paviršinio aktyvumo medžiagas, o taip pat ir tam, kad Cr(III) pereitų į Cr(VI) ir būtų galima išmatuoti bendrą chromo koncentraciją.

Young ir kt. bismutu padengtą stikliškosios anglies elektrodą pritaikė nustatyti chromo koncentracijai kraujo mėginiuose [96]. Bismuto plėvelė buvo padengiama nupoliruotą stikliškosios anglies elektrodą panardinus į bismuto jonų tirpalą ir 120 s dengiant esant $-1,20 \text{ V}$ potencialui. KAdV šiuo atveju buvo derinama su sudėtingu oksidacijos procesu, pašalinančiu biologinių organinių junginių matricos įtaką. Visų pirma, į kraujo mėginį buvo pridedama azoto rūšties iki pH 3,0, kad inhibuotų katalazės fermentus. Inhibavus šiuos fermentus, į analizuojamą mėginį pridedama H_2O_2 (0,2 %) ir mėginys paveikiamas UV spinduliais (5,5 W galia) tam, kad sužadintų hidroksilo radikalus, suardytų organinius

junginius bei išlaisvintų chromą iš sudėtingų organinių kompleksinių junginių. Po tokių matavimų apdorojimo procedūrų chromas nustatomas naudojant adsorbcinę katalitinę Cr(III)-DTPA ir NO_3^- jonų sistemą. Buvo nustatyta $6,0 \pm 0,3 \mu\text{g l}^{-1}$ chromo koncentracija kraujyje, kuri buvo patvirtinta atlikus matavimus atominės absorbcinės spektrometrijos metodu.

Baš [97] Cr(VI) nustatyti upės vandenyje pritaikė specialios konstrukcijos sidabro elektrodą su atsinaujinančiu gyvsidabrio paviršiumi. Elektrodo atsinaujinimo procedūra vyksta, kai sidabro viela yra įtraukiama į gyvsidabriu pripildytą talpyklą (tuo metu sidabro viela pasidengia nauju gyvsidabrio plėvelės sluoksniu) ir išstumama į analizuojamą tirpalą prieš atliekant matavimą. Cr(VI) buvo nustatomas naudojant adsorbcinę katalitinę Cr(III)-DTPA ir NO_3^- jonų sistemą. Vėliau Grabarczyk ir kt. sidabro elektrodą su atsinaujinančiu gyvsidabrio paviršiumi panaudojo Cr(VI) nustatyti dirvožemio ekstrakto. Dėl ypatingos konstrukcijos elektrodas pasižymi stabilumu ir lengvai regeneruojamu gyvsidabrio paviršiumi. Tai yra labai svarbu dėl dirvožemio ekstrakto esančių paviršinio aktyvumo bei humusinių medžiagų [98].

Chromo nustatymo KAdV metodu plačiausiai naudojama pritaikymo sritis yra gamtinių vandenų analizė. Chromas buvo nustatomas upių, ežerų, nuotekų, jūros vandenyse. Pavyzdžiui, Bobrowski ir kt. tyrė Dunajeco (Lenkija) upės vandenį [99]. Esant optimizuotoms sąlygoms Cr(VI) nustatymui netrukdo Cr(III) perteklius, o Cr(VI) aptikimo riba siekia 4 ng l^{-1} , esant 20 s kaupimo trukmei. Bendras chromo kiekis analizuojamame tirpale nustatomas tuomet, kai prieš matavimus mėginis yra apdorojamas UV spinduliuote (4 h), kad Cr(III) būtų oksiduotas iki Cr(VI). Analizuojamas vanduo inversiniei voltamperometrinei analizei buvo tik nufiltruojamas ir tiriamas be jokio specialaus mėginio paruošimo. Į upės vandenį buvo pridedami $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ acetatinio buferio (pH 6,0), $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ DTPA ir $0,25 \text{ mol l}^{-1}$ NaNO_3 priedai ir nustatytos $0,2-89,2 \mu\text{g l}^{-1}$ bendro chromo koncentracijos. Atskirų chromo formų koncentracijos: $0,1-85,2 \mu\text{g l}^{-1}$ Cr(III) ir $0,07-3,5 \mu\text{g l}^{-1}$ Cr(VI). Chromo koncentracijos svyravimai upėje priklauso nuo metų laiko bei vandens paėmimo vietos atstumo nuo galimo taršos šaltinio. Tiriant gamtinius vandenius Niewiara ir kt. pasiūlė papildomai į sistemą dėti pirogeninio silicio dioksido, kuris iš analizuojamo tirpalo pašalina paviršinio aktyvumo medžiagas bei sumažina organinės matricos įtaką [100].

Chromo nustatymas gamtiniuose vandenyse voltamperometriniais metodais dažniausiai nereikalauja sudėtingų mėginio apdorojimo procedūrų. Tuo tarpu daugumas kitų gamtinių

mėginių, tokių kaip dirvožemis, uolienos ar dugno nuosėdos yra kietos būsenos. Chromas tokioje būsenoje gali būti riboto tirpumo arba visai netirpus, priklausomai nuo to, kokių junginių pavidale jis gamtiniuose mėginiuose. Grabarczyk ir kt. pasinaudojo DTPA ligando savybėmis lengvai suformuoti kompleksus ir taip išekstrahuoti visas netirpias chromo formas iš dirvožemio [101]. Ekstrahavimas buvo vykdomas amonio sulfato/amonio hidroksido buferiu pH 9,5 su $0,02 \text{ mol l}^{-1}$ DTPA. Išekstrahuotas chromas buvo nustatomas KAdV metodu (acetatinio buferio, DTPA ir nitrato jonų terpėje). Nustatyta $40,2 \pm 0,60 \text{ g kg}^{-1}$ chromo koncentracija dirvožemio pavyzdyje.

Katalitinės adsorbcinės voltamperometrijos metodas buvo pritaikytas bendram Cr(VI)/Cr(III) kiekio nustatymui cemento matricoje [102], terpe naudojant $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ DTPA, $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ KNO_3 ir $0,04 \text{ mol l}^{-1}$ CH_3COOH tirpalą. Atskiroms Cr(VI) ir Cr(III) formoms išmatuoti trukdė S^{2-} ir Fe^{2+} , kadangi parūgštinus ekstrakcijos tirpalą šios medžiagos redukuoja Cr(VI).

1.3.2.2. Cr(VI) ir Cr(III) formų atskyrimas voltamperometrijuose matavimuose

Tyrinėdamas chromo nustatymą poliarografijos metodu Zarębski priėjo išvados, kad, esant tirpale vienodoms Cr(III) ir Cr(VI) koncentracijoms, neįmanoma išmatuoti bendro chromo kiekio mėginyje prieš tai neatlikus oksidacinių formų atskyrimo, nes Cr(III) ir Cr(VI) duoda skirtingo dydžio redukcines sroves [81]. Tuo tarpu Golimowski ir kt. [82] savo darbe teigia, kad vienodų koncentracijų Cr(VI) ir Cr(III) duoda vienodo dydžio redukcines sroves. Zarębski teoriją netrukus patvirtino Torrance ir kt. [103]. Jie taip pat teigė, kad norint nustatyti tikslią chromo koncentraciją yra būtina atskirti jo chemines formas. Buvo pasiūlyta pervesti Cr(III) į Cr(IV) formą virinant mėginį bromo vandenyje. Olsen ir kt. Cr(III) oksidacijai iki Cr(VI) naudojo kalio permanganato priedus [104].

Norint nustatyti tik Cr(VI) koncentraciją, reikalingas Cr(III) jonų pašalinimas iš gamtinio mėginio. Grabarczyk ir kt. pasiūlė naudoti nitrilotriacto rūgšties ligandą (NTA), kuris su Cr(III) jonais sudaro inertišką kompleksą ir Cr(III) nėra redukuojamas toliau vykdomuose chromo nustatymo etapuose. Tuo tarpu Cr(VI) elektrochemiškai redukuojasi iki Cr(III) ir sudaro kompleksą su DTPA ligandu, kompleksas adsorbuojamas ir redukuojamas ant elektrodo paviršiaus, o po to katalitiškai oksiduojamas nitrato jonais. Šiuo metodu Cr(VI) koncentraciją galima nustatyti net ir esant 100 ar 1000 kartų Cr(III) pertekliui [105].

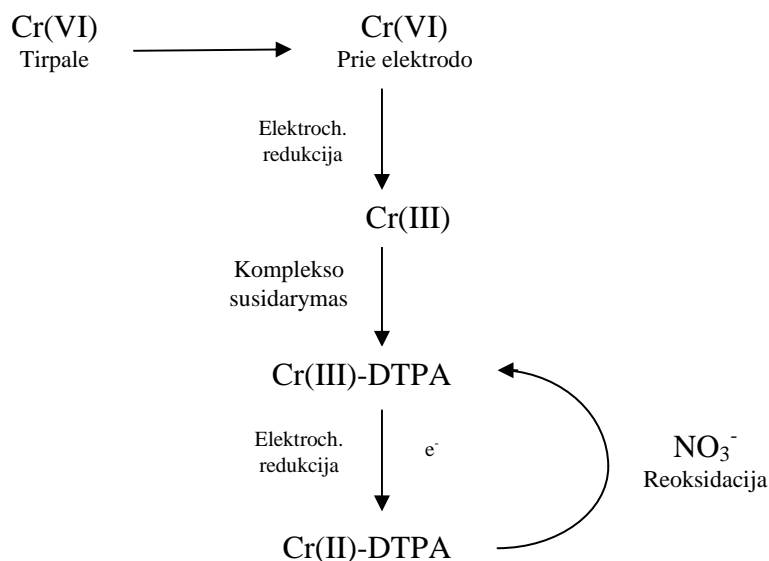
Korolczuk pasiūlė dar vieną Cr(III) jonų eliminavimo iš tirpalo metodą. Cr(VI) jonai prie neigiamesnio nei -1,5V potencialo yra redukuojami iki metalinio chromo. Po to Cr(III) jonai su Al(OH)₃ yra nusodinami Cr(OH)₃ pavidalu ir nėra redukuojami tolesniuose etapuose. Nusodinus Cr(III) jonus, Cr(0) amoniakiniame buferyje elektrochemiškai oksiduojamas iki Cr(III), susidaro kompleksas su BPY, kuris adsorbuojamas ant elektrodo paviršiaus ir redukuojamas esant nitrato jonų priedui. Tačiau buvo nustatyta kad Al(III) ne tik pašalina Cr(III) jonus, bet ir sumažina Cr(VI) analizinius signalus. Todėl šis metodas neįgavo praktinio pritaikymo nustatant Cr(VI) koncentracijas [85].

Grabarczyk pasiūlė metodiką ekstrakcijos būdu iš kietos matricos išskirtam Cr(VI) atskirti ir nustatyti. Ekstrakcijos esmė yra išgauti elektrochemiškai aktyvią Cr(VI) ir neaktyvią Cr(III) formas. Šiam tikslui analizuojamas kietos fazės mėginys ekstrahuojamas 0,2 mol l⁻¹ (NH₄)₂SO₄/NH₄OH + 0,1 mol l⁻¹ EDSS (*S,S*-etilendiamin-*N,N'*-trinatrio druska) (pH 9,5) tirpalu. Šiuo atveju Cr(III) su EDSS sudaro elektrochemiškai neaktyvų kompleksą, kai tuo tarpu Cr(VI) pereina į tirpalą chromato jonų pavidalu. Esant optimalioms ekstrakcijos sąlygoms, Cr(VI) išgava siekia daugiau kaip 95 %. Toliau Cr(VI) nustatymas atliekamas naudojant acetatinio buferio-DTPA- nitrato jonų katalitinę adsorbcinę sistemą. Taip galima nustatyti Cr(VI) koncentraciją net ir tuo atveju, kai Cr(III) koncentracija yra didesnė už Cr(VI) net 1000-2000 kartų [106].

Pats paprasčiausias ir plačiausią pritaikymą įgavęs Cr(VI) ir Cr(III) formų atskyrimo ir nustatymo metodas yra paremtas skirtingų savybių Cr(VI)-DTPA ir Cr(III)-DTPA kompleksų susidarymu. Buvo išsiaiškinta, kad Cr(III) labai lėtai reaguoja su DTPA ligandais susidarant inertiškam kompleksui. Bobrowski ir kt. atliko tyrimus ir nustatė, kad į tirpalą pridėjus DTPA ligando Cr(VI) analiziniai signalai sumažėja maždaug 15% h⁻¹, kai tuo tarpu Cr(III) signalai visiškai išnyksta per 40 min. Dėl tokio greito Cr(III)-DTPA analizinių signalų sumažėjimo galima Cr(VI) koncentraciją gamtiniuose mėginiuose nustatyti esant 50 kartų Cr(III) pertekliui. Vienintelė Cr(III) jonų pašalinimo sąlyga – 30 min tirpalo išlaikymas, pridėjus DTPA priedo [99].

1.3.2.3. Chromo katalitinio adsorbcinio nustatymo tyrimų rezultatų apibendrinimas

Kaip rodo literatūros apie chromo nustatymą analizė, dažniausiai naudojama yra acetatinio buferio, DTPA ir nitrato jonų katalitinė adsorbcinė sistema. Šioje sistemoje vykstančių reakcijų apibendrintas mechanizmas pateiktas 2 pav.



2 pav. Chromo katalitinio adsorbcinio nustatymo su DTPA ir NO₃⁻ mechanizmas.

Tai bene pati sudėtingiausia sistema naudojama elektrocheminėje analizėje – daugiastadijinė, apimanti elektrocheminius ir cheminius procesus. Nors ir labai gerų rezultatų buvo jau pasiekta Golimowskio dar devintajame dešimtmetyje, metodas vis buvo tobulinamas – ieškoma naujų ligandų, katalitinių sistemų. Vietoje tradicinio adsorbcinėje voltamperometrijoje kabančio gyvsidabrio lašo išbandyti gyvsidabrio plėveliniai elektrodai, padengti ant aukso, iridžio, bismuto, sidabro paviršiaus. Beje, straipsniuose nurodomos chromo aptikimo ribos yra nerealiai mažos – gali būti, kad eksperimentai buvo atliekami daugiausia modeliniuose tirpaluose, siekiant ko geresnio rezultato panaudojus naujo tipo elektrodus. Nemažai darbų skirta ir chromo nustatymui įvairiose sudėtingose matricose – kraujyje, kietos fazės mėginiuose. Daug dėmesio šiuo metu skiriama ir sudėtingai problemai – Cr(VI) bei Cr(III) formų atskyrimui bei toksiško Cr(VI) nustatymui.

1.4. Darbo tikslas ir uždaviniai

Šio darbo tikslas buvo ištirti mangano ir chromo nustatymo inversiniais elektroanalizininiais metodais galimybes.

Darbo tikslui pasiekti reikėjo spręsti uždavinius:

1) įsisavinti inversinės voltamperometrijos metodus, elektrodus bei elektrocheminių eksperimentų procedūras,

- 2) atlikti mangano ir chromo inversinio elektroanalizinio nustatymo sąlygų tyrimus ir jas optimizuoti,
- 3) įvertinti mangano ir chromo inversinio elektroanalizinio nustatymo analizines charakteristikas – jautrumą, aptikimo ribas, trukdančią kitų metalų įtaką,
- 4) palyginti paruoštą metodiką mangano nustatymui geriamajame vandenyje anodinės inversinės voltamperometrijos metodu su standartizuota fotometriniu metodu naudojant formaldoksimą,
- 5) išbandyti paruoštą metodiką chromo formų Cr(VI) ir Cr(III) nustatymui cimente.

2. DARBO METODIKA

2.1. Medžiagos, reagentai, tirpalai

Pradinis etaloninis $1,0 \text{ g l}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ tirpalas buvo paruoštas, ištirpinus $0,90 \text{ g MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (čda) distiliuotame vandenyje, parūgštintame 25 ml konc. HCl, ir praskiedus iki 250 ml .

Pradiniai etaloniniai $1,0 \text{ g l}^{-1} \text{ Cr(VI)}$ ir Cr(III) tirpalai buvo paruošti atitinkamai ištirpinus $0,93 \text{ g K}_2\text{CrO}_4$ (osč) ir $2,40 \text{ g KCr(SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ (čda) distiliuotame vandenyje ir praskiedus iki 250 ml .

Darbe naudotas $50 \text{ mg l}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$ tirpalas buvo gaminamas $1,3 \text{ ml}$ $9,6 \text{ g l}^{-1}$ gyvsidabrio nitrato tirpalo ($\text{Hg(NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) (čda), parūgštinant 25 ml konc. HCl distiliuotame vandenyje ir praskiedžiant iki 250 ml .

$9,6 \text{ g l}^{-1}$ gyvsidabrio nitrato tirpalas ruošiamas: į 250 ml įpilama 10 ml koncentruotos azoto rūgšties, praskiedžiama distiliuotu vandeniu, dar įdedama 5 g skysčio nuo drėgmės pritraukusios gyvsidabrio (II) nitrato druskos ir tuomet praskiedžiama iki žymės. Tiksliai $\text{Hg(NO}_3)_2$ tirpalo koncentracija nustatoma titruojant $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ natrio chlorido tirpalu, kuris ruošiamas iš fiksanalo.

Pradinis $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ natrio hidrokarbonato tirpalas buvo ruošiamas ištirpinus $0,84 \text{ g NaHCO}_3$ (chč) druskos distiliuotame vandenyje ir praskiedus iki 100 ml .

Fosfatinis ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$) buferinis tirpalas pH $6,86$ buvo ruošiamas iš fiksanalo.

Reikiamos koncentracijos druskos, sieros ir azoto rūgšties tirpalai buvo ruošiami, skiedžiant pradinius 3 mol l^{-1} koncentracijos tirpalus, atitinkamai paruoštus iš koncentruotos HCl (Merck, p.a.), H_2SO_4 (Merck, p.a.) ir HNO_3 (Merck, p.a.).

Kalcio nitrato, kalcio chlorido, natrio nitrato, magnio sulfato, natrio chlorido, geležies(III) nitrato, amonio geležies(II) sulfato, natrio karbonato tirpalai buvo ruošiami iš kristalinių $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (chč), CaCl_2 (bevandenis) (chč), NaNO_3 (chč), $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (osč), NaCl (chč), $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (chč) ir $(\text{NH})_2\text{Fe(SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (chč), Na_2CO_3 (chč).

Tikslios $0,0217 \text{ mol l}^{-1} \text{ KmnO}_4$ tirpalas gautas titruojant druskos rūgštimi.

Pradinis $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ natrio acetato tirpalas buvo paruoštas ištirpinus $5,64 \text{ g CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ocč) druskos distiliuotame vandenyje ir praskiedus iki 250 ml . Acetatinio buferio tirpalas buvo ruošiamas $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ natrio acetato tirpalą parūgštinant $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ acto rūgštimi (chč) iki reikiamo tirpalo pH.

5,0 mol/l natrio nitrato tirpalas buvo paruoštas ištirpinus 21,25 g NaNO_3 (chč) druskos distiliuotame vandenyje ir praskiedus iki 50 ml.

0,035 mol l⁻¹ DTPA (dietilentriaminpentaacto rūgštis) ligando tirpalas buvo ruošiamas tirpinant 1,38 g DTPA (Fluka) distiliuotame vandenyje su 0,1 ml konc. amoniako tirpalo priedu ir skiedžiant iki 100 ml.

0,035 mol l⁻¹ EDTA (etilendiamintetraacto rūgštis) ligando tirpalas buvo paruoštas 0,65 g EDTA (Fluka) ištirpinus distiliuotame vandenyje su 0,1 ml konc. amoniako tirpalu ir praskiedus iki 50 ml.

0,035 mol l⁻¹ CDTA (cikloheksandiamintetraacto rūgštis) ligando tirpalas buvo paruoštas 0,61 g CDTA (Fluka) ištirpinus distiliuotame vandenyje su 0,1 ml konc. amoniako tirpalu ir praskiedus iki 50 ml.

Tirpalų gamybai buvo naudotas vieną kartą distiliuotas vanduo ($\kappa = 5-8 \mu\text{S}/\text{cm}$).

Tirpalai buvo daearuojami azotu iš baliono.

Cemento, kuriame buvo nustatinėjamas Cr(VI), markė – pilkas portlandcementis CIIA-L42,5N.

Formaldoksimo tirpalas buvo ruošiamas ištirpinant 10 g hidroksilamonio chlorido ($\text{NH}_2\text{OH}/\text{HCl}$) (Fluka, p.a.) maždaug 50 ml distiliuoto vandens, pridėdant 5 ml 35% formaldehido (Aldrich, p.a.) tirpalo ir praskiedžiant distiliuotu vandeniu iki 100 ml.

Reikiamos koncentracijos EDTA ligando tirpalas (0,24 mol l⁻¹) buvo ruošiamas ištirpinus 9 g trilono B (chč) nedideliame kiekyje distiliuoto vandens, pridėjus 1,9 g natrio hidroksido (chč) ir praskiedus distiliuotu vandeniu iki 100 ml.

Hidroksilamonio chlorido/amoniako tirpalas paruošiamas sumaišius lygiomis tūrio dalimis 6 mol l⁻¹ koncentracijos hidroksilamonio chlorido tirpalas ir 4,7 mol l⁻¹ koncentracijos amoniako tirpalas. Hidroksilamonio chlorido tirpalas buvo ruošiamas ištirpinus 10,5 g hidroksilamonio chlorido distiliuotame vandenyje ir praskiedžiama iki 25 ml. Amoniako tirpalas ruošiamas praskiedus 35 ml koncentruoto amoniako (chč) distiliuotu vandeniu iki 100 ml.

700 mg l⁻¹ Moro druskos tirpalo gamybai iš pradžių paruošiamas 3 mol l⁻¹ koncentracijos sieros rūgštis tirpalas. Po to ištirpinamas 70 mg Moro druskos $(\text{NH})_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (chč) nedideliame kiekyje distiliuoto vandens, pridėdama 0,1 ml 3 mol l⁻¹ koncentracijos sieros rūgštis tirpalo ir praskiedžiama iki 250 ml.

4 mol l⁻¹ natrio hidroksido tirpalas ruošiamas ištirpinus 16 g natrio hidroksido (chč) distiliuotame vandenyje ir praskiedus iki 100 ml.

Reikiamos koncentracijos etaloninis mangano tirpalas (100 mg l⁻¹) ruošiamas praskiedus 10 ml standartinio 1 g l⁻¹ mangano tirpalo iki 100 ml distiliuotu vandeniu.

2.2. Aparatūra ir elektrodai

Voltamperometrinei analizei buvo naudojamas poliarografas ПУ-1 (Гомельский ЗИП). Darbe naudotos kvadratinės bangos voltamperometrijos parametrų vertės: amplitudė $E_{KB} = 90$ mV (chromo nustatymas) ir $E_{KB} = 100$ mV (mangano nustatymas), dažnis $f = 25$ Hz, potencialo skleidimo greitis $v = 100$ mV s⁻¹.

Kaupimo įtampa bei per celę tekančios srovės stipris buvo kontroliuojami voltmetru PB7-22A ir mikroampermetru. Voltamperogramos buvo registruojamos dvikordinačiu saviraščiu H307 (ПО Краснодарский ЗИП).

Tirpalams maišyti buvo naudojama magnetinė maišyklė. Maišikliuko matmenys: ilgis – 12 mm, skersmuo – 4,5 mm. Kaip elektrocheminė celė buvo naudojama 3,5 cm skersmens, 30 ml talpos cheminė stiklinėlė.

Darbiniu elektrodu buvo naudojamas stikliškosios anglies elektrodas F 3500 (Radiometer), kurio konstrukcija – 3,2 mm skersmens (8 mm² skerspūvio) stikliškosios anglies strypelis, įpresuotas į tefloninį cilindrą ir nupoliruotas iki veidrodinio blizgesio.

Gyvsidabrio plėvelė ant stikliškosios anglies elektrodo buvo nusodinama elektrochemiškai iš 50 mg/l Hg²⁺ tirpalo atskiroje celėje. Elektrolizės potencialas -1,1 V (Ag/AgCl atžvilgiu), trukmė - 5 min.

Kitas darbe naudotas elektrodas - kabančio gyvsidabrio lašo elektrodas 303 SMDE, valdomas iš poliarografo PAR 174A (Princeton Applied Research). Tyrimuose buvo naudotas mažas gyvsidabrio lašas (režimas „small“). Vidutiniai lašo parametrai, nustatyti sveriant 10 gyvsidabrio lašų: skersmuo 0,61 mm, paviršiaus plotas 1,16 mm². Tirpalas standartinėje KGLE celėje buvo maišomas maišykle HI 190M (HANNA Instruments). Magnetinio maišikliuko ilgis 8 mm, skersmuo 3 mm, sukimosi greitis apie 12 aps s⁻¹.

Lyginamuoju elektrodu buvo naudotas sidabro chloridinis elektrodas ЭВЛ-1М4, kurio potencialas standartinio vandenilio elektrodo atžvilgiu 20°C temperatūroje pagal gamintojo aprašymą lygus 201±3 mV. Visos darbe pateiktų potencialų vertės nurodytos šio elektrodo atžvilgiu. Pagalbiniu elektrodu naudota platinos viela.

Elektrinis laidis ir tirpalų pH buvo matuojami atitinkamai konduktometru HI 9033 ir pH-metru HI 9024 (HANNA Instruments). Eksperimentai buvo atliekami kambario temperatūroje.

Fotoelektrokolorimetras КФК-2 МП, 100 mm optinio storio kiuvetės.

2.3. Matavimo procedūros

2.3.1. Voltamperometriniai matavimai

Prieš kiekvieną matavimų seriją stikliškosios anglies elektrodas buvo poliruojamas rankiniu būdu šlapia aliuminio oksido miltelių pasta (nustatant manganą) arba silicio oksido (3 μm skersmens dalelės, Aldrich) vandenine suspensija (nustatant chromą), po to nuplaunant elektrodą distiliuotu vandeniu. Po ilgesnio naudojimo susibraizius ar užsiteršus stikliškosios anglies elektrodo paviršiui, elektrodas buvo poliruojamas 3 μm deimanto miltelių pasta, nuvalant pastos likučius vata suvilgyta etanoliumi. Po to elektrodas padengiamas gyvsidabrio plėvele ir kartu su kabančiu ant jo vandens lašu atsargiai panardinamas į tiriamąjį tirpalą. Naudojantis kabančio gyvsidabrio lašo elektrodu, kiekvienam matavimui buvo formuojamas naujas gyvsidabrio lašas. Prieš matavimą elektrodas panardinamas į celę su tiriamuoju tirpalu. Tirpalas buvo išmaišomas, po to magnetinė maišyklė išjungžiama ir nustaciūs reikalingą kaupimo potencialą pradedamas metalo jonų kaupimas ant gyvsidabrio elektrodo paviršiaus. Praėjus nustatytam kaupimo laikui, pradedamas skleisti potencialas. Potencialas skleidžiamas į neigiamą pusę kol užrašomos reikalingos analizinės smailės ir bazinės linijos dalis, pakankama įvertinti smailių aukščiams. Dvikordinačiu saviraščiu užrašytose voltamperogramose smailių aukštis centimetrais perskaičiuojamas į srovę pagal formulę:

$$I_p = p_1 \cdot p_2 \cdot S \cdot h_p$$

čia I_p – smailės srovės stripis mikroamperais, p_1 ir p_2 poliarografo srovės diapazono daugikliai, S – saviraščio y-ašies skalės jautrumas $V \text{ cm}^{-1}$, h_p – smailės aukštis centimetrais. Šiuo atveju smailių srovės nėra realios srovės, o tik santykiniai dydžiai, pagal kuriuos įvertinamas ant darbinio elektrodo sukauptos analizės kiekis.

2.3.2. Spektrofotometriniai matavimai

5 ml etaloninio mangano tirpalo praskiedžiama distiliuotu vandeniu iki 1000 ml. Tuomet į penkias 50 ml matavimo kolbutes atitinkamai pripilama 0, 10, 20, 30 ir 40 ml praskiesto etaloninio mangano tirpalo ir praskiedžiama iki žymės. Taip gaunami kalibraciniai etaloniniai 0; 0,1; 0,2; 0,3 ir 0,4 ml l⁻¹ mangano tirpalai.

Į 100 ml matavimo kolbutes pridedama po 1 ml Moro druskos tirpalo ir 2 ml EDTA ligando tirpalo. Kai viskas sumaišoma, tuomet pridedama po 1 ml formaldoksimo tirpalo ir kuo greičiau po 2 ml natrio hidroksido tirpalo. Tirpalai sumaišomi ir paliekami kambario temperatūroje 10 minučių. Toliau maišant įpilama po 3 ml hidroksilamonio/amoniako tirpalo ir palaikoma kambario temperatūroje ne mažiau kaip 1 valandą. Po to matuojama tirpalo absorbcija fotokolorimetru, palyginamuoju tirpalu naudojant distiliuotą vandenį. Tirpalai matuojami esant 450 nm bangos ilgiui.

2.4. Mėginio paruošimo procedūros

2.4.1. Cemento ekstrakcija vandeniu

0,1 g sauso cemento praskiedžiama distiliuotu vandeniu matavimo kolbutėje iki 50 ml ir paliekama 24 valandoms. Bendram chromo kiekio nustatymui į 10 ml cemento vandens ekstrakto tūrį pridedama 0,1 mmol l⁻¹ KMnO₄. Vandenyje tirpaus Cr(VI) ir bendram chromo nustatymui imama po 0,1 ml ekstrakto.

2.4.2. Cemento ekstrakcija azoto rūgštimi

0,1 g sauso cemento ištirpinama 5 ml konc. azoto rūgštyje. Maždaug po 15 min., kai cementas beveik visas ištirpsta, praskiedžiamas distiliuotu vandeniu iki 50 ml ir nufiltruojama. Bendram chromo kiekio nustatymui į 10 ml cemento vandens ekstrakto tūrį pridedama 0,3 mmol l⁻¹ KMnO₄ ir konc. amoniaku nureguliuojamas pH iki 4. Gautas tirpalas 3 min pavirinamas ir po to atšaldomas iki kambario temperatūros. Vandenyje tirpaus Cr(VI) ir bendram chromo nustatymui imama po 0,1 ml ekstrakto.

2.5. Matavimo duomenų apdorojimas

Atliekant pakartotinių matavimų serijas, inversinių voltamperometrinių analizinių signalų vidurkiai, standartiniai nuokrypiai, santykiniai standartiniai nuokrypiai,

pasikliautiniai intervalai buvo skaičiuojami pagal įprastines aprašomosios statistikos formules [107].

Taikant standartinių priedų metodą, analizės rezultato pasikliautinis intervalas apskaičiuojamas kaip $c \pm ts_c$, čia c – analitės koncentracija, apskaičiuota pagal standartinių priedų metodo tiesę, t – stjudento koeficiento reikšmė ($P = 0,95$; $k = n-2$), s_c – apskaičiuojama pagal formulę:

$$s_c = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{y}^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

čia n – matavimų skaičius, x_i – i -tosios koncentracijos vertė, \bar{x}, \bar{y} – atitinkamai koncentracijų ir analizinių signalų vidurkiai, b – tiesės nuolinkio koeficientas, $s_{y/x}$ – apskaičiuojamas pagal formulę:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - (bx_i + a))^2}{n-2}}$$

čia y_i – i -tasis eksperimentiškai išmatuotas analizinis signalas, a ir b – regresijos lygties koeficientai.

Koreliacijos koeficientas buvo apskaičiuojamas pagal formulę:

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{(\sum (x_i - \bar{x})^2)(\sum (y_i - \bar{y})^2)}}$$

Aptikimo riba buvo skaičiuojama kaip koncentracija, atitinkanti tris analizinio signalo standartinius nuokrypius ($P = 0,95$), kai matavimai atliekami tirpale, turinčiame tik foninę analitės koncentraciją. Tuo atveju, kai foninė analitės koncentracija labai maža ir analizinis signalas sunkiai išmatuojamas, pridedamas tam tikras analitės priedas, kad būtų galima užregistruoti patikimą signalą.

3. EKSPERIMENTINIAI REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Mangano nustatymas anodinės inversinės voltamperometrijos metodu

3.1.1. Eksperimentinių sąlygų optimizavimas

3.1.1.1. Terpės įtaka mangano analiziniams signalams

Inversinėje voltamperometrijoje dažnai tinkamas terpės parinkimas nulemia analizės nustatymo jautrumą bei analizes charakteristikas. Kadangi manganas ant elektrodo gali būti nusodintas tik esant labai neigiamam potencialui (maždaug $-1,7\text{ V}$), todėl jo nustatymui negali būti naudojama rūgštinė terpė dėl išsiskiriančio vandenilio įtakos.

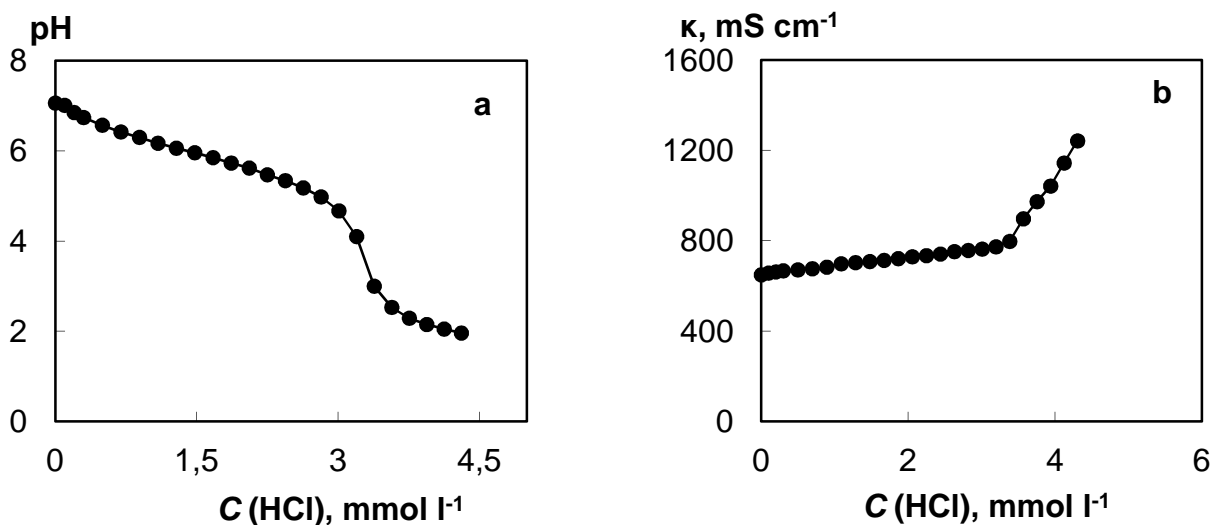
Praktinėje analizėje, nustatant manganą, dažniausiai yra naudojama buferinė terpė, kuri palaiko pastovų pH nepriklausomai nuo mangano etaloninio tirpalo priedų ar kokių nors realaus tirpalo priemaišų. Dėl šių priežasčių buvo išbandyta fosfatinė ($\text{pH} = 6,86$) buferinė terpė. Remiantis atliktais tyrimais, optimaliu buferinio tirpalo – vandens santykiu galima laikyti $1 : 5$, t.y. $0,025\text{ mol l}^{-1}$ pradinis buferinis tirpalas skiedžiamas 6 kartus. Kai praskiedimas yra mažesnis negu $1 : 3$, mangano signalai pradeda staigiai mažėti, o kai didesnis negu $1 : 5$ – mažai kinta. Buferio praskiedimas tirtame intervale neturi įtakos pH, tačiau tirpalo laidumas ženkliai mažėja.

Kadangi inversinėje voltamperometrinėje analizėje dažniausiai naudojamos buferinės sistemos, todėl, nustatant pėdsakines metalų koncentracijas gamtiniuose vandenyse, neišvengiamai mėginiai užteršiami reagentuose esančiomis metalų priemaišomis. Be to, galima buferinio tirpalo ir gamtinio mėginio komponentų tarpusavio cheminė reakcija. Pavyzdžiui, pasirodė, kad geriamajame vandenyje esantys kalcio jonai reaguoja su fosfatų jonais ir iškrenta kalcio fosfato nuosėdos. Žinoma, tokiu atveju analizės procedūra darosi nebeapatikima. Todėl pageidautina, kad į gamtinį mėginį būtų įvesta kuo mažesni pagalbinių reagentų kiekiai.

Kadangi apie 80% paviršinių vandenų priklauso hidrokarbonatinių vandenų klasei, kuriuose dominuoja HCO_3^- jonai, o požeminiuose vandenyse jų dominavimas dar ryškesnis, todėl kita terpe anodiniam inversiniam voltamperometriniam mangano nustatymui buvo išbandytas natrio hidrokarbonato tirpalas.

Gamtiniuose vandenyse, kurių pH yra intervale 6-10, HCO_3^- jonai yra vyraujanti karbonatinė forma (maksimumas esant pH 8,3-8,4). Esant $\text{pH} > 10,5$ vyraujančia forma tampa karbonatai [108]. Hidrokarbonato ir karbonato jonai paprastai dominuoja nedidelės mineralizacijos hidrokarbonatų klasės gamtiniuose vandenyse. Tokiuose upių vandenyse HCO_3^- koncentracija gali siekti iki 400 mg l^{-1} , o ežerų vandenyje – iki 500 mg l^{-1} [109]. Požeminiuose vandenyse pH 7-8, kadangi tai nulemia karbonatinės pusiausvyros, kuriose dalyvauja netirpūs kalcio ir magnio karbonatai bei vandenyje ištirpęs anglies dioksidas. Juose vyraujanti karbonatinė forma yra, be abejo, hidrokarbonato jonai.

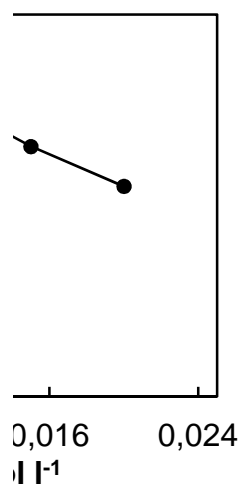
Vienas iš pagrindinių uždavinių optimizuojant natrio hidrokarbonatinę terpę anodiniam inversiniam voltamperometriniam mangano nustatymui buvo parinkti tokią terpės koncentraciją, kuri atitiktų požeminių vandenių hidrokarbonatų koncentraciją. Tuo tikslu vandentiekio vanduo buvo potenciometriškai titruojamas stiprios rūgšties tirpalu, t.y. $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$. 3a pav. pateikta vandentiekio vandens titravimo kreivė, iš kurios pavidalo matyti, kad jai yra būdingas ryškus titravimo šuolis su ekvivalentiniu tašku apie pH 3,4.



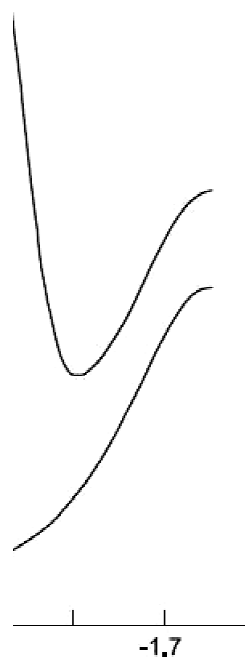
3 pav. Vandentiekio vandens potenciometrinis (a) ir konduktometrinis (b) titravimas druskos rūgštimi.

Titravimo duomenis, pateiktus 3a pav., patvirtina ir to paties eksperimento metu atlikti tirpalo laidumo matavimai (3b pav.).

Lašinant į tiriamąjį vandenį druskos rūgšties tirpalą, CO_3^{2-} ir HCO_3^- jonai pavirsta į CO_2 ir H_2O . Šios sąveikos metu į aplinką iš tirpalo ne iš karto pasišalina atsiradęs CO_2 ir kliudo vyksti reakcijoms iki galo. Taip pat reikia atkreipti dėmesį, kad titravimo metu su rūgštimi chemiškai gali reaguoti ne tik CO_3^{2-} ir HCO_3^- , bet ir kitos požeminiame vandenyje esančios šarminės priemaišos, kas gali paveikti rezultata. Remiantis 3a ir b pav. pavaizduotomis



analizinio signalo
hidrokarbonato
terpėje: $50 \mu\text{g l}^{-1} \text{Mn}^{2+}$;



voltamperograma
terpėje. 1 – foninė,
2 – analizinis signalas.
Sąlygos:
terpėje; $10 \mu\text{g l}^{-1} \text{Mn}^{2+}$;

vandentiekio vandens titravimo kreivėmis padaryta išvada, kad hidrokarbonatų koncentracija jame atitinka $0,0032 \text{ mol l}^{-1}$. Tačiau nutitravus druskos rūgštimi tokios pačios koncentracijos natrio hidrokarbonato tirpalą buvo sunaudota mažiau druskos rūgšties lyginant su vandentiekio vandens titravimu. Todėl atlikus eilę eksperimentinių titravimų, mangano nustatymui anodinės inversinės voltamperometrijos metodu buvo pasirinkta $0,0036 \text{ mol l}^{-1} \text{NaHCO}_3$ terpė. Tokio tirpalo laidumas yra 325 mS cm^{-1} , o pH 7,5. Šis laidumas yra beveik dvigubai mažesnis negu vandentiekio vandens, tačiau visai priimtinas atliekant inversinę voltamperometrinę analizę.

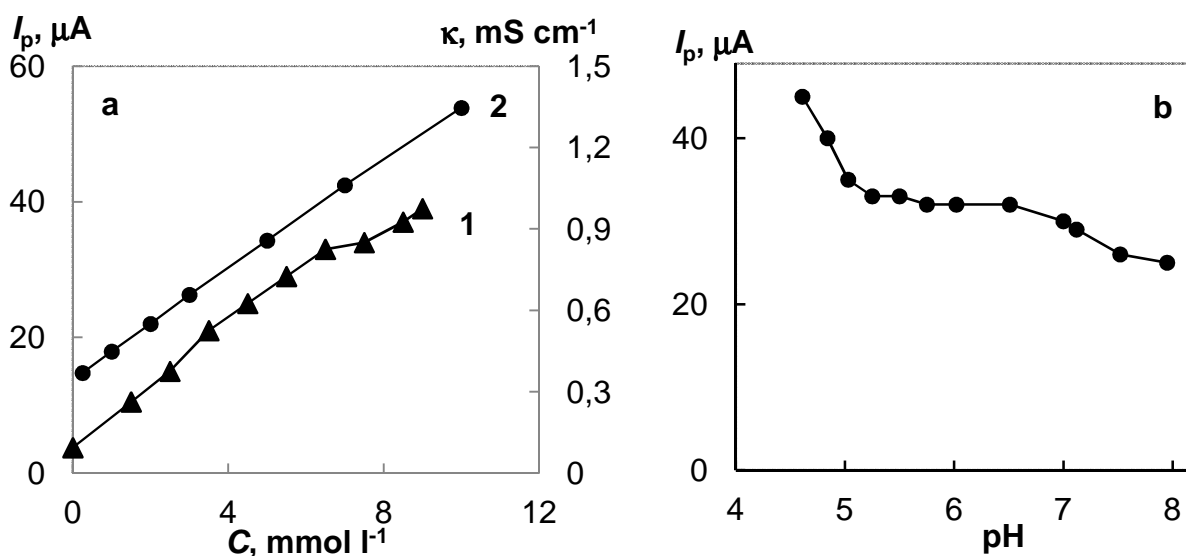
Papildomai buvo ištirta mangano analizinių signalų priklausomybė nuo hidrokarbonatų koncentracijos tirpale. Eksperimentiniai duomenys pavaizduoti 4 pav., iš kurio matyti, kad vis dėl to didžiausi mangano analiziniai signalai gaunami esant maždaug dvigubai didesnei hidrokarbonatų koncentracijai negu buvo nustatyta titruojant. Tačiau tolimesnei analizei vis tiek buvo pasirinkta $0,0036 \text{ mol l}^{-1}$ koncentracijos NaHCO_3 terpė, kadangi ši koncentracija yra eksperimentiškai nustatyta ir turėtų maždaug atitikti hidrokarbonatų kiekį vandentiekio vandenyje.

5 pav. pateikta inversinė voltamperograma mangano analizinio signalo

0,0036 mol l⁻¹ koncentracijos hidrokarbonato terpėje. Kaip matyti iš paveikslo, foninėje voltamperogramoje nėra jokių pašalinių smailių bei triukšmų. Pati mangano smailė gaunama beveik simetriškos formos, todėl elektrolitinis mangano sukauptimas ant gyvsidabrio plėvelės elektrodo yra įmanomas. Mangano smailės potencialas yra apie -1,5 V.

Taip pat yra svarbios tirpalų charakteristikos, analizuojant juos elektrocheminiais analizės metodais, yra jų elektrinis laidumas ir pH. Gamtinių vandenų savitasis laidis gali būti maždaug nuo 0,02 mS cm⁻¹ atmosferos krituliuose iki 10 mS cm⁻¹ (Baltijos jūros vanduo), tuo tarpu pH vertės atmosferos krituliams paprastai būna apie 4-6, o daugumai paviršinių ir požeminių vandenų 7-8. Pasirinktoje 0,0036 mol l⁻¹ NaHCO₃ terpėje mangano analizinės smailės ir jų gavimo sąlygos yra panašios kaip ir geriamajame vandenyje. 6a pav. pavaizduota tirpalo laidumo įtaka mangano analiziniams signalams. Kaip matyti, dedant į tirpalą NaCl priedus, mangano analiziniai signalai auga panašiai kaip ir tirpalo laidumas – šis efektas labai svarbus analizuojant mažesnio laidumo gamtinius vandenis. Be to reikia pažymėti, kad didinant terpės laidumą, tuo pačiu auga ir pašalinių metalų jonų neigiama įtaka mangano nustatymui.

Nustatant metalus inversinės voltamperometrijos metodu daugeliu atvejų labai svarbus yra terpės pH. Dėl to buvo tiriama, kaip mangano analiziniai signalai natrio hidrokarbonatinėje terpėje priklauso nuo pH. Pridedant stiprios rūgšties keisti tokios terpės pH iki norimos vertės yra sudėtinga, todėl buvo pasirinkta acto rūgštis – ji buvo pridedama į



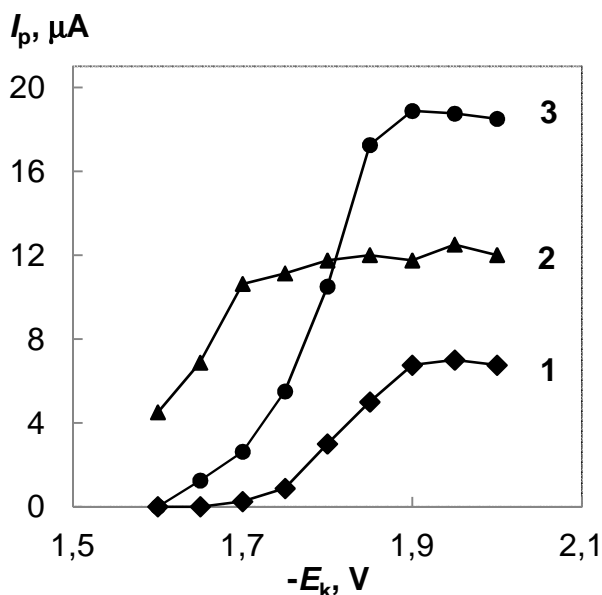
6 pav. Tirpalo laidumo (a) ir pH (b) įtaka mangano analiziniams signalams. 1 – analizinis signalas, 2 – savitasis laidis. Tirpalo laidumas didinamas pridedant iki 10 mmol l⁻¹ NaCl, o pH – CH₃COOH. Sąlygos: E_k = -1,85 V, t_k = 30 s; 100 μg l⁻¹ Mn²⁺.

0,0036 mol l⁻¹ NaHCO₃ tirpalą. Pridedant į terpę acto rūgštis, jos laidumas kinta labai mažai, o analizuojamojo tirpalo pH vertė neturi labai didelės įtakos mangano analiziniams signalams gamtinių vandenų terpėje. Tai matyti iš 6b pav., kuriame pavaizduotas mangano analizinių signalų kitimas palaipsniui mažinant pH acto rūgštis priedais. Kaip matyti, didžiausi mangano signalai gaunami esant pH 4,6. Tačiau žemiau šios ribos atsiranda pašalinė smailė voltamperogramoje, kuri labai apsunkina analizinės smailės aukščio išmatavimą.

3.1.1.2. Kaupimo parametrų įtaka mangano analiziniams signalams

Teoriškai, elektrolitinio kaupimo potencialą galima numatyti žinant nustatinėjamo metalo pusbangio potencialą duotoje terpėje, tačiau praktinėje inversinėje analizėje paprastai ištiriama priklausomybė „analizinis signalas – kaupimo potencialas“. Dažniausiai, neigiamėjant kaupimo potencialui, analizinis signalas didėja, kol pasiekia daugiau ar mažiau išreikštą ribą. Šią ribą atitinkantis potencialas arba dar keliomis dešimtosiomis neigiamesnė jo reikšmė yra laikomas optimaliu kaupimo potencialu.

Kaupimo potencialo įtaka mangano analiziniams signalams hidrokarbonatinėje terpėje įvairioms mangano koncentracijoms pavaizduota 7 pav. (kreivės 1 ir 3). Kaip matyti iš



7 pav. Kaupimo potencialo įtaka mangano analiziniams signalams. Sąlygos: 1 ir 3 - 0,0036 mol l⁻¹ NaHCO₃ atitinkamai 0,5 μg l⁻¹ (t_k = 60 s) ir 20 μg l⁻¹ (t_k = 30 s) Mn²⁺, Antavilių vandenvietės vanduo + 20 μg l⁻¹ Mn²⁺ (t_k = 5 s).

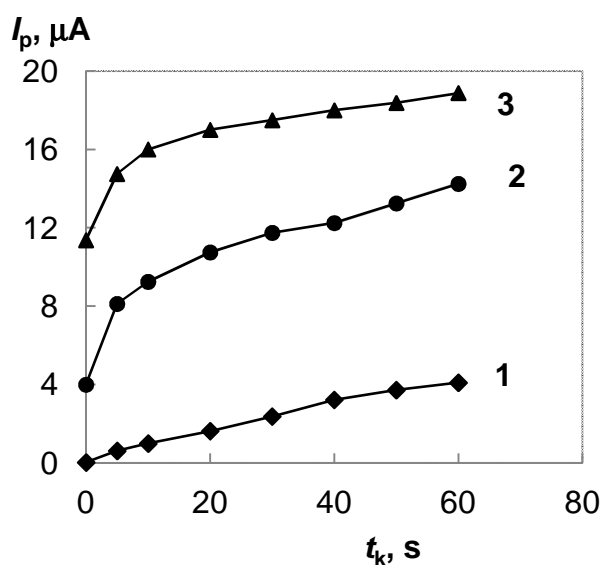
priklausomybės, mangano analiziniai signalai ima didėti neigiamėjant kaupimo potencialui (intervale nuo -1,6 V iki -1,9 V) ir maksimalią vertę įgauna esant -1,9 V. Toliau neigiamėjant kaupimo potencialui mangano analiziniai signalai mažai kinta. Kadangi mangano analizinio signalo priklausomybė nuo kaupimo potencialo -(1,6 - 1,85) V intervale yra stati, tai net nedidelis nukrypimas į teigiamą pusę nuo optimalaus kaupimo potencialo gali žymiai sumažinti analizinį signalą. Taip pat 7 pav. pavaizduota mangano analizinių

signalų priklausomybė nuo kaupimo potencialo vandentiekio vandenyje (2 kreivė). Kaip matyti iš priklausomybės, mangano analiziniai signalai įgauna maksimalią vertę maždaug nuo -1,7 V kaupimo potencialo ir toliau mažai kinta. Naudojant kaupimo potencialą neigiamesnį už -1,9 V, mangano kaupimui pradeda trukdyti vandenilio dujų išsiskyrimas ant darbinio elektrodo, o tai gali pažeisti gyvsidabrio plėvelę. Taip gali būti gauti netikslūs eksperimento rezultatai. Todėl optimaliu kaupimo potencialu hidrokarbonatinėje terpėje buvo pasirinkta -1,85 V vertė, nes esant tokiam kaupimo potencialui analiziniai signalai yra maksimaliai dideli ir tuo pačiu plėvelė negenda taip greitai. Tuo tarpu, nustatant manganą vandentiekio vandenyje, tikslingiau yra naudoti -1,75 V kaupimo potencialą, nes didesnis kaupimo potencialas ženkliai nepadidina mangano analizinių signalų, tačiau turi įtakos greitesniam gyvsidabrio plėvelės gedimui.

Eksperimentiškai nustačius optimalias sąlygas buvo ištirtas dar vienas svarbus kaupimo parametras – tai kaupimo trukmė. Nuo kaupimo trukmės inversinėje elektroanalizėje tiesiogiai priklauso metalo nustatymo jautrumas. Idealu, jei ši priklausomybė yra tiesinė – tokiu atveju reikalingas jautrumas nustatomas tiesiog parinkus kaupimo trukmę.

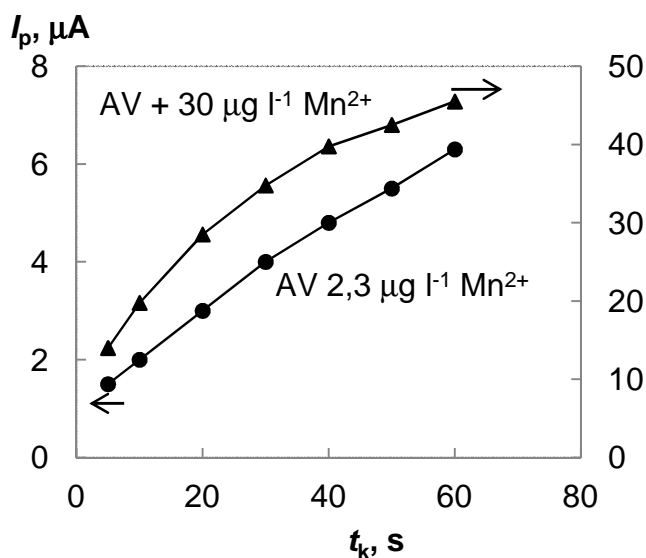
Ištyrus kaupimo trukmės įtaką mangano analiziniams signalams modelinėje hidrokarbonatinėje terpėje, pasirodė, kad mažoms koncentracijoms ($< 5 \mu\text{g l}^{-1}$) priklausomybė yra artima tiesinei (8 pav.). Esant didelėms koncentracijoms ($> 20 \mu\text{g l}^{-1}$) kreivių tiesiškumas išlieka tik tada, kai kaupimo trukmės yra trumpos. Pavyzdžiui, 20 ir $50 \mu\text{g l}^{-1}$ mangano koncentracijos atveju tiesiškumas išlieka tik iki 5 s kaupimo trukmės.

Panašūs rezultatai gauti tiriant kaupimo trukmės įtaką mangano analiziniams signalams vandentiekio vandenyje. Iš pateiktų 9 pav. kreivių matyti, kad vandenyje, kuriame nustatyta maža mangano koncentracija, t.y. $2,3 \mu\text{g l}^{-1}$, priklausomybė nuo kaupimo trukmės yra tiesinė. Kai, tuo



8 pav. Kaupimo trukmės įtaka mangano analiziniams signalams. Sąlygos: $0,0036 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, 1, 2, 3 - 5, 20, $50 \mu\text{g l}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$, $E_v = -1.85 \text{ V}$.

tarpu, esant apie dešimt kartų didesnei mangano koncentracijai vandentiekio vandenyje, kreivė nukrypsta nuo tiesiškumo.



9 pav. Kaupimo trukmės įtaka mangano analiziniams signalams. Sąlygos: 1 - antavilių vandenvietės vanduo, kuriame nustatyta $2,3 \mu\text{g l}^{-1} \text{Mn}^{2+}$, 2 – antavilių vandenvietės vanduo su $20 \mu\text{g l}^{-1} \text{Mn}^{2+}$ priedu, $E_k = -1,75 \text{ V}$.

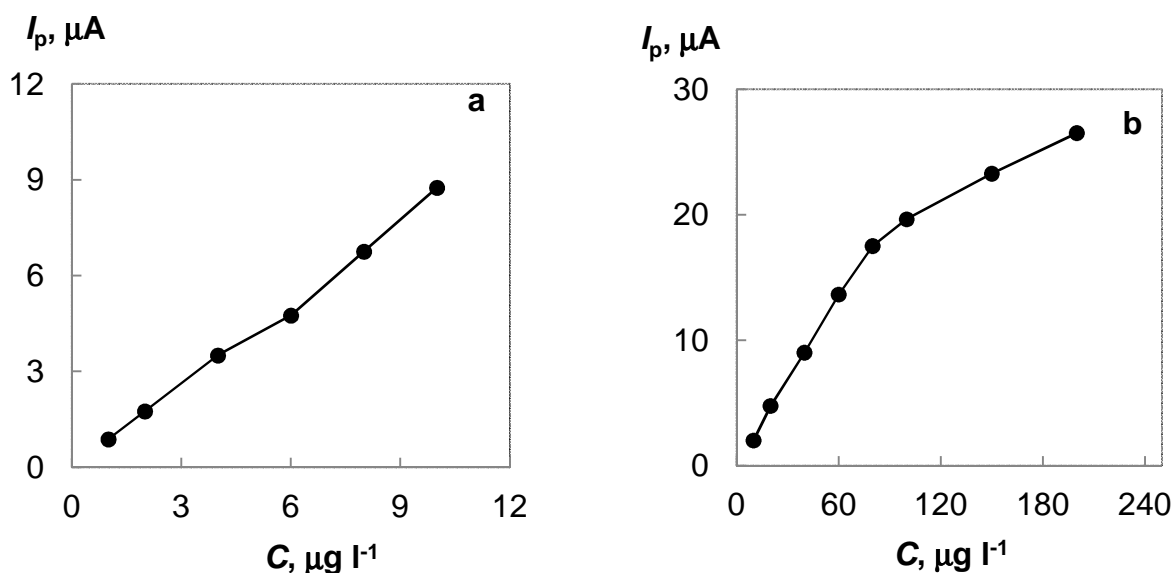
Analizinių signalų priklausomybių nuo kaupimo trukmės netiesiškumas dažniausiai rodo, kad elektrodo paviršius koku nors būdu išsotina kaupimo metalu. Mangano atveju, kurio tirpumas gyvsidabryje yra gana menkas, tai greičiausiai kietos metalinio mangano fazės susidarymas ant gyvsidabrio plėvelės lašelių paviršiaus. Taip pat reikia pažymėti, kad atlikus abiejų kreivių ekstrapoliaciją, pasirodė, kad jos kerta y ašį. Tokio efekto priežastimi galėtų būti 10 s nurimimo trukmė,

kuri reikalinga, kad būtų galima be pašalinių triukšmų užrašyti voltamperogramas. Paprastai dėl mažo kaupimo efektyvumo nurimimo trukmė neturi įtakos kaupimo trukmei, bet turi tam tikrą poveikį analiziniams signalams, ypač kai kaupimo trukmės yra labai trumpos.

3.1.1.3. Analizinės mangano nustatymo charakteristikos

Iš analizinių mangano nustatymo charakteristikų buvo tiriama analizinių signalų priklausomybė nuo koncentracijos, jų pasikartojamumas bei įvertinta aptikimo riba. Analizinių signalų priklausomybė nuo analičių koncentracijos neabejotinai yra pati svarbiausia analizės metodo charakteristika. Labai dažnai šios priklausomybės tiesiškumo intervalas apsprendžia metodo tinkamumą vienų ar kitų objektų analizei.

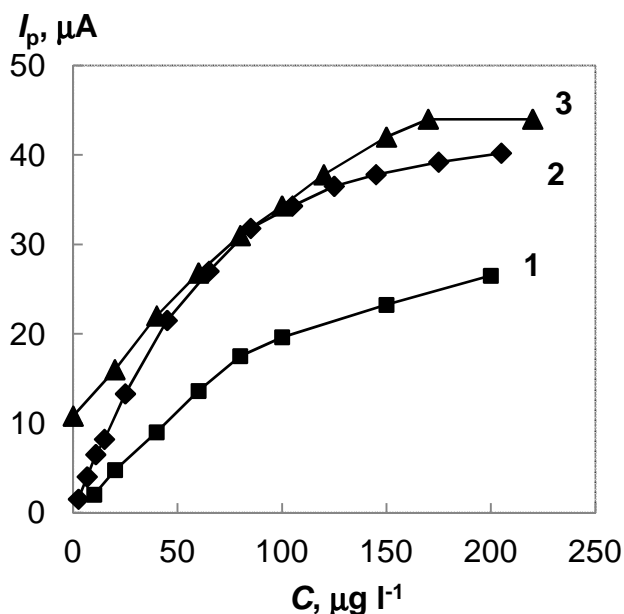
10 pav. pateiktos priklausomybės nuo koncentracijos mažų (10a pav.) ir didelių (10b pav.) mangano koncentracijų intervaluose. Hidrokarbonatinėje terpėje analizinių signalų priklausomybė nuo koncentracijos mažų mangano koncentracijų intervale ($1-10 \mu\text{g l}^{-1} \text{Mn}^{2+}$) yra tiesinė. Tačiau, kaip matyti iš 10b paveikslo, didelių koncentracijų intervale nuo $10-200 \mu\text{g l}^{-1}$, tiesiškumo intervalas siekia iki $80 \mu\text{g l}^{-1}$, o toliau kreivė užlinksta dėl to, kad didėjant mangano koncentracijai tirpale daugiau jo nusėda ant elektrodo, o taip pat ir dėl prasto mangano tirpumo gyvsidabryje. Dėl šios priežasties visada reikia derinti mangano koncentraciją ir kaupimo trukmę – didesnėms koncentracijoms naudotinos mažesnės kaupimo trukmės, o mažesnėms galima naudoti ir ilgesnes. Iš tikrųjų svarbu, kad ant elektrodo nebūtų sukauptas per didelis mangano kiekis. Šis efektas labai svarbus praktinėje analizėje, taikant standartinių priedų metodą, nes reikia neišeiti iš tiesiškumo ribų.



10 pav. Mangano analizinių signalų priklausomybė nuo koncentracijos: (a) mažų koncentracijų intervalas ($1-10 \mu\text{g l}^{-1} \text{Mn}^{2+}$) ir (b) didelių koncentracijų intervalas ($10-200 \mu\text{g l}^{-1} \text{Mn}^{2+}$). Sąlygos: $0,0036 \text{ mol l}^{-1} \text{NaHCO}_3$, $E_k = -1,85 \text{ V}$, kaupimo trukmė (a) 30 s ir (b) 5s.

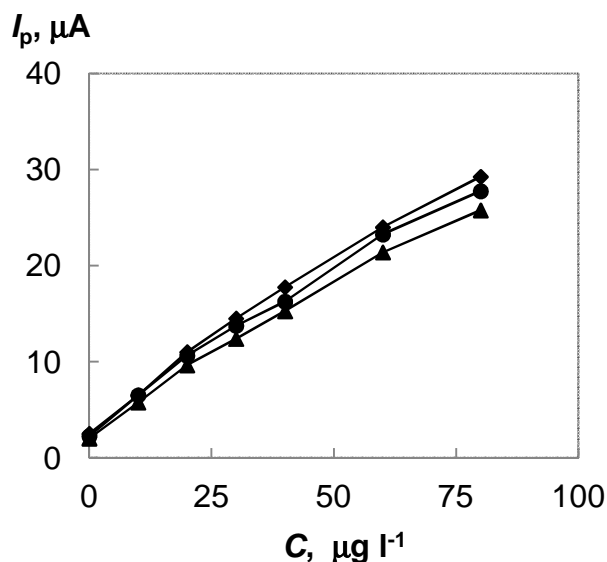
Mangano analizinių signalų priklausomybė nuo koncentracijos buvo tiriama geriamajame vandenyje iš Antavilių ir Vingio parko vandenviečių bei hidrokarbonatinėje terpėje. Eksperimentiniai rezultatai pateikti 11 pav. Kaip matyti iš pateiktų kreivių formos, jos nėra labai tinkamos kiekybinei mangano analizei standartinių priedų metodu. Tačiau mangano analizinių signalų priklausomybė nuo koncentracijos intervale iki $30-40 \mu\text{g l}^{-1}$ gali būti laikoma pakankamai tiesiška ($r \approx 0,9950$), todėl praktinėje analizėje nustatant manganą gali būti taikomas standartinių priedų metodas. Kadangi kaupimo trukmės sumažinimas

mažiau negu 5 s yra nepatogus, todėl vandens mėginiai, kuriuose yra didelės mangano koncentracijos, gali būti praskiedžiami tam tikru santykiu su $0,0036 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ modeline terpe (detaliau eksperimentiniai rezultatai bus pateikti skyriuje apie mangano nustatymą geriamajame vandenyje).



11 pav. Mangano analizinių signalų priklausomybė nuo koncentracijos: 1 – $0,0036 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, 2 – Antavilių vandenvietės vanduo, kuriame standartinių priedų metodu nustatyta $3,4 \mu\text{g l}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$, 3 – Vingio parko vandenvietės vanduo, kuriame standartinių priedų metodu nustatyta $38 \mu\text{g l}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$. Sąlygos: $E_k = -1,75$ ir $-1,85 \text{ V}$ (atitinkamai vandentiekio

Mangano analizinių signalų pasikartojamumas buvo tiriamas atliekant 9-10 matavimų serijas hidrokarbonatinėje terpėje ir geriamojo vandens mėginiuose, kuriuose mangano koncentracija svyravo nuo $1,3\text{-}50 \mu\text{g l}^{-1}$. Eksperimentai parodė, kad pasikartojamumas nepriklauso nuo mangano koncentracijos, o santykinis standartinis nuokrypis neviršija 0,06, išskyrus hidrokarbonatinėje terpėje esant $1 \mu\text{g l}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ koncentracijai (4 lentelė). Analiziniai signalai gauti naudojant tą patį tirpalą, bet skirtingas gyvsidabrio plėveles yra labiau išsibarstę. Tačiau nežiūrint į tai santykinis standartinis nuokrypis neviršija 0,10. Vis dėlto didesnis standartinis nuokrypis neturi įtakos mangano nustatymo tikslumui, kadangi per visą eksperimentą nustatant mangano koncentraciją standartinių priedų metodu yra naudojama ta pati gyvsidabrio plėvelė. 12 paveiksle pateiktos mangano analizinių signalų priklausomybės nuo koncentracijos, esant skirtingoms gyvsidabrio plėvelėms. Kaip matyti iš paveikslo gyvsidabrio plėvelių pasikartojamumas yra geras. Paprastai gyvsidabrio plėvelė yra tinkama naudojimui, atliekant 10-15 mangano matavimo ciklą.



12 pav. Gysidabrio plėvelės pasikartojamumas. Sąlygos: Antavilių vandenvietės vanduo, kuriame standartinių priedų metodu nustatyta $3,4 \mu\text{g l}^{-1} \text{Mn}^{2+}$; $E_k = -1,75 \text{ V}$; $10\text{--}80 \mu\text{g l}^{-1} \text{Mn}^{2+}$ priedai; $t_k = 5 \text{ s}$.

4 lentelė.

Analizinių signalų pasikartojamumas įvairioms mangano koncentracijoms hidrokarbonatinėje terpėje ir geriamajame vandenyje (sąlygos: $E_k = -1,75 \text{ V}$; $t_k = 10 \text{ s}$ ir 5 s , atitinkamai $0,0036 \text{ mol l}^{-1} \text{NaHCO}_3$ ir vandentiekio vandeniui)

Mn^{2+} koncentracija hidrokarbonatinėje terpėje, $\mu\text{g l}^{-1}$	Statistinė charakteristika			
	n	I_p vid., μA	s	s_r
1	9	1,0	0,098	0,099
3,3	9	3,8	0,243	0,064
50	9	15,9	0,331	0,021
Mn^{2+} koncentracija geriamajame vandenyje, $\mu\text{g l}^{-1}$	Statistinė charakteristika			
	n	I_p vid., μA	s	s_r
1,3*	9	1,7	0,083	0,048
2,3*	10	4,9	0,088	0,018
38**	10	10,1	0,460	0,045
38**	10	7,7	0,381	0,049

* - Antavilių vandenvietės vanduo

** - Vingio parko vandenvietės vanduo

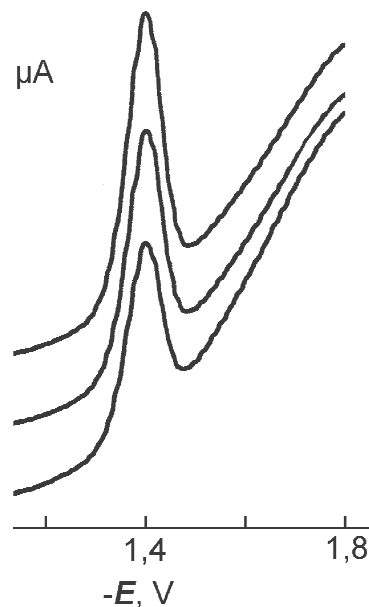
Mažiausia mangano koncentracija, kuriai esant dar gaunama išmatuojama smailė hidrokarbonatinėje terpėje, yra $1 \mu\text{g l}^{-1}$. Remiantis atsikartojamumo tyrimais esant šiai

koncentracijai ir 10a pav. pavaizduota mangano analizinių signalų priklausomybė nuo koncentracijos natrio hidrokarbonato terpėje, buvo įvertinta mangano aptikimo riba. Per kreivės taškus buvo nubrėžta kalibracinė kreivė ($r^2 = 0,9956$) ir apskaičiuotas nuolinkio koeficientas. Padalinus trigubą standartinį nuokrypį esant $1 \mu\text{g l}^{-1}$ koncentracijai iš nuolinkio koeficiento gautos aptikimo ribos vertė hidrokarbonatinėje terpėje yra apie $0,4 \mu\text{g l}^{-1}$ (esant 30 s kaupimo trukmei).

3.1.2. Mangano nustatymas geriamajame vandenyje

Nustatant manganą geriamajame vandenyje AIV metodu buvo tiriama terpės pH įtaka mangano analiziniams signalams. Geriamojo vandens terpės pH buvo keičiamas jį rūgštinant arba pridėdant įvairių buferinių tirpalų. Pasirodė, kad geriausi rezultatai gaunami natūraliame vandentiekio vandenyje be jokių rūgštinančių ar laidumą didinančių priedų, kai $\text{pH} \approx 7,5$. Nustatyta, kad vienintelis vandentiekio vandens paruošimas mangano nustatymui yra jo išlaikymas apie 0,5-1 valandas kambario temperatūroje, kad nusistovėtų pusiausvyra su ištirpusiu oro deguonimi, nes kitu atveju gaunami blogiau atsikartojantys mangano analiziniai signalai. Mangano koncentracijos niekaip nepaveiktame vandenyje išlieka stabilūs iki vienos savaitės kambario temperatūroje.

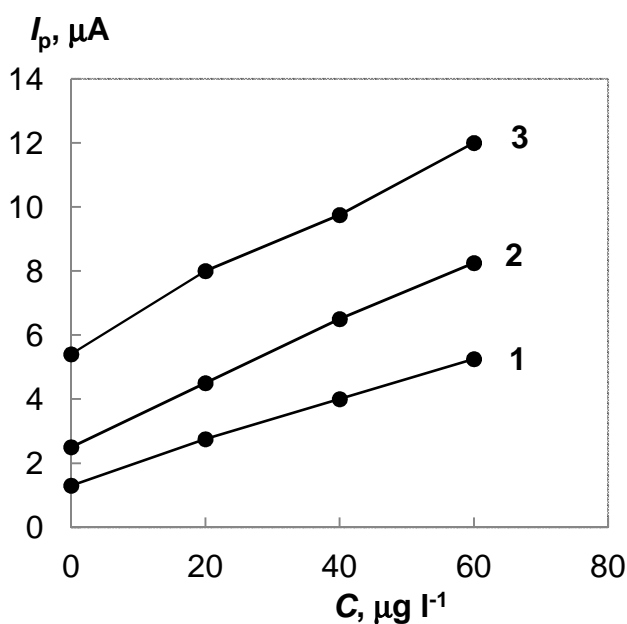
13 pav. pateikta inversinė voltamperograma, gauta niekaip chemiškai nepaveiktame vandentiekio vandenyje (1 kreivė). Voltamperogramoje aiškiai matyti taisyklinga anodinė smailė, kurios maksimumo potencialas yra apie $-1,4 \text{ V}$. Kad tai yra būtent mangano analizinis signalas, rodo jos augimas pridėdant Mn^{2+} priedus (2, 3 kreivės).



13 pav. Inversinė voltamperograma
e. 1 – be Mn^{2+} priedų, 2, 3 – su
 $100 \mu\text{g/l Mn}^{2+}$. Sąlygos:

3.1.2.1. Trukdančių faktorių įtaka mangano analiziniams signalams.

Atliekant mangano koncentracijos nustatymą priedų metodu vandentiekio vandenyje buvo pastebėta, kad pakartotinai nustatant mangano kiekį tame pačiame mėginyje ir naudojant tą pačią gyvsidabrio plėvelę gaunami vis mažesni rezultatai. 14 pav. iliustruoja tokią situaciją, kai tris kartus atliekant matavimą standartinių priedų metodu labiausiai keičiasi ne tiesės nuolinkis, kaip dažniausiai pasitaiko, o ant y-ašies atkertamos atkarpos dydis. Tiriant šio reiškinių priežastis, buvo atliktas eksperimentas modelinėje hidrokarbonatinėje terpėje ir vandentiekio vandenyje, kai tarp matavimų elektrodas 5 s ištraukiamas iš analizuojamo tirpalo ir palaikomas ore. Pasirodė, kad mangano analiziniai signalai hidrokarbonatinėje terpėje išliko nepakitę, kai tuo tarpu vandentiekio vandenyje palaipsniui mažėjo. Todėl buvo padaryta išvada, kad šio reiškinių priežastimi gali būti gyvsidabrio plėvelės gedimas, nors modelinėje hidrokarbonatinėje terpėje elektrodo savybės išlieka stabilios ilgą laiką.



14 pav. Standartinių priedų tiesių kitimas atliekant pakartotinius mangano matavimus geriamajame vandenyje. (1, 2, 3 – kreivių eiliškumas). Sąlygos: $E_k = -1,75$ V; $t_k = 5$ s.

Nors dirbtinai didinant kalcio (15b pav.) ir magnio (16b pav.) koncentracijas geriamojo vandens mėginiuose, gaunami palaipsniui mažėjantys mangano analiziniai signalai. Kai tuo tarpu hidrokarbonatinėje terpėje nedidelis kalcio (15a pav.) ir magnio (16a pav.) jonų pridėjimas net padidina mangano analizinius signalus (dėl didėjančio tirpalo

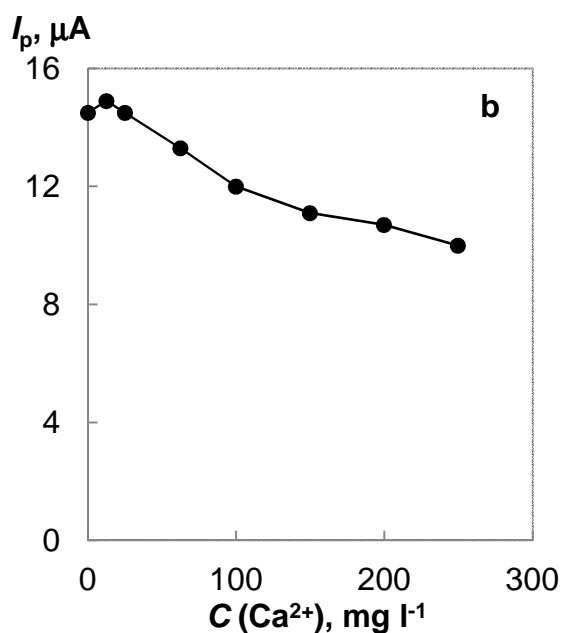
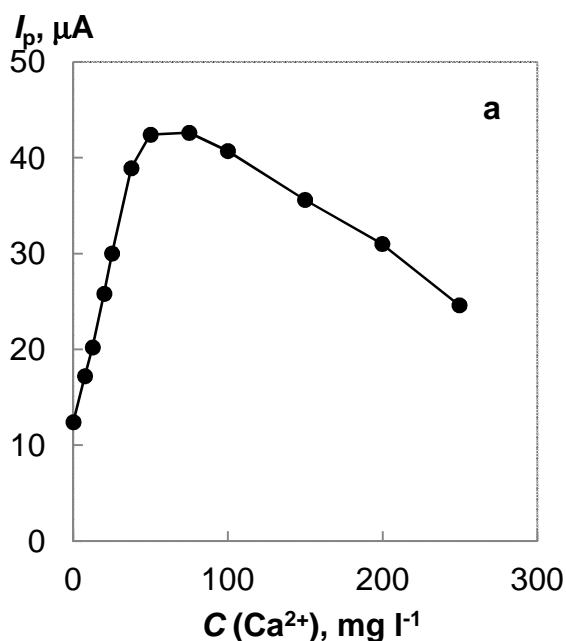
Tiriant galimas gyvsidabrio plėvelės gedimo priežastis, nustatant manganą geriamajame vandenyje, buvo ištirta trukdančių faktorių, tokių kaip kalcio, magnio ir geležies jonų įtaka. Paprastai geriamajame vandenyje iš Antavilių ir Vingio parko vandenviečių yra maždaug 60 mg l^{-1} kalcio jonų, 16 mg l^{-1} magnio jonų ir mažiau kaip $95 \text{ }\mu\text{g l}^{-1}$ geležies jonų (leistina didžiausia geležies koncentracija yra $200 \text{ }\mu\text{g l}^{-1}$ [9]). Buvo nustatyta, kad tokios kalcio, magnio ir geležies koncentracijos neturi įtakos mangano analiziniams

laidumo), tačiau kai kalcio jonų koncentracija pasiekia apie 70 mg l^{-1} , o magnio jonų – apie 60 mg l^{-1} , mangano analiziniai signalai pradeda mažėti (nors laidumas tolygiai didėja). Tuo pačiu labai išauga foninės srovės ypač kalcio jonų pridėjimo atveju. Vadinasi, gali būti, kad mangano analizinis signalas iš pradžių didėja dėl didėjančio laidumo, o esant didesnei kalcio ar magnio koncentracijai teigiamą laidumo įtaką signalams nusveria trukdantis kalcio ir magnio jonų veikimas. Tai pat tikėtina, kad kaupimo metu vykstant elektrolizei prie labai neigiamų potencialų, prieelektrodinė terpė pašarmėja ir ant elektrodo pradeda nusėsti kalcio ar magnio karbonatas, kuris ir gadina gyvsidabrio plėvelę.

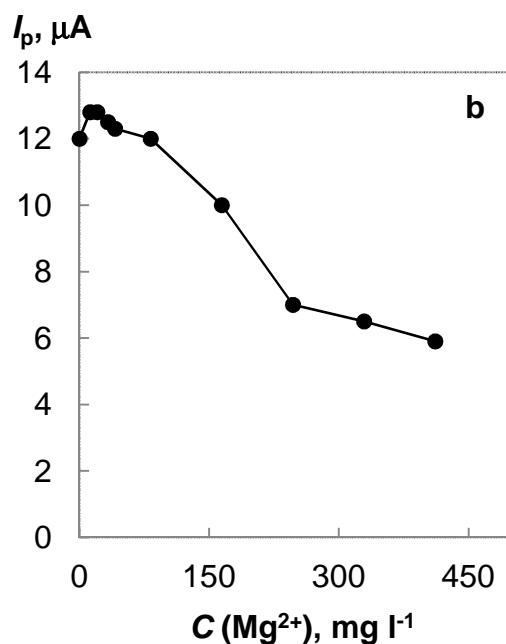
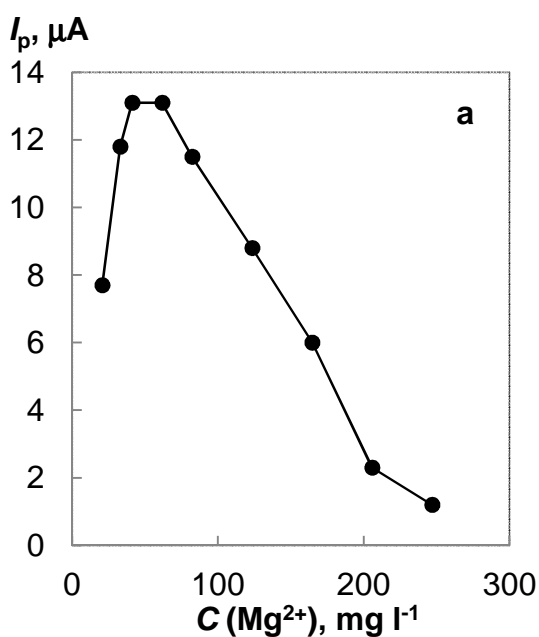
Patikrinti, ar pradinio mangano signalo didėjimo priežastis yra laidumo didėjimas dėl didėjančios kalcio ar magnio koncentracijos, buvo palyginti rezultatai gauti vien hidrokarbonatinėje terpėje su natrio chlorido priedu. Remiantis atliktais eksperimentiniais rezultatais, kai padidinus terpės laidumą natrio chlorido priedu, mangano analizinius signalus mažinantis kalcio ir magnio jonų poveikis yra stipresnis – net ir nedideli jų kiekiai iš karto mažina mangano analizinius signalus. Vadinasi, laidumo didėjimas dėl pridėdamų kalcio ir magnio jonų nėra reikšmingas, jei prieš tai padidiname tirpalo laidumą kitais priedais, šiuo atveju natrio chloridu.

Vis dėlto, nepaisant mažėjančių analizinių signalų, mangano koncentracijų nustatymas standartinių priedų metodu geriamojo vandens mėginiuose su pridėtu kalcio ir magnio jonų kiekiu yra praktiškai vienodas, kai šių jonų į analizuojamą tirpalą nėra pridėdama. Kaip matyti iš 5 lentelės duomenų, keturis kartus didesnė kalcio koncentracija ir šešis kartus didesnė magnio koncentracija praktiškai neturi įtakos mangano nustatymo rezultatams. Nors norint išvengti matavimo netikslumų dėl gyvsidabrio plėvelės gedimo, reikia po kiekvienos mangano koncentracijos matavimo serijos priedų metodu vandentiekio vandenyje iš naujo elektrodą padengti gyvsidabrio plėvele.

Tiriant geležies įtaką mangano analiziniams signalams buvo išbandytos divalentės ir trivalentės geležies formos. Iš 17a pav. galime matyti, kad tik pridėjus didelius Fe^{2+} kiekius į analizuojamą vandens tirpalą, mangano analiziniai signalai pradeda mažėti. Tačiau toliau atliekant matavimus tame pačiame tirpale kas 5 minutes, mangano analizinis signalas atsistato beveik iki pradinio dydžio (17b pav.). $0,9 \text{ mg l}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ pridėjimas į analizuojamą tirpalą, t.y. maždaug dešimt kartų daugiau lyginant su natūralia koncentracija, neturėjo įtakos mangano nustatymui (5 lentelė). Net gi pridėjus pakankamai dideli trivalentės geležies jonų kiekį (mažiausiai $1,2 \text{ mg l}^{-1}$), mangano analiziniai signalai nemažėjo.



15 pav. Kalcio jonų įtaka mangano analiziniams signalams: (a) 0,0036 mol l⁻¹ NaHCO₃ terpėje ir (b) Vingio parko vandenvietės vandenyje. Sąlygos: (a) $E_k = -1,75$ V; 20 μg l⁻¹ Mn²⁺; $t_k = 30$ s; (b) $E_k = -1,75$ V; $t_k = 5$ s.

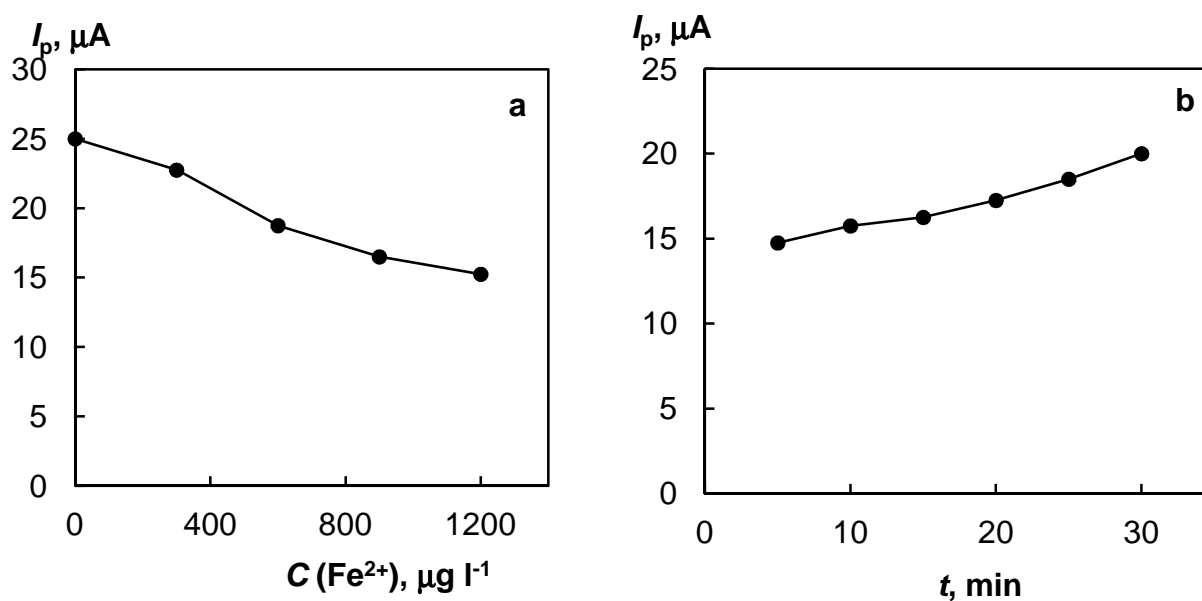


16 pav. Magnio jonų įtaka mangano analiziniams signalams: (a) 0,0036 mol l⁻¹ NaHCO₃ terpėje ir (b) Vingio parko vandenvietės vandenyje. Sąlygos: (a) $E_k = -1,75$ V; 20 μg l⁻¹ Mn²⁺; $t_k = 30$ s; (b) $E_k = -1,75$ V; $t_k = 5$ s.

Pagrindinių katijonų įtaka mangano nustatymui geriamajame vandenyje
(sąlygos: Vingio parko vandenvietės vanduo, $E_k = -1,75$ V; $t_k = 5$ s)

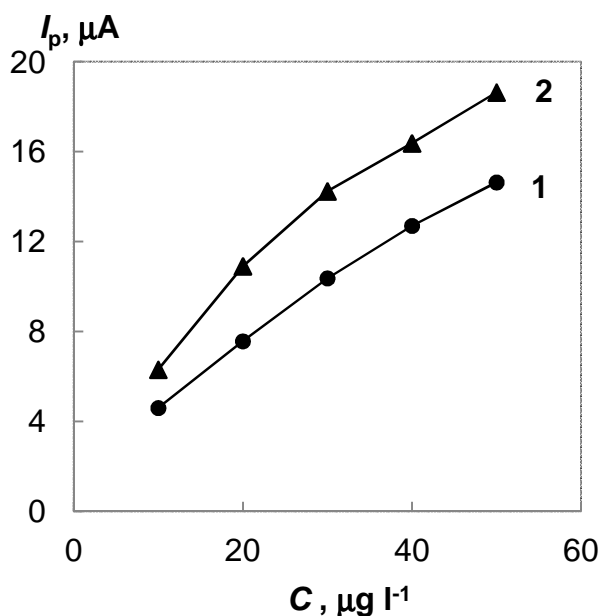
Pridėtų jonų koncentracija	Mn^{2+} koncentracija, $\mu g\ l^{-1}$ (s_r)		Išgava, %
	prieš	po	
$240\ mg\ l^{-1}\ Ca^{2+}$	34,8 (0,04)	33,3 (0,02)	96
$96\ mg\ l^{-1}\ Mg^{2+}$	33,7 (0,08)	32,5 (0,09)	96
$0,9\ mg\ l^{-1}\ Fe^{2+}$	36,7 (0,06)	37,1 (0,07)	101

Atliekant matavimus tik ką iš čiaupo paimtame vandentiekio vandenyje, buvo pastebėta, kad laikui bėgant mangano analizinių signalų dydis keičiasi. Be abejo, iš pradžių matavimams gali turėti įtakos šalto vandens šilimas iki aplinkos temperatūros, tačiau intensyviai maišant 30 ml vandens tūris gana greitai (10-15 min) įgyja kambario temperatūrą. Kita priežastis gali būti oro deguonies tirpimas vandenyje ir vyraujančios požeminiuose vandenyse Mn^{2+} formos oksidacija. Buvo atlikti keli eksperimentai, kuriais remiantis buvo tiriamas kitų mangano formų įtaka mangano nustatymo rezultatams. Visų pirma reikėtų paminėti, kad palaikius vandentiekio vandenį atvirame inde ir po to atlikus mangano matavimus, stebimi iš pradžių sparčiai augantys analiziniai mangano signalai,



17 pav. Divalentės geležies įtaka mangano analiziniams signalams (a) ir mangano analizinių signalų kitimų priklausomybė nuo laiko (b). Sąlygos: Vingio parko vandenvietės vanduo; $E_k = -1,75$ V; $t_k = 5$ s.

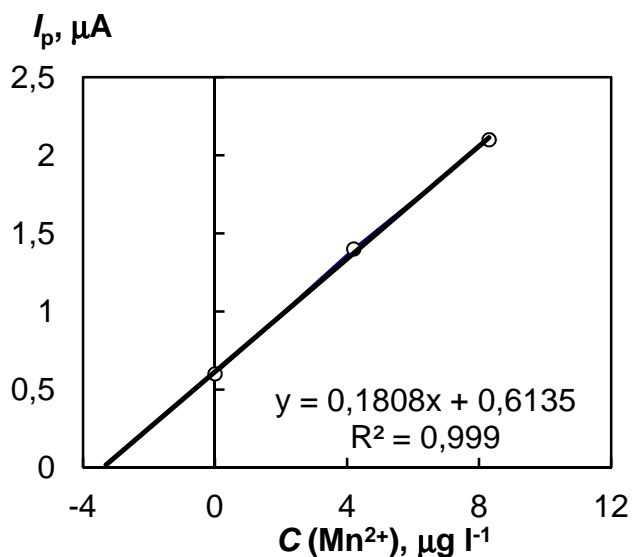
kurie po to pradeda mažėti (ir net visai išnyksta ilgiau laikant). Tuo tarpu uždarame inde analizinio signalo kitimas nėra didelis nei iš pradžių, nei per parą. Todėl buvo padaryta prielaida, kad iš čiaupo paimtame vandenyje tirpstant deguoniui vyksta cheminės mangano formos pakitimai, kurie ir lemia mangano analizinių signalų didėjimą. Mangano formų kitimai gali būti susiję su divalenčio mangano oksidacija vandenyje ištirpusiu deguonimi iki keturvalenčio, kurio pagrindinė stabili forma yra MnO_2 . Per ilgesnį laiką ši mangano forma, tikriausiai, adsorbuojasi ant indo sienelių ar iškrenta į nuosėdas, todėl ir sumažėja ar visai išnyksta mangano signalas. Tai, kad aukštesnio oksidacijos laipsnio manganas gali duoti didesnę analizinę signalą, rodo 18 pav., kuriame pavaizduotos mangano analizinio signalo priklausomybės nuo mangano koncentracijos Mn^{2+} ir MnO_4^- mangano formų atveju. Žinoma, tai nėra tiesioginis įrodymas, tačiau nėra įmanoma paruošti žinomos koncentracijos Mn^{4+} tirpalą ir taip tvirtai įrodyti signalo augimo priežastį. Nors mangano analiziniai signalai, gauti matuojant permanganato jonus tirpale yra šiek tiek didesni, tačiau mangano nustatymo rezultatai standartinių priedų metodu yra tokie patys kaip ir nustatinėjant Mn^{2+} formą. Taip pat buvo nustatyta, kad askorbo rūgštis, kaip reduktoriaus, pridėjimas į geriamojo vandens mėginius neturi jokios įtakos mangano nustatymo rezultatams. Todėl galima teigti, kad geriamajame vandenyje nėra elektrochemiškai inertiškų mangano formų.



18 pav. Mangano analizinio signalo priklausomybės nuo Mn^{2+} (1) ir MnO_4^- (2) mangano formų koncentracijos. sąlygos: $0,0036 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, $E_k = -1,75 \text{ V}$; $t_k = 5$.

3.1.2.2. Mangano nustatymo geriamajame vandenyje anodinio inversinio voltamperometrinio ir fotometrinio su formaldoksimu metodų palyginimas

Optimizavus mangano nustatymą geriamajame vandenyje ir nustačius trukdančius faktorius mangano nustatymui anodinės inversinės voltamperometrijos metodu, buvo atliktas mangano matavimai vandenyse standartinių priedų metodu. 19 pav. pateiktas mangano nustatymo geriamajame vandenyje standartinių priedų metodu pavyzdys, o 6 lentelėje – pridėta ir nustatyta mangano koncentracija Antavilų vandenvietės vandenyje.



19 pav. Mangano koncentracijos nustatymas geriamajame vandenyje standartinių priedų metodu grafikas. Sąlygos: $E_k = -1,75$ V; $t_k = 30$ s.

6 lentelė

Mangano pridėtos koncentracijos nustatymas Antavilių vandenvietės vandenyje (Sąlygos: $E_k = -1,75$ V; $t_k = 30$ s; pradinė mangano koncentracija nustatyta ASV metodu)

Pradinė nustatyta Mn^{2+} koncentracija priedų metodu, $\mu g\ l^{-1}$	Pridėta Mn^{2+} koncentracija, $\mu g\ l^{-1}$	Bendra Mn^{2+} koncentracija, $\mu g\ l^{-1}$	Nustatyta Mn^{2+} koncentracija priedų metodu, $\mu g\ l^{-1}$ (s_r)
1,7	4,2	5,9	6,4 (0,06)
1,6	4,2	5,8	5,6 (0,02)
2,2	4,2	6,4	6,8 (0,03)

Nustatant mangano koncentraciją vandentiekio vandenyje, kuriame yra didelės mangano koncentracijos, pavyzdžiui, Vingio parko vandenvietės vandenyje, gali būti taikomas vandens skiedimas tam tikru santykiu su modeline hidrokarbonatine terpe. Vandens mėginiai, kuriuose mangano koncentracija siekė $40-60\ \mu g\ l^{-1}$, buvo skiedžiami penkis kartus su $0,0036\ mol\ l^{-1}$ $NaHCO_3$ tirpalu ir tuomet mangano koncentracija

išmatuojama standartinių priedų metodu. Eksperimentiniai duomenys pateikti 7 lentelėje rodo, kad mėginio praskiedimas gali išplėsti darbinį diapozoną nustatant manganą geriamajame vandenyje.

7 lentelė.

Mangano nustatymas praskiestame geriamojo vandens mėginyje.

(sąlygos: Antavilių vandenvietės geriamasis vanduo, 5 kartus praskiestas su $0,0036 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaHCO}_3$; $E_k = -1,75 \text{ V}$, $t_k = 30 \text{ s}$; pradinė mangano koncentracija nustatyta ASV metodu)

Mn ²⁺ koncentracija mėginyje, $\mu\text{g l}^{-1}$			Santykinis standartinis nuokrypis (n = 3)	Išgava, %
Pradinė	Pridėta	Nustatyta		
3,4	40	43,8	0,013	100,9
3,4	50	54,3	0,038	101,7
3,4	60	63,6	0,031	100,3

Mangano nustatymo geriamojo vandens mėginiuose anodinės inversinės voltamperometrijos metodu rezultatai buvo palyginti su standartiniu fotometriniu metodu, naudojant formaldoksimą [38]. Šiam tikslui tuose pačiuose vandens iš čiaupo mėginiuose manganas buvo nustatomas anodinės inversinės voltamperometrijos metodu ir fotometriniu metodu paraleliai. Gauti rezultatai pateikti 8 lentelėje. Vieną galima pamatyti, kad Vingio parko vandenvietės geriamajame vandenyje mangano koncentracija svyravo maždaug $70\text{-}80 \mu\text{g l}^{-1}$ ribose abiemis metodams, kai tuo tarpu geriamajam vandeniui iš Antavilių vandenvietės (koncentracijų intervalas $2\text{-}6 \mu\text{g l}^{-1}$) santykinis skirtumas yra didesnis. Statistinis porinis t-testas (reikšmingumo lygis $\alpha = 0,05$) parodė, kad anodinis inversinis voltamperometrinis ir standartinis fotometrinis metodai yra ekvivalentūs abiejų rūšių geriamojo vandens mėginiams ir bendram rezultatų rinkiniui. Iš kitos pusės, reikia pažymėti, kad žemoms mangano koncentracijos fotometrinis metodas negali būti laikomas kaip labai patikimas dėl aukšto santykinio standartinio nuokrypio pakartotiniams nustatymams. Kitas svarbus AIV metodo privalumas yra tai, kad nustatymui netrukdo geležies jonai, kai tuo tarpu fotometriniui metodui tai turi didžiulę įtaką.

Mangano nustatymo geriamajame vandenyje anodinio inversinio voltamperometrinio ir fotometrinio su formaldoksimu metodų palyginimas

Data	AIV metodas		Formaldoksimo metodas	
	Mn, $\mu\text{g l}^{-1}$	s_r	Mn, $\mu\text{g l}^{-1}$	s_r
Antavilių vandenvietė				
12 11 2009	5,8	0,05	6,5	0,27
16 11 2009	6,3	0,10	7,3	0,32
17 11 2009	3,8	0,08	9,7	0,10
18 11 2009	3,8	0,03	2,0	0,35
19 11 2009	2,3	0,16	2,4	0,21
Vingio parko vandenvietė				
12 11 2009	81	0,07	74	0,02
16 11 2009	68	0,07	77	0,02
17 11 2009	70	0,11	70	0,02
18 11 2009	79	0,01	79	0,01
19 11 2009	78	0,05	81	0,03

3.2. Chromo nustatymo katalitinės adsorbcinės inversinės voltamperometrijos metodu tyrimai

Pagrindinis dėmesys, tiriant chromo nustatymą katalizinės adsorbcinės voltamperometrijos metodu, buvo skiriamas eksperimentinių sąlygų optimizavui bei Cr(III) ir Cr(VI) formų atskyrimui. Kadangi literatūroje yra labai mažai informacijos apie chromo nustatymą elektrodu naudojant plėvelinį gyvsidabrio elektrodą, todėl buvo nuspręsta ištirti šią galimybę. Eksperimentiniai rezultatai parodė, kad metodas nepasižymi dideliu jautrumu. Be to, atliekant pakartotinius matavimus chromo analizinis signalas mažėja, kol galiausiai visiškai išnyksta. Kai tuo tarpu matuojant su kabančio gyvsidabrio lašo elektrodu chromo analizinių signalų mažėjimas nepastebėtas. Vadinasi, atliekant chromo adsorbcinio kaupimo bei elektrocheminės redukcijos procesus gyvsidabrio plėvelės savybės labai greitai kinta ir tai lemia chromo analizinių signalų sumažėjimą. Nepavykus pasiekti stabilesnių rezultatų su

plėveliniu elektrodu, tolesniems tyrimams buvo pasirinktas kabančio gyvsidabrio lašo elektrodas. Šiuo atveju kiekvienam matavimui formuojamas naujas gyvsidabrio lašas, todėl sumažėja gyvsidabrio paviršiaus kitimas ir jo įtaka chromo analiziniams signalams.

3.2.1. Katalitinės adsorbcinės sistemos pritaikymas Cr(VI) nustatymui

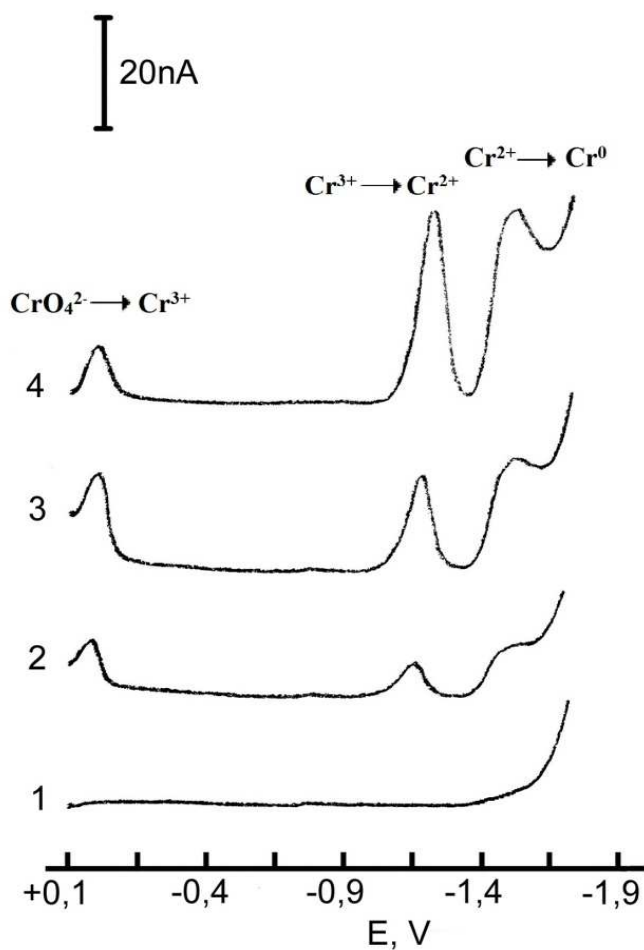
3.2.1.1. Cr(VI) analizinis signalas

Chromo nustatymui katalizinės adsorbcinės voltamperometrijos metodu buvo išbandytos kelios buferinės terpės: fosfatinė (pH 6,86) ir acetatinė (pH 6,0), bei natrio hidrokarbonato tirpalas.

Pirmiausia buvo išbandytas fosfatinis buferinis tirpalas nuo 0,004 iki 0,05 mol l⁻¹ koncentracijų intervale. Pasirodė, kad geriausia foninė voltamperograma gaunama 0,05 mol l⁻¹ buferiniame tirpale, tačiau foninei smailei ($E_k = -1,1$ V) sumažinti būtinas net 20 min trukmės ištirpusio deguonies pašalinimas iš tirpalo azoto srove. Analogiškai tyrimai buvo atlikti ir hidrokarbonatinėje terpėje – 0,05 mol l⁻¹ natrio hidrokarbonato tirpale (pH 7,5). Nustatyta, kad ir šiuo atveju tinkamos formos foninei voltamperogramai gauti yra būtina 20 min trukmės deaeracija. Acetatinio buferio terpėje geriausia foninė chromo voltamperograma gaunama esant buferio 0,07 mol l⁻¹ koncentracijai, o tirpalo daeracija iki reikiamos formos foninės voltamperogramos užtrunka tik 8 min. Todėl tolimesniems tyrimams pasirinkta acetatinė buferinė terpė. Tokios terpės elektrinis laidis yra 6,58 mS cm⁻¹.

Išsiaiškinti chromo nustatymo katalizinės adsorbcinės voltamperometrijos metodo metu vykstančioms stadijoms buvo taikyti voltamperometrijos ir ciklinės voltamperometrijos metodai. Pasirodė, kad ciklinėje voltamperometrijoje po potencialo skleidimo į neigiamą pusę skleidimo krypties pakeitimas į priešingą neduoda praktiškai jokios naudingos informacijos, nes procesai yra elektrochemiškai negrįžtami. Dėl šios priežasties tyrimai toliau buvo atliekami tik skleidžiant potencialą į neigiamą pusę.

Chromato jonų redukcija buvo tiriama pasinaudojant potencialo tiesinio skleidimo voltamperometrija. Kaip matyti iš 20 pav. pateiktų 2-4 voltamperogramų, gaunamos trys smailės, parodančios visas tris chromo redukcijos stadijas: pirmoji stadija būtų, kai chromatai redukuojasi iki Cr(III) esant maždaug -0,05 V potencialui. Toliau Cr(III) redukuojasi iki Cr(II) apie -1,2 V, o Cr(II) iki Cr(0) – apie -1,5 V.



20 pav. CrO_4^{2-} jonų redukcijos voltamperogramos. 1 – 8 min daearuotas $0,07 \text{ mol l}^{-1}$ acetatinis buferis, 2,3 ir 4 – atitinkamai 0,5; 1,0; $2,0 \text{ mg l}^{-1}$ Cr(VI). Potencialo skleidimo greitis 100 mV s^{-1} .

Iš 20 pav. kreivių ir sąlygų matyti, kad chromo analiziniai signalai naudojant įprastinį voltamperometrijos metodą yra gaunami tik pridėdant gana nemažus (mg l^{-1} eilės) chromato jonų priedus. Tačiau voltamperometrinio chromo nustatymo metodo jautrumas gali būti padidintas pasinaudojus adsorbciniu chromo ir tam tikro ligando komplekso sukauptimu ant gyvsidabrio elektrodo paviršiaus. Be to, metodo jautrumą taip

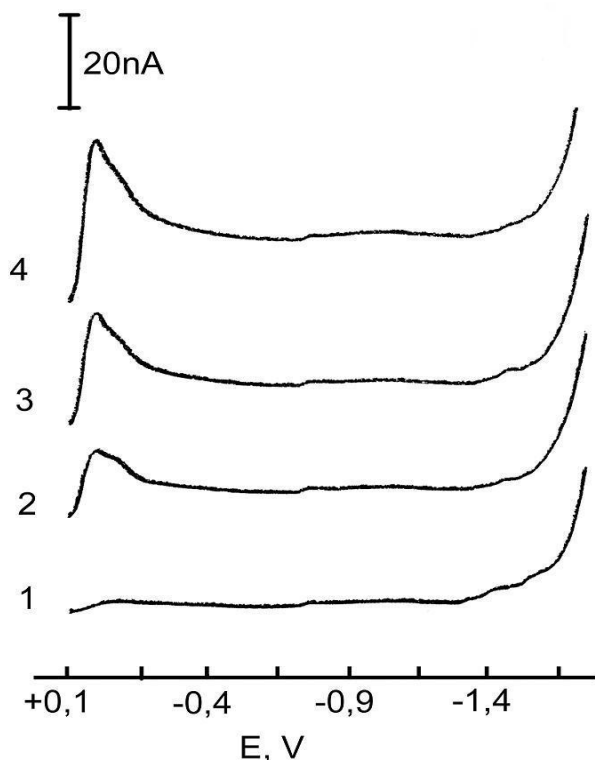
pat gali padidinti katalizinis trivalenčio chromo redukcijos iki divalenčio chromo srovės sustiprinimas. Todėl tolimesniuose tyrimuose buvo tiriami šie šešiavalenčio chromo voltamperometrinio nustatymo metodo patobulinimai.

3.2.1.2. Terpės įtaka Cr(VI) analiziniams signalams

Kaip jau buvo minėta, adsorbcinės voltamperometrijos esmė yra ta, kad analizė su tam tikru ligandu sudaro kompleksą, kuris yra adsorbuojamas ant elektrodo paviršiaus – taip ant elektrodo sukauptama analizė ir yra padidinamas metodo jautrumas. Adsorbciniam chromo sukauptimui buvo išbandyti keli ligandai: DTPA, CDTA ir EDTA.

Atlikus tyrimus paaiškėjo, kad tinkamiausias chromo nustatymui yra DTPA ligandas, kadangi jo priedai chromo analizinius signalus padidina keliasdešimt kartų. 21 pav. pateiktos foninės voltamperogramos esant įvairioms DTPA koncentracijoms tirpale. Iš jų matyti, kad didėjant DTPA ligando priedams didėja ir smailė, esanti apie 0 V. Kadangi DTPA ir CH_3COONa redukcija esant tokiems potencialams nevyksta, tai ši smailė greičiausiai yra tirpale esančių priemaišų redukcijos rezultatas. Kadangi smailių potencialas

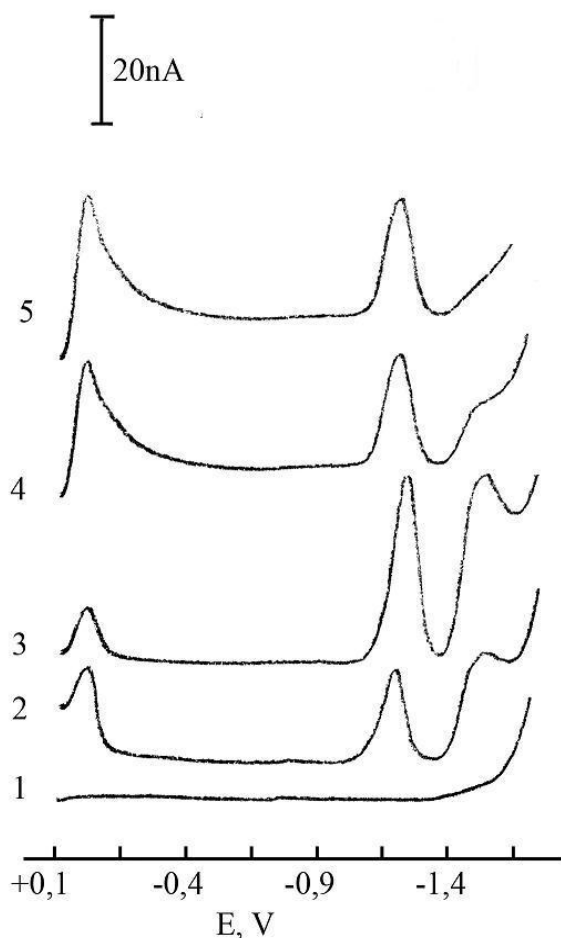
yra labai toli nuo chromo nustatymui reikalingų Cr(III) redukcijos smailių, jos chromo nustatymui netrukdo.



21 pav. Acetatinio buferio ir DTPA foninės voltamperogramos. 1 – 8 min daearuotas $0,07 \text{ mol l}^{-1}$ acetatinis buferis pH 6,0; 2, 3 ir 4 – atitinkamai 1, 2, 3 mmol l^{-1} DTPA.

Cr(VI) nustatymas katalizinės adsorbcinės inversinės voltamperometrijos metodu yra ypatingai jautri ir tuo pačiu labai sudėtinga elektroanalizinė procedūra. Kaupimo etapas susideda iš kelių vienas po kito vykstančių procesų: elektrocheminės Cr(VI) redukcijos iki Cr(III) ant kabančio gyvsidabrio elektrodo, esant DTPA ligandui, ir Cr(III)-DTPA komplekso adsorbcijos ant gyvsidabrio elektrodo paviršiaus. Tirpinimo stadijos metu, skleidžiant potencialą į neigiamą pusę, vyksta elektrocheminė adsorbuoto Cr(III)-DTPA komplekso redukcija iki Cr(II)-DTPA. Tuo pat metu Cr(II) nedelsiant chemiškai oksiduojamas nitrito jonais atgal iki Cr(III). Ko pasekoje vyksta žymus elektrocheminės redukcijos srovės padidėjimas. Cr(III) įtaka Cr(VI) nustatymui yra nežymi, nes faktas tas, kad elektrochemiškai aktyvaus Cr(III)-DTPA komplekso susidarymas yra greitas tik tuo atveju, kai Cr(VI) yra paverčiamas Cr(III) ant elektrodo paviršiaus.

22 pav. pateiktos voltamperogramos, rodančios DTPA įtaką chromo cheminių formų redukcijos smailėms. 2 ir 3 voltamperogramose yra pavaizduotos chromo cheminių formų redukcijos smailės, nepridėjus į analizuojamą tirpalą ligando. 4 ir 5 voltamperogramos parodo Cr(II) redukcijos iki Cr(0) blokavimą DTPA ligandu. Kaip matyti, iš chromo redukcijos voltamperogramų, pridėjus DTPA ligando, vietoje dviejų Cr(III) ir Cr(II) redukcijos smailių lieka tik viena Cr(III)-DTPA komplekso redukcijos smailė. Ši smailė, esanti apie $-1,2 \text{ V}$ potencialui, yra pagrindinis analizinis signalas, naudojamas chromo nustatymui. Šiuo atveju panaudotos mažos DTPA koncentracijos, norint pademonstruoti

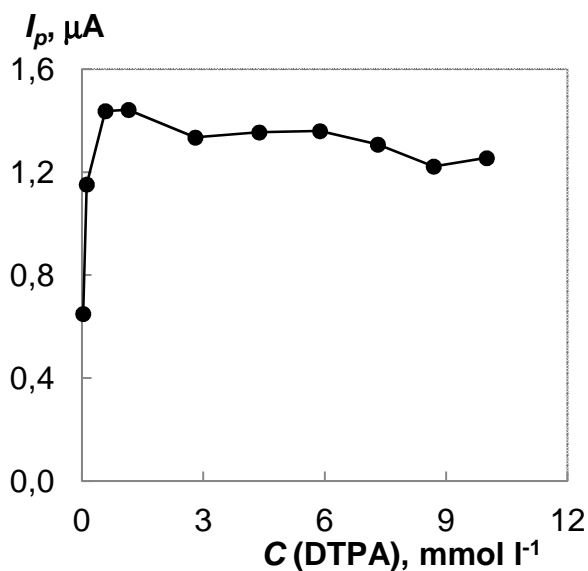


22 pav. DTPA ligando įtaka chromo cheminių formų redukcijos smailėms. 1 – 8 min daerutas $0,07 \text{ mol l}^{-1}$ acetatinis buferis pH 6,0, 2 ir 3 – atitinkamai pridėjus $1,0$ ir $1,5 \text{ mg l}^{-1}$ Cr(VI), 4 ir 5 – $0,2$ ir $0,3 \text{ mmol l}^{-1}$ DTPA.

išvengti kitų jonų konkurencinės įtakos nustatant chromą realiuose mėginiuose.

Kaip jau buvo minėta, adsorbciniam chromo sukauptimui be DTPA ligando buvo išbandyti ir kiti ligandai: CDTA ir EDTA. Eksperimentiniai rezultatai parodė, kad, nors ir dedant pakankamai dideles šių ligandų koncentracijas į analizuojamą tirpalą su chromo priedais, tai neturėjo jokios įtakos chromo analizinių signalų didėjimui. Nors iš gautų voltamperogramų matyti, kad tiek CDTA, tiek EDTA ligandų pridėjimas vis dėlto blokuoja Cr(II) redukciją iki Cr(0), kadangi vietoje dviejų smailių susidaro viena chromo redukcijos smailė. Tolimesniems chromo nustatymo turimams buvo pasirinktas DTPA ligandas.

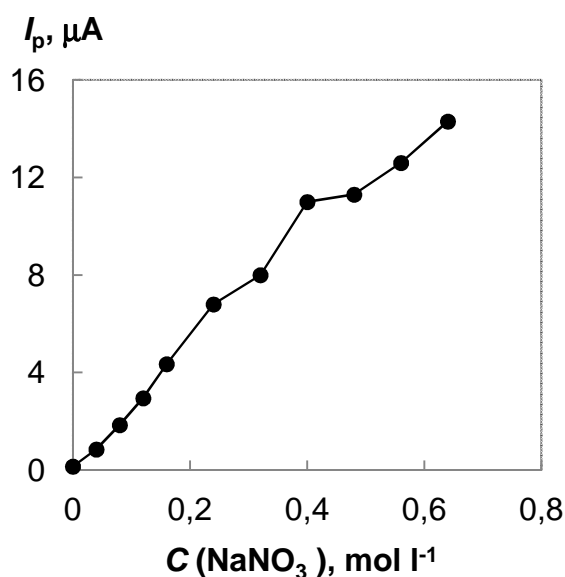
Cr(II) redukcijos smailių išnykimą. Tačiau realioje analizėje dedant didesnius nei $0,3 \text{ mmol l}^{-1}$ DTPA ligando priedus, Cr(III)-DTPA redukcijos analizinis signalas iškart išauga keliasdešimt kartų, o toliau didinant DTPA koncentraciją analizinis signalas nebekinta. 23 pav. parodyta DTPA ligando koncentracijos įtaka Cr(VI) analiziniams signalams. Kaip matyti iš pateiktos priklausomybės, kad būtų išmatuota maža $2 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ Cr(VI) koncentracija, mažiausia reikalinga DTPA koncentracija yra $0,6 \text{ mmol l}^{-1}$, be kurios chromo analizinė smailė net nebuvo gaunama. Pridėjus 1 mmol l^{-1} DTPA priedą chromo nustatymo jautrumas maksimaliai padidėja. Nors didesni DTPA ligando priedai chromo analizinių signalų nedidina, tačiau tolimesniems tyrimams buvo pasirinkta 5 mmol l^{-1} DTPA koncentracija. Toks ligando perteklius pasirinktas norint



23 pav. DTPA ligando koncentracijos įtaka Cr(VI) analiziniams signalams. Sąlygos: 0,015 mol l⁻¹ acetatinis buferis pH 6,0; 0,7 mol l⁻¹ NaNO₃, 2 μg l⁻¹ Cr(VI), E_k = -0,9 V, t_k = 30 s.

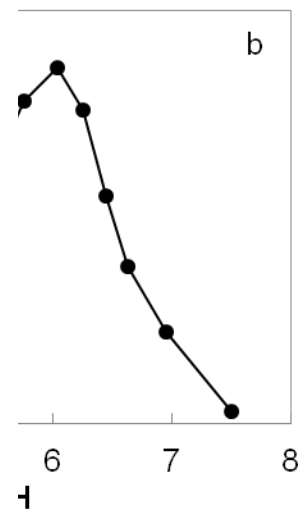
Chromo nustatymo jautrumą gali padidinti ne tik adsorbcinis Cr(III)-DTPA sukaupimas ant elektrodo, bet ir katalizinis Cr(III) redukcijos iki Cr(II) srovės padidinimas. Literatūroje daugelyje straipsnių buvo minėta, kad nitrato jonų pridėjimas veikia katalitiškai ir sukelia Cr(II)-DTPA komplekso oksidaciją iki Cr(III)-DTPA. Taip yra padidinamas chromo analizinis signalas. Nitrato jonų įtaka Cr(VI) analiziniams signalams pavaizduota 24 pav.

Kaip matyti iš 24 pav., chromo analizinių signalų priklausomybė nuo natrio nitrato koncentracijos yra tiesinio pobūdžio. Chromo analizinis signalas auga proporcingai nitrato koncentracijai, tačiau tolimesniems tyrimams pasirinkta 0,7 mol l⁻¹ optimali NaNO₃ koncentracija (tolimesnis jos didinimas netikslingas dėl analizuojamojo tirpalo skiedimo).



24 pav. NaNO₃ įtaka chromo analiziniams signalams acetatinio buferio ir DTPA terpėje. Sąlygos: 0,07 mol l⁻¹ acetatinis buferis pH 6,0; 7 mmol l⁻¹ DTPA, E_k = -0,9V, t_k = 30 s.

mo analizinių signalų
 nuo natrio acetato
 lygos: 5 mmol DTPA,
 $3, 2 \mu\text{g l}^{-1} \text{Cr}^{6+}$, pH 6;
) s.

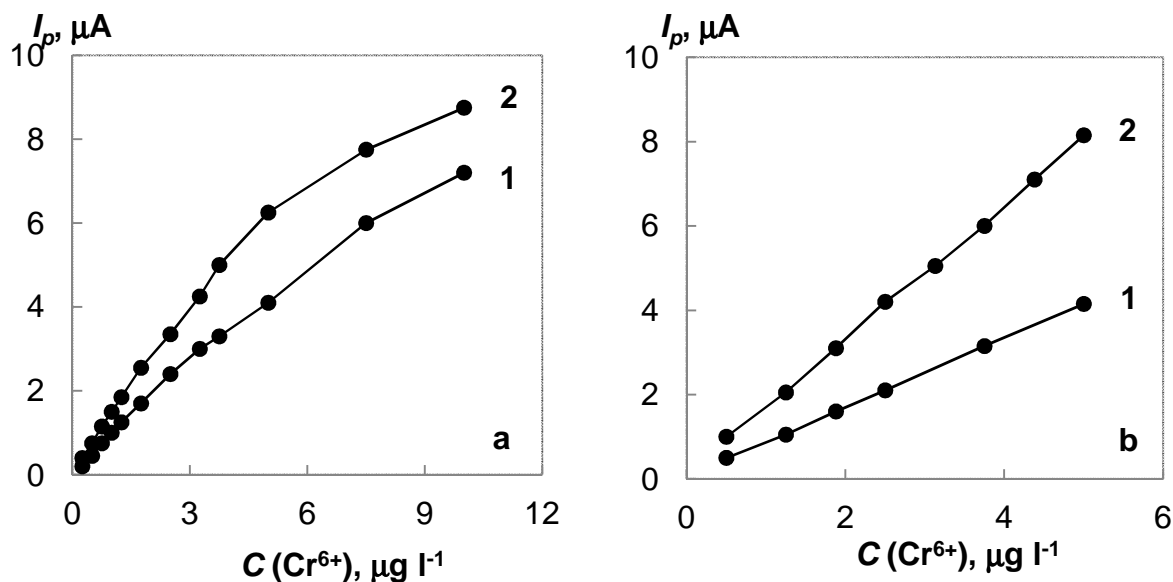


a) ir chromo analizinių
 CH_3COONa , 5 mmol l^{-1}
 $t_k = 30 \text{ s}$.

Chromo redokso cheminių formų stabilumas labai priklauso nuo terpės pH. Tyrimų pradžioje išsiaiškinta, kad tinkamiausia terpė Cr(VI) nustatymui yra acetatinis buferis, kurio $\text{pH} \approx 6,0$, o pasirinkta optimalia natrio acetato koncentracija yra $0,15 \text{ mol l}^{-1}$. Nors 25 pav. pateikta priklausomybė chromo analizinių signalų nuo natrio acetato koncentracijos parodo, kad natrio acetato koncentracijų intervale nuo $0,05$ iki $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ chromo analizinio signalo didėjimas nėra labai žymus.

26b pav. parodyta Cr(VI) analizinių signalų priklausomybė nuo pH, pridedant acto rūgšties į acetatinę terpę su DTPA ir NaNO₃. Kaip matyti, didžiausi chromo analiziniai signalai iš tiesų yra gaunami esant pH 6,0. Žinoma, toks priklausomybės tipas, kai smailė yra labai aštri, nėra patogus, nes net nedidelis terpės pH pokytis turi didelę įtaką chromo analizinių signalų dydžiui.

Atliekant tyrimus buvo pastebėta, kad yra labai svarbu nustatyti reikiamą tirpalo pH vertę jau po NaNO₃ ir DTPA priedų pridėjimo, kadangi DTPA tirpalas dėl amoniako priedo, ligando tirpumui padidinti, yra bazinis ir jo priedai keičia terpės pH. Pavyzdžiui, 5 mmol l⁻¹ DTPA priedas pakeičia acetatinės terpės pH nuo 6,0 iki 6,5. Nors pH pokytis ir nėra labai didelis, tačiau jis jau turi įtakos chromo analizinių signalų dydžiui. 27a ir b pav. parodytos chromo analizinių signalų priklausomybės nuo Cr(VI) jonų koncentracijos, esant skirtingiems tirpalo pH.

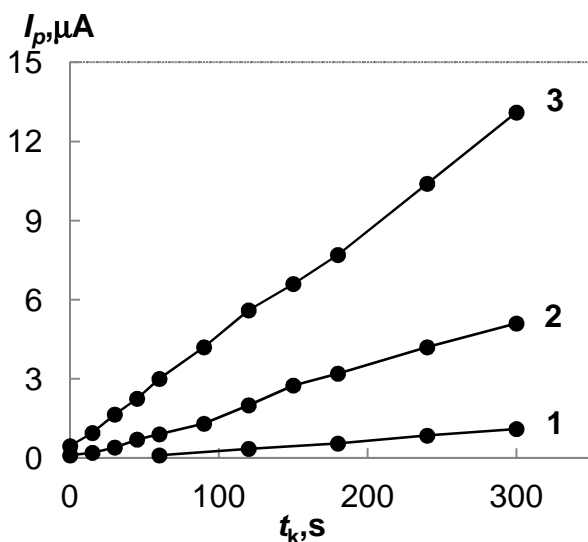


27 pav. Chromo analizinių signalų priklausomybė nuo Cr(VI) jonų koncentracijos, esant skirtingiems acetatinio buferio terpės pH. 1 – pH 6,5; 2 – pH 6,0; Sąlygos: 0,07 mol l⁻¹ CH₃COONa, 7 mmol l⁻¹ DTPA ir 0,3 mol l⁻¹ NaNO₃ terpė; $E_k = -0,9$ V, $t_k = 3$ min.

3.2.1.3. Kaupimo parametrų įtaka chromo analiziniams signalams

Nuo kaupimo trukmės voltamperometrinėje elektroanalizėje tiesiogiai priklauso metalo nustatymo jautrumas. Idealu, jei ši priklausomybė yra tiesinė, tokiu atveju reikalingas jautrumas pasiekiamas tiesiog parinkus kaupimo trukmę. Kaip matyti iš 28 pav., esant mažesnėms Cr(VI) koncentracijoms, priklausomybės išlieka tiesinės net kai kaupimo trukmės yra 5 min. Tuo tarpu esant didesnėms chromo koncentracijoms priklausomybė nuo

kaupimo trukmės pradeda nukrypti nuo tiesiškumo, kai kaupimo trukmės pradeda viršyti 2 min. Greičiausiai, to priežastis yra laipsniškas elektrodo paviršiaus išotininimas Cr(III)-DTPA kompleksu.

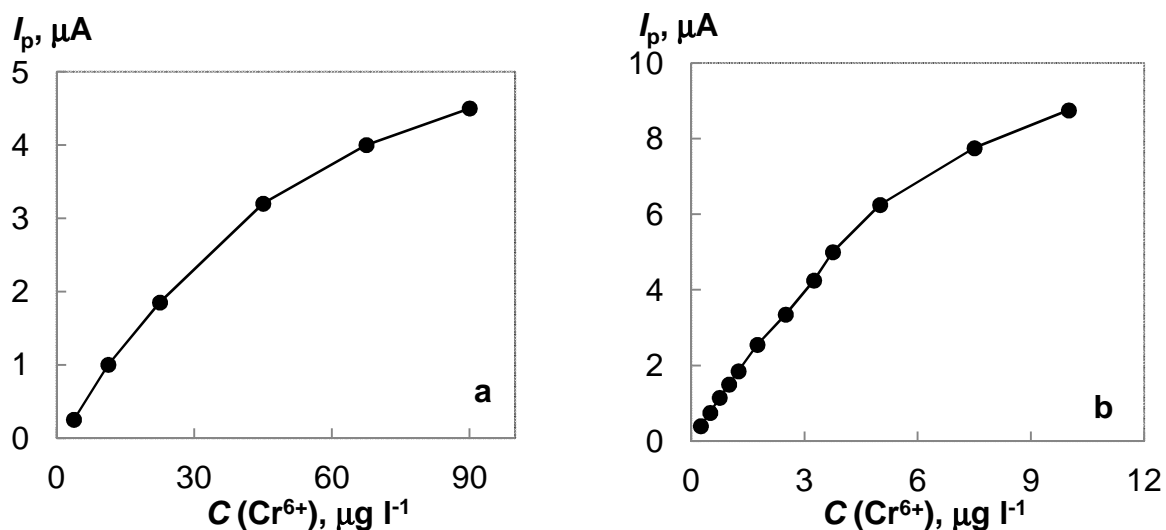


28 pav. Chromo analizinių signalų priklausomybė nuo kaupimo trukmės, esant skirtingoms CrO_4^{2-} jonų koncentracijoms. 1 - $1,25 \mu\text{g l}^{-1}$; 2 - $3,75 \mu\text{g l}^{-1}$; 3 - $12,25 \mu\text{g l}^{-1}$. Sąlygos: $0,07 \text{ mol l}^{-1} \text{CH}_3\text{COONa}$, $7 \text{ mmol l}^{-1} \text{DTPA}$ ir $0,3 \text{ mol l}^{-1} \text{NaNO}_3$ terpė; $E_k = -0,9 \text{ V}$.

3.2.1.4. Analizinės Cr(VI) nustatymo charakteristikos

Iš analizinių šešiavalenčio chromo nustatymo charakteristikų buvo tiriama analizinių signalų priklausomybė nuo koncentracijos, jų atsikartojamumas bei įvertinta chromo aptikimo riba.

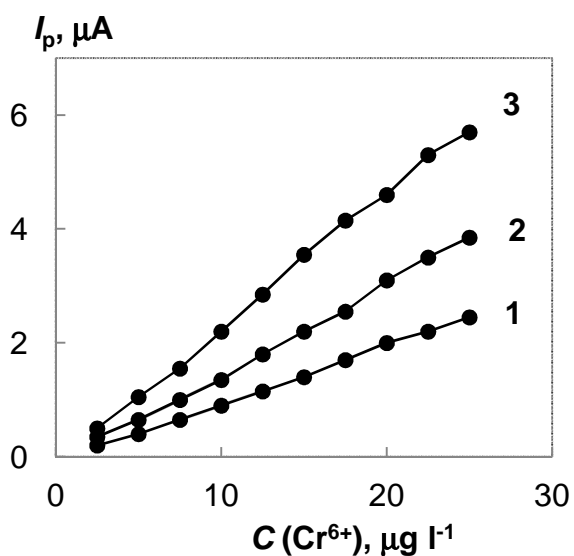
Kaip jau buvo minėta, taikant standartinių priedų metodą chromui nustatyti yra būtina tiesinė analizinių signalų priklausomybė nuo chromo koncentracijos. 29 pav. pavaizduotos realios Cr(VI) analizinių signalų priklausomybės nuo koncentracijos dviejuose koncentracijų intervaluose. Iš 29 pav. priklausomybių matyti, kad kreivės pradeda aiškiai nukrypti nuo tiesiškumo, kai koncentracija viršija maždaug $5 \mu\text{g l}^{-1} \text{Cr(VI)}$. Tačiau šioms priklausomybėms gauti buvo naudota gana didelė 3 min kaupimo trukmė. Todėl buvo ištirtos analizinių signalų priklausomybės nuo Cr(VI) koncentracijos su mažesnėmis kaupimo trukmėmis. Kaip matyti iš 30 pav., tokiu atveju chromo analizinių signalų priklausomybių nuo koncentracijos tiesiškumas išlieka maždaug iki $10 \mu\text{g l}^{-1} \text{Cr(VI)}$. Vadinasi, taikant standartinių priedų metodą chromo nustatymui, tiesiškumo ribų intervalą galime praplėsti naudojant mažesnes kaupimo trukmes.



29 pav. Cr(VI) analizinių signalų priklausomybė nuo koncentracijos didesniame (a) ir mažesniame (b) koncentracijų intervale. Sąlygos: 0,07 mol l⁻¹ CH₃COONa, 7 mmol l⁻¹ DTPA ir 0,7 mol l⁻¹ NaNO₃ terpė; $t_k = 15$ s (a), $t_k = 3$ min (b), $E_k = -0,9$ V.

Optimizavus sąlygas chromui nustatyti acetatinėje terpėje, buvo ištirtas šešiavalenčio chromo analizinių signalų pasikartojamumas. 31 pav. pateiktos įvairių šešiavalenčio chromo koncentracijų tirpalų analizinių signalų pakartotinių matavimų serijos. Chromo analizinių signalų pasikartojamumas yra geras tiek mažoms (0,5-7,5 μg l⁻¹), tiek didesnėms (12,5-75 μg l⁻¹) šešiavalenčio chromo koncentracijoms. Gautų rezultatų vidurkis bei apskaičiuoti jų standartiniai bei santykiniai standartiniai nuokrypiai pateikti 9 lentelėje. Santykiniai standartiniai nuokrypiai yra kiek didesni mažesnėms 0,5 ir 2,5 μg l⁻¹ Cr(VI) koncentracijoms. Pagal 0,5 μg l⁻¹ Cr(VI) koncentracijos analizinius signalus teoriškai (3σ) įvertinta aptikimo riba yra labai žema – 0,02 μg l⁻¹ (esant 3 min kaupimo trukmei). Realybėje dėl smailių užrašymo netikslumų praktinę aptikimo ribą reikėtų vertinti maždaug kaip 0,05 μg l⁻¹.

Norint išsiaiškinti chromo nustatymo acetatinio buferio terpėje teisingumą, acetatinio buferio, DTPA ir NaNO₃ terpę buvo pridėdama 1,0 ir 2,5 μg l⁻¹ šešiavalenčio chromo ir standartinių priedų metodu nustatinėjama chromo koncentracija. Eksperimento rezultatai pateikti 10 lentelėje. Kaip matyti iš rezultatų, įvertinus matavimo paklaidas, nustatyta chromo koncentracija yra artima tiek pridėtai 1,0 μg l⁻¹, tiek didesnei 2,5 μg l⁻¹ šešiavalenčio chromo koncentracijai.

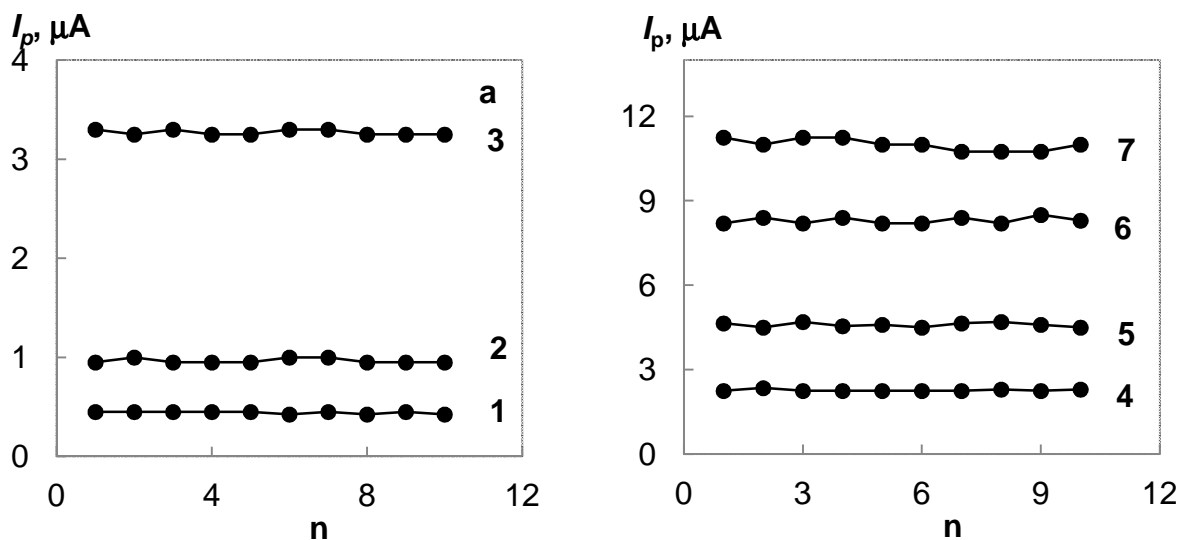


30 pav. Chromo analizinių signalų priklausomybė nuo Cr(VI) koncentracijos, esant skirtingoms kaupimo trukmėms. 1 – 15 s, 2 – 30 s, 3 – 60 s. Sąlygos: 0,07 mol l⁻¹ CH₃COONa, 7 mmol l⁻¹ DTPA ir 0,7 mol l⁻¹ NaNO₃; E_k = -0,9 V.

9 lentelė

Šešiavalenčio chromo nustatymo analizinės charakteristikos

Cr(VI), μg l ⁻¹	Matavimų skaičius	Analizinio signalo vidurkis, μA	Standartinis nuokrypis	Santykinis standartinis nuokrypis
0,5	10	0,44	0,012	0,027
2,5	10	0,97	0,024	0,025
7,5	10	3,27	0,041	0,013
12,5	10	2,27	0,035	0,015
25	10	4,60	0,080	0,017
50	10	8,30	0,12	0,014
75	10	11,0	0,20	0,019



31 pav. Cr(VI) analizinių signalų pasikartojamumas acetatinio buferio terpėje. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 – atitinkamai 0,5; 2,5; 7,5; 12,5; 25; 50; 75 $\mu\text{g l}^{-1}$ Cr(VI). Sąlygos: 0,07 mol l^{-1} CH_3COONa , 7 mmol l^{-1} DTPA ir 0,7 mol l^{-1} NaNO_3 terpė; $t_k = 3$ min.(a), $t_k = 1$ min.(b), $E_k = -0,9$ V.

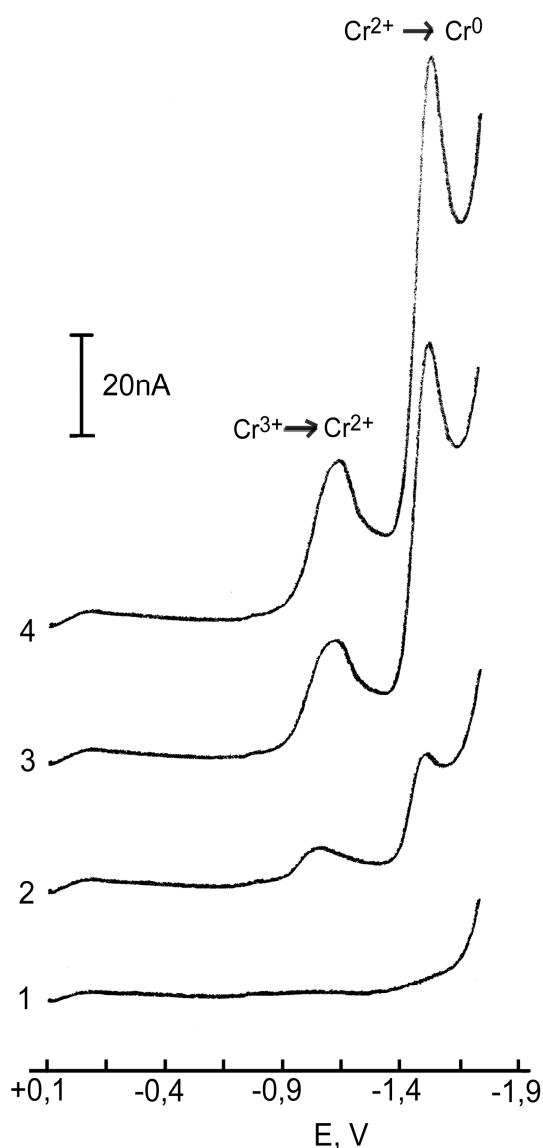
10 lentelė

Šešiavalenčio chromo nustatymas acetatinio buferio terpėje standartinių priedų metodu

Matavimų nr.	Cr(VI) priedas, $\mu\text{g l}^{-1}$	Nustatytas Cr(VI) kiekis, $\mu\text{g l}^{-1}$	Koreliacijos koeficientas
1	1,0	$1,18 \pm 0,10$	0,9998
2	1,0	$1,01 \pm 0,15$	0,9996
3	1,0	$1,17 \pm 0,39$	0,9976
1	2,5	$2,49 \pm 0,31$	0,9998
2	2,5	$2,61 \pm 0,67$	0,9991
3	2,5	$2,62 \pm 0,26$	0,9999

3.2.2. Adsorbcinės katalizinės sistemos pritaikymas Cr(III) nustatymui

Trivalenčio chromo nustatymo principas yra tas pats kaip ir šešiavalenčio: Cr(III) redukuojasi iki Cr(II) apie -1,2 V, o Cr(II) iki Cr(0) apie -1,5 V. Chromo redukcijos smailės ir yra chromo analiziniai signalai (32 pav.).



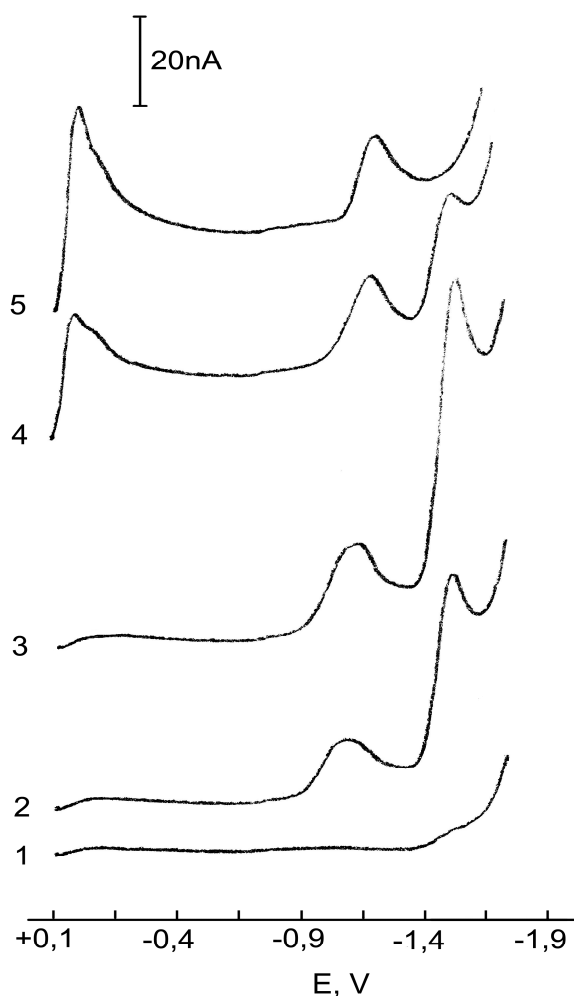
32 pav. Trivalenčio chromo redukcijos voltamperogramos. 1 – 8 min deaeruos 0,07 mol l⁻¹ acetatinis buferis pH 6,0; 2,3 ir 4 – atitinkamai 5, 15 ir 20 mg l⁻¹ Cr(III).

Palyginus trivalenčio chromo redukcijos voltamperogramas su iš šešiavalenčio chromo gauto Cr(III) redukcijos voltamperogramomis (20 pav.) matyti, kad 32 pav. atveju panašioms trivalenčio chromo analiziniam signalams gauti reikėjo dešimt kartų didesnių koncentracijų.

Vadinasi, trivalenčio chromo, perėjusio į tirpalą tirpinant kalio chromo alūną, ir redukuoto ant elektrodo iš chromato jonų elektrocheminės savybės skiriasi. Todėl ir atsiranda problemų nustatant chromą gamtiniuose mėginiuose – iš esmės, nustatoma Cr(VI) ir Cr(III) suma, tačiau metodo jautrumas šešiavalenčiam chromui yra žymiai didesnis negu trivalenčiam.

Kadangi chromo nustatymo jautrumas gali būti padidintas naudojant katalizinės adsorbcinės voltamperometrijos metodą, tai šis metodas taikomas ir trivalenčio chromo nustatymui. Metodo principas išlieka tas pats: tirpale esantys Cr(III) jonai sudaro kompleksą su DTPA ligandu ir yra redukuojami iki Cr(II)-DTPA. Ligando DTPA pridėjimas blokuoja tolesnę Cr(II) redukciją iki Cr(0), todėl voltamperogramoje stebimas smailės, esančios apie -

1,5 V išnykimas (33 pav.). Analizinis signalas yra Cr(III)-DTPA komplekso redukcijos iki Cr(II)-DTPA smailė, esanti apie -1,2 V.

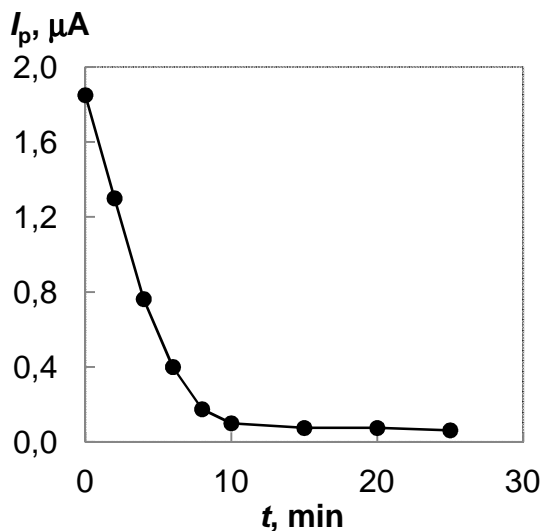


33 pav. DTPA ligando įtakos chromo analiziniams signalams voltamperogramos. 1 – 8 min deaeruooto 0,07 mol l⁻¹ acetatinio buferio pH 6,0 voltamperograma, 2, 3 – atitinkamai pridėjus 10 ir 15 mg l⁻¹ Cr(III), 4, 5 – 0,3 ir 0,6 mmol l⁻¹ DTPA.

Bandant išsiaiškinti Cr(III) analizinių signalų priklausomybę nuo DTPA ligando koncentracijos, buvo pastebėtas prastas analizinių signalų pasikartojamumas. Pridėjus į tirpalą su DTPA trivalenčio chromo ir kartojant matavimus trivalenčio chromo analiziniai signalai mažėja, kol galiausiai visai išnyksta.

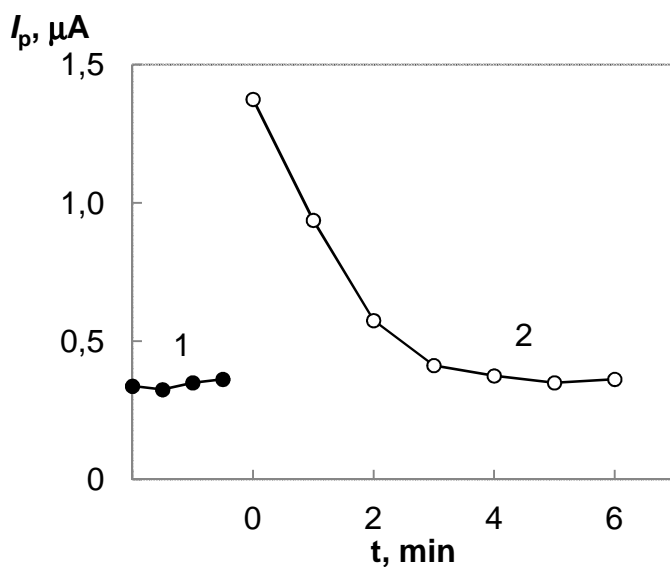
Reiškinys yra paaiškinamas tuo, kad trivalentis chromas sudaro elektrochemiškai inertišką kompleksą su DTPA, tačiau šio komplekso susidarymas yra lėtas. Tuo atveju, kai Cr(III) susidaro ant elektrodo redukuojantis Cr(VI), inertiškas kompleksas susidaryti nespėja ir Cr(III) toliau iš karto redukuojamas pagal katalizinės adsorbcinės voltamperometrijos schemą. 34 pav. pavaizduotas signalų išnykimas, kai į chromo nustatymo buferinę terpę su DTPA yra pridėta 50 µg l⁻¹ Cr(III) koncentracija. Aiškiai matyti, kad Cr(III) analizinis signalas krinta labai sparčiai ir po 10 min analizinis signalas beveik sunyksta. Apskritai, šis efektas gali būti panaudotas nustatyti vien tik šešiavalenčio chromo koncentracijai – ypač, jei ji gerokai didesnė už trivalenčio. Trivalenčio chromo koncentraciją būtų galima įvertinti iš bendros chromo redokso formų koncentracijos atėmus

šešiavalenčio chromo koncentraciją, tačiau reikėtų kažkaip nustatyti bendrą chromo koncentraciją. Vienas galimų būdų bendrai chromo koncentracijai nustatyti yra cheminė trivalenčio chromo oksidacija iki šešiavalenčio prieš atliekant Cr(VI) nustatymą. Šiame darbe buvo tyrinėjama galimybė kaip oksidatorių panaudoti permanganato jonus.



34 pav. Cr(III) analizinių signalų priklausomybė nuo laiko, praėjusio po jo pridėjimo į terpę. Sąlygos: 0,15 mol l⁻¹ acetatinis buferis pH 6,0, 5 mmol l⁻¹ DTPA, 0,7 mol l⁻¹ NaNO₃, 50 μg l⁻¹ Cr(III); E_k = -0,9 V, t_k = 5 s.

Iš pradžių buvo tiriama, ar patys permanganato jonai, patekę į buferinę Cr(VI) nustatymo terpę, neturi įtakos šešiavalenčio chromo analiziniams signalams. Buvo atliktas eksperimentas, kai Cr(VI) analiziniai signalai išmatuojami prieš ir po 1 ml 0,05 mmol l⁻¹ KMnO₄ tirpalo pridėjimo į acetatinio buferio pH 6,0, DTPA ir NaNO₃ terpę. Eksperimento rezultatai patekti 35 pav., iš kurių matyti, kad permanganato jonų pridėjimas Cr(VI) analizinį signalą padidina maždaug 4 kartus, o po 5 min analiziniai signalai atsistato iki pradinio dydžio. Toks pats chromo analizinio signalo padidėjimas stebimas, kai į terpę pridedama 1 mmol l⁻¹ KmnO₄ tirpalo, tačiau chromo analizinis signalas iki pradinio dydžio grįžta tik po 20 min. Greičiausiai permanganato jonai (kaip oksidatorius) prisideda prie katalizinio nitrato jonų efekto, todėl išauga chromo analizinis signalas. Tuo pačiu toks Cr(VI) signalų mažėjimas gali būti paaiškintas permanganato jonų išnykimu oksiduojant jiems dideliame pertekliuje esančius organinius acetato anijonus. Todėl naudojant permanganato jonus Cr(III) oksidavimui, oksidatoriaus perteklius pašalinamas išlaikant kurią laiką tirpalą kambario arba aukštesnėje temperatūroje.



35 pav. Permanganato jonų įtaka Cr(VI) analiziniams signalams. 1, 2 – atitinkamai analiziniai signalai prieš ir po permanganato jonų priedo. Sąlygos: 0,15 mol l⁻¹ acetatinis buferis pH 6,0, 5 mmol l⁻¹ DTPA, 0,7 mol l⁻¹ NaNO₃, 4 μg l⁻¹ Cr(VI), 0,05 mmol l⁻¹ KMnO₄; E_k = -0,9 V, t_k = 5 s.

Nustatant Cr(III) ir Cr(VI) sumą labai svarbu yra įsitikinti ar iš tiesų Cr(III) yra visiškai suoksiduojamas iki Cr(VI) ir ar paties nesuredukuoto oksidatoriaus liekanos neturi įtakos analiziniams signalams. Tuo tikslu buvo atlikta eksperimentų serija, kurių metu buvo matuojami chromo analiziniai signalai esant įvairioms Cr(III), Cr(VI) ir permanganato jonų kombinacijoms. Kaip matyti iš pateiktų duomenų 11 lentelėje, Cr(VI) atveju, pridedant ar nepridedant permanganato jonų, gaunami tokie patys rezultatai. Tuo atveju, kai tirpale yra tik Cr(III) jonai, tai jie yra kiekybiškai oksiduojami ir nustatomi kaip Cr(VI). Kai yra tiriamas chromo formų mišinys ir į analizuojamą tirpalą pridedama permanganato jonų, tuomet nustatomas bendras chromo kiekis. Tuo tarpu, kai nepridedama oksidatoriaus į terpę su chromo formų mišiniu, tuomet nustatoma tik Cr(VI) forma, kadangi trivalentis nebuvo oksiduotas iki šešiavalenčio, o surištas su DTPA ligandais iki neaktyvaus komplekso. Taip pat reikia pažymėti, kad 11 lentelėje pateikti duomenys parodo, kad chromo koncentracijos 2-4 μg l⁻¹ intervale, nustatytos standartinių priedų metodu, nesiskiria daugiau negu ±2% nuo pridėto chromo koncentracijos dydžio.

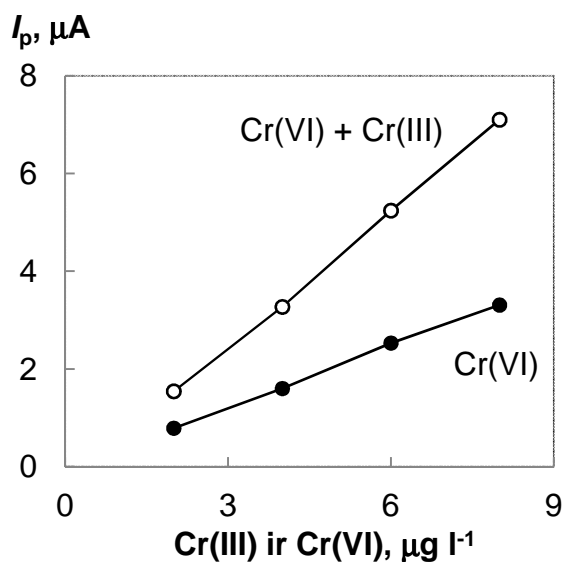
Dar vienas analogiškas eksperimentas kiekybiniam Cr(III) suoksidavimui ir nustatymui patikrinti buvo atliktas brėžiant dvi chromo analizinių signalų priklausomybes nuo koncentracijos – viena jų pridedant į nustatymo terpę Cr(VI) ir permanganato jonų, kita – Cr(III)+Cr(VI) ir permanganato jonų. Jei visas trivalentis chromas kalio permanganatu yra oksiduojamas iki šešiavalenčio, tai antrosios priklausomybės atveju visi analiziniai signalai turėtų būti dvigubai didesni. Gautos tiesinės priklausomybės pateiktos 36 pav., iš kurių matyti, kad antrosios priklausomybės analiziniai signalai vizualiai yra maždaug dvigubai didesni lyginant su pirmąja. Apskaičiavus tiesių kampinių koeficientų santykį pasirodė, kad

jis iš tikrųjų yra 2,02 (atskiriems taškams svyruoja intervale 1,95-2,15). Tokiu būdu, galima padaryti išvadą, kad Cr(III) oksidacija permanganato jonais yra efektyvi, o permanganato liekanos netrukdo Cr(VI) nustatymui. Dėl to šią procedūrą galima naudoti nustatyti Cr(VI) ir Cr(III) sumai, iš kurios atėmus be oksidatoriaus nustatytą Cr(VI) koncentraciją apskaičiuoti ir Cr(III) koncentraciją.

11 lentelė

Permanganato jonų įtaka Cr(III) ir Cr(VI) nustatymo rezultatams (sąlygos: 0,15 mol l⁻¹ acetatinis buferis pH 6,0, 5 mmol l⁻¹ DTPA, 0,7 mol l⁻¹ NaNO₃; E_k = -0,9 V, t_k = 5 s)

Pridėta			Nustatyta
Cr(III), μg l ⁻¹	Cr(VI), μg l ⁻¹	KMnO ₄ , mmol l ⁻¹	Cr(VI), μg l ⁻¹
-	2,0	-	1,97 ± 0,18
-	2,0	0,05	2,00 ± 0,25
2,0	-	0,05	2,00 ± 0,29
2,0	2,0	-	2,03 ± 0,14
2,0	2,0	0,05	3,97 ± 0,28



36 pav. Cr(VI) analizinių signalų priklausomybės nuo pridėto Cr(VI) ir oksiduoto Cr(VI) koncentracijų acetatinio buferio terpėje. Sąlygos: 0,15 mol l⁻¹ acetatinis buferis pH 6,0, 5 mmol l⁻¹ DTPA, 0,7 mol l⁻¹ NaNO₃, 0,1 mmol l⁻¹ KmnO₄; E_k = -0,9 V, t_k = 30 s.

3.2.3. Cr(VI) ir bendro chromo nustatymas cemente

Chromo formų nustatymui cemente gali būti naudojami įvairūs ekstrakcijos būdai, t.y. ekstrakcija vandeniu, virinimas natrio karbonato tirpale, tirpinimas HCl ar HNO₃ [110]. Šiame darbe vandenyje tirpus Cr(VI) iš cemento mėginio buvo išplaunamas pridedant į 50

ml distiliuoto vandens 0,1 g sauso cemento. Po 24 valandų 0,1 ml bandinio kiekybiškai buvo tiriami standartinių priedų metodu optimizuotomis katalitinės adsorbcinės inversinės voltamperometrijos sąlygomis. Kaip matyti iš 12 lentelės, skirtumas tarp Cr(VI) ir bendro chromo kiekio ekstrakto nėra statistiškai reikšmingas, atsižvelgiant į 95% pasikliautinį intervalą. Vadinasi, vandeniu išekstrahuojamas Cr(VI) iš sauso cemento gali būti apskaičiuojamas kaip maždaug $13 \mu\text{g g}^{-1}$, o šis dydis viršija Europos direktyvos [15] nustatytą $2 \mu\text{g g}^{-1}$ ribą vandenyje tirpiam Cr(VI) cimente. Kadangi ant cemento pakuotės nebuvo jokios informacijos apie sudėtį, greičiausiai redukuojantys Cr(VI) priedai į šios rūšies cementą nebuvo dedama.

Kitas ekstrakcijos būdas išbandytas mūsų tyrime, tai cemento mėginio tirpinimas azoto rūgštyje. Šiuo atveju, 0,1 g cemento tirpinama 5 ml koncentruotoje azoto rūgštyje. Po 15 minučių cementas praktiškai visas ištirpsta rūgštyje. Po praskiedimo ir nedidelio kiekio silikatų pašalinimo filtruojant, ekstrakto bandinys chromo nustatymui analizuojamas tokiomis pačiomis sąlygomis kaip ir ekstrakcijos vandeniu atveju. Viena galima matyti iš 12 lentelės duomenų, kad Cr(VI) koncentracijos nustatymas azoto rūgšties ekstrakto reikšmingai nesiskiria nuo dydžio gauto vandens ekstraktui. Vis dėlto, bendra chromo koncentracija pridėjus permanganato jonų išauga iki maždaug $109 \mu\text{g l}^{-1}$, t.y. maždaug keturis kartus daugiau lyginant su vandens ekstraktu. Vadinasi, Cr(III) dalis azoto rūgšties ekstrakto sudaro maždaug $83 \mu\text{g l}^{-1}$ ir tai yra maždaug 77% bendro chromo. Netoksiško Cr(III) dalis cimente yra nereguliuojama.

12 lentelė

Cr(VI) ir Cr(III) nustatymas vandens ir azoto rūgšties cemento ekstraktuose
(sąlygos nurodytos darbo metodikoje)

Chromo turinys	Vandens ekstraktas		HNO ₃ ekstraktas	
	Cr(VI)	Cr(VI)+Cr(III)	Cr(VI)	Cr(VI)+Cr(III)
Ekstrakte, $\mu\text{g l}^{-1}$	26,3±7,1	27,3±4,2	25,4±5,2	108,6±13,2
Cemente, $\mu\text{g g}^{-1}$	13,1±3,5	13,7±2,1	12,7±2,6	54,4±6,6

IŠVADOS

1. Ištirtos ir optimizuotos mangano nustatymo geriamajame vandenyje sąlygos anodinės inversinės voltamperometrijos metodu naudojant plėvelinį gyvsidabrio elektrodą. Rekomenduojamas optimalus kaupimo potencialas yra $-1,75$ V Ag/AgCl elektrodo atžvilgiu, o kaupimo trukmė nuo 5-30 s. Optimizuotomis sąlygomis mangano aptikimo riba įvertinta kaip $0,4 \mu\text{g l}^{-1}$ (esant 30 s kaupimo trukmei). Mangano analizinių signalų priklausomybė nuo koncentracijos intervale iki $30-40 \mu\text{g l}^{-1}$ gali būti laikoma pakankamai tiesiška, todėl praktinėje analizėje nustatant manganą gali būti taikomas standartinių priedų metodas. Vandens mėginiai, kuriuose yra didelės mangano koncentracijos, gali būti praskiedžiami $0,0036 \text{ mol l}^{-1}$ NaHCO₃ modeline terpe. Toks mėginio praskiedimas gali išplėsti darbinį diapozoną nustatant manganą geriamajame vandenyje.

2. Nustatyta, kad geriausi rezultatai gaunami natūraliame vandentiekio vandenyje be jokių rūgštinančių ar laidumą didinančių priedų. Nustatyta, kad vienintelis vandentiekio vandens paruošimas mangano nustatymui yra jo išlaikymas apie 0,5-1 valandas kambario temperatūroje, kad nusistovėtų pusiausvyra su ištirpusiu oro deguonimi.

3. Palyginus inversinį voltamperometrinių mangano nustatymo metodą su spektrofotometriniu, nustatyta, kad abu metodai yra ekvivalentiški. Žemoms mangano koncentracijos fotometriniu metodu negali būti laikomas kaip labai patikimas dėl aukšto santykinio standartinio nuokrypio pakartotiniams nustatymams. Anodinio inversinio voltamperometrijo metodo privalumas yra tai, kad nustatymui netrukdo geležies jonai, kai tuo tarpu fotometriniu metodu tai turi didžiulę įtaką.

4. Ištirtas adsorbcinės katalizinės voltamperometrijo metodas chromui nustatyti. Tinkamiausias tam tikslui yra kabančio gyvsidabrio lašo elektrodas, o iš ligandų – DTPA. Metodo esmė – chromato jonų redukcija ant gyvsidabrio elektrodo ir susidariusių Cr(III) jonų komplekso su DTPA ligandu adsorbcinis kaupimasis. Metodo jautrumą ženkliai didina katalizinis Cr(III) redukcijos iki Cr(II) srovės sustiprinimas oksidatoriumi – natrio nitratu.

5. Optimizuotos Cr(VI) nustatymo sąlygos – optimali terpė yra $0,15 \text{ mol l}^{-1}$ acetatinis buferis su 5 mmol l^{-1} DTPA ir $0,7 \text{ mol l}^{-1}$ NaNO₃ priedais. Didžiausi Cr(VI) analiziniai signalai gaunami, kai tokios terpės pH = 6,0. Chromo analizinių signalų priklausomybės nuo Cr(VI) koncentracijos yra tiesinės plačiame koncentracijų intervale: esant mažesnėms nei 1 min kaupimo trukmėms tiesiškumas išlieka iki $10 \mu\text{g l}^{-1}$ Cr(VI), esant ilgesnėms – iki 5

$\mu\text{g l}^{-1}$ Cr(VI). Reali Cr(VI) aptikimo riba tokioje terpėje yra $0,05 \mu\text{g l}^{-1}$ (esant 3 min kaupimo trukmei).

6. Ištirtos galimybės Cr(VI) ir Cr(III) formoms nustatyti jų mišinyje. Dėl komplekso Cr(III)-DTPA elektrocheminio inertiškumo voltamperometrinis metodas leidžia nustatyti atskirai Cr(VI) formos koncentraciją. Bendrą Cr(VI) ir Cr(III) formų koncentraciją galima nustatyti prieš analizę permanganato jonais chemiškai oksiduojant Cr(III) formą iki Cr(VI). Cr(III) koncentraciją galima įvertinti kaip bendros chromo formų koncentracijos ir Cr(VI) koncentracijos skirtumą.

7. Metodas pritaikytas Cr(VI) nustatymui cemento vandens ir azoto rūgšties ekstraktuose: iš 0,1 g cemento į 100 ml vandens pereina apie $13 \mu\text{g g}^{-1}$ Cr(VI), o Cr(VI) koncentracijos nustatymas azoto rūgšties ekstraktoje reikšmingai nesiskiria nuo dydžio gauto vandens ekstraktui. Tačiau bendra chromo koncentracija azoto rūgšties ekstraktoje išauga iki maždaug $109 \mu\text{g l}^{-1}$, t.y. maždaug keturis kartus daugiau lyginant su vandens ekstraktu.

PASKELBTŲ DARBŲ SĄRAŠAS

1. **E. Panaščikaitė**, S. Armalis, Determination of manganese in drinking water by anodic stripping voltammetry at a mercury film electrode. *Chemija*, vol. 22, no. 1, p. 41-45 (2011).
2. **E. Panaščikaitė**, I. Latvėnaitė, S. Armalis, Determination of chromium in cement by catalytic adsorptive stripping voltammetry. *Chemija*, vol. 22, no. 4, p. 210-215 (2011).

Konferencijos

1. **E. Panaščikaitė**, I. Latvėnaitė, S. Armalis, Mangano nustatymas vandenyse inversinės anodinės voltamperometrijos metodu, *Chemija ir cheminė technologija*, Kaunas (2008).
2. **E. Panaščikaitė**, S. Armalis, Inversinis voltamperometrinis mangano nustatymas geriamajame vandenyje, *Chemija*, Vilnius (2009).
3. **E. Panaščikaitė**, S. Armalis, Chromo nustatymas cemente katalitinės adsorbcinės voltamperometrijos metodu, *Chemija ir cheminė technologija*, Kaunas (2011).

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Н.С. Ахметов, *Неорганическая химия*, Высшая школа, Москва (1975)
2. E. Housecroft, G. Sharpe, *Inorganic chemistry*, 3th edition, Prentice Hall publisher (2008)
3. D.R. Lide, *CRC Handbook of chemistry and physics*, 90th edition, CD-ROM Version (2010)
4. World Health Organization, *Manganese and its compounds: environmental aspects*, WHO, Geneva (2004)
[http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/cicad63_rev_1.pdf]
5. US Environmental Protection Agency, *Drinking water health advisory for manganese*, EPA, USA (2004)
[http://www.epa.gov/ogwdw/ccl/pdfs/reg_determine1/support_cc1_magnese_dwreport.pdf]
6. M.B. McBride, *Environmental chemistry of soils*, 1th edition, Oxford University Press (1994)
7. A. Kabata-Pendias, H. Pendias, *Trace elements in soils and plants*, 3th edition, CRC Press (2001)
8. J. Diliūnas, A. Jurevičius, M. Kaminskas, *Manganas Lietuvos gėlame požeminiame vandenyje*, Vilnius (2002)
9. Lietuvos higienos norma HN 24:2003 „Geriamojo vandens saugos ir kokybės reikalavimai“
10. R. Baetty, *The elements: Manganese*, Marshal Cavendish Corp., New York (2004)
11. A. J. Kotas, Z. Stasicka, *Environmental Pollution*, **107**, 263 (2000)
12. U. S. Geological Survey, *Mineral commodity summaries* (2011)
[<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2011/mcs2011.pdf>]
13. Lietuvos higienos normos HN 48:2001 „Žmogaus vartojamo žalio vandens kokybės higieniniai reikalavimai“
14. LR aplinkos ministro įsakymas Nr. D1-236 (2006-05-17) “Dėl nuotekų tvarkymo reglamento patvirtinimo”
15. Directive 2003/53/EC of European parliament and of the council of 18 June (2003)

16. Agency for toxic substances and disease registry, *Toxicological profile for chromium*, ATSDR, USA (2008)
[<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.pdf>]
17. G. Nádaská, J. Lesný, I. Michalík, *Environmental aspect of manganese chemistry*, Hungarian Electronic Journal of Sciences, HEJ: ENV-100702-A
18. World Health Organization, *Manganese in drinking water*, WHO, Geneva (2004)
19. V. Juodkazis, Š. Kučingis, *Geriamojo vandens kokybė ir jos norminimas*, Vilniaus universitetas, Vilnius (1999)
20. C. Reilly, *Metal contamination of food*, Allpies Science Publishers LTD, London (1980)
21. A. Bobrowski, A. Krolicka, J. Zarebski, *Electroanalysis* **21**, 1449 (2009)
22. R.B. Lokothwayo, *Hexavalent chromium analysis, reduction and stabilization in cement and concrete*, University of Witwatersrand, Johannesburg (2007)
23. World Health Organization, *Environmental health criteria of Chromium*, WHO, Geneva (1988)
[http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/chromium.pdf]
24. M. C. Pereira, M. L. Pereira, J. P. Sousa, *Electroanalysis*, **15**, 941 (2003)
25. J.R. Dean, *Methods for environmental trace analysis*, John Wiley&Sons Ltd (2003)
26. Thermo Elemental, *An elementary overview of elemental analysis* (2001)
27. *The guide to techniques and applications of atomic spectroscopy*, The Perkin-Elmer Corporation, Norwalk (1997)
28. Y. Yamini, M. Chalooosi, H. Ebrahimzadeh, *Talanta*, **56**, 797 (2002)
29. P. Liang, H. Sang, Z. Sun, *Journal of Colloid and Interface Science*, **304**, 486 (2006)
30. N. Unceta, F. Séby, J. Malherbe, O.F.X. Donard, *Anal Bioanal Chem*, **397**, 1097 (2010)
31. T. Minami, K. Atsumi, J. Ueda, *Anal. Sci.*, **19**, 313 (2003)
32. N. Todorovska, I. Karadjova, S. Arpadjan, T. Stafilov, *Acta Pharm.*, **53**, 83 (2003)
33. R.E. Sturgoen, S.N. Willie, S.S. Berman, *Anal. Chem.*, **573**, 6 (1985)
34. T. Stafilov, D. Zendelovska, *Acta Chim. Slov.*, **47**, 381 (2000)
35. A. Sayago, R. Beltrán, J.L. Gómez-Ariza, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 423 (2000)
36. Y.L. Huang, Y.F. Tsai, T.H. Lin, *Anal. Sci.*, **15**, 79 (1999)

37. F.B. Serrat, *Mikrochimica Acta*, **129**, 77 (1998)
38. Lietuvos standartas LST ISO 6333:1998. Mangano kiekio nustatymas. Spektrometrinis metodas (1998)
39. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, *Fundamentals of Analytical chemistry*, 8th edition, Saunders College Publishing, New York (2008)
40. D. A. Porter, W. A. Lawrence, D. A. Geraldine, *Arch Fam Med*, **8**, 386 (1999)
41. E. Barendrecht, *Electroanalytical chemistry*, **2**, 54 (1967)
42. L. Ramaley, M. S. Krause, *Anal. Chem.*, **41**, 1362 (1989)
43. E. Barendrecht, Stripping voltammetry. In: *Electroanalytical chemistry*, (Ed. A.J. Bard), vol. 2, Marcel Dekker Inc., New York (1967)
44. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, John Wiley&Sons, New York (1980)
45. G.C. Barker, J.L. Jenkins, *Analyst*, **77**, 685 (1952)
46. G.C. Barker, J.L. Jenkins, *Anal. Chim. Acta*, **18**, 118 (1958)
47. L. Ramaley, M.S. Krause, *Anal. Chem.*, **41**, 1365 (1969)
48. J. Osteryoung, R.A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **57**, 101A (1985)
49. C. Wechter, J. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **61**, 2092 (1989)
50. P. Kounaves, J. O'Dea, P. Chandrasekhar, J. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **58**, 3199 (1989)
51. K. Wikiel, J. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **61**, 2086 (1989)
52. M. Wojciechowski, W. Go, J. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **57**, 155 (1985)
53. Ф. Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова, *Инверсионная вольтамперометрия*, Мир, Москва (1980)
54. Z. Galus, Mercury electrodes. In: *Laboratory techniques in electroanalytical chemistry* (Eds. P.T. Kissinger, W.R. Heineman), first edition, Marcel Dekker, New York (1984)
55. W.R. Matson, D.K. Roe, D.E. Carrit, *Anal. Chem.*, **37**, 1594 (1985)
56. T.M. Florence, *J. Electroanal. Chem.*, **27**, 273 (1970)
57. H.P. Wu, *Anal. Chem.*, **66**, 3151 (1994)
58. M. Štulikova, *Electroanal. Chem.*, **48**, 33 (1973)
59. W. Frenzel, *Anal. Chim. Acta*, **273**, 123 (1993)
60. G. V. Dijck, F. Verbeek, *Anal. Chim. Acta*, **54**, 475 (1972)

61. R.J. O'Halloran, *J. Electroanal. Chem.*, **125**, 261 (1981)
62. R.J. O'Halloran, *Anal. Chim. Acta*, **140(1)**, 51 (1982)
63. C.M.A. Brett, M.M.P.M. Neto, *J. Electroanal. Chem.*, **258**, 345 (1989)
64. S. Wang, B. Ye, *Electroanalysis*, **20**, 984 (2008)
65. R. Piech, B. Baś, W. Kubiak, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **621**, 43 (2008)
66. B. Rezaei, M. Ghiaci, M.E. Sedaghat, *Sensors and Actuators B*, **131**, 439 (2008)
67. L. Lesven, S.M.Skogvold, Ø. Mikkelsen, G. Billon, *Electroanalysis*, **21**, 274 (2009)
68. Х.Э. Брайнаина, Л.С. Фокина, Н.Д. Федорова, *Анал. Хим.*, **33**, 225 (1978)
69. J. Labuda, M. Vaníčková, E. Beinrohr, *Microchim. Acta*, **1**, 113 (1989)
70. J. S. Roitz, K. W. Bruland, *Anal. Chim. Acta.*, **344**, 175 (1997)
71. J. Di, F. Zhang, *Talanta*, **60**, 31 (2003)
72. A.J. Saterlay, J.S. Foord, R.G. Compton, *Analyst*, **124**, 1791 (1999)
73. J.-Y. Jin, F. Xu, T. Miwa, *Analytical Sciences*, **16**, 317 (2000)
74. J.Y. Jin, F. Xu, T. Miwa, *Electroanalysis*, **12**, 610 (2000)
75. O.M.S Filipe, C.M.A. Brett, *Talanta*, **61**, 643 (2003)
76. A. Narayanan, R. Neeb, *Z. Anal. Chem.*, **296**, 344 (1974)
77. J. Wang, J.S. Mahmoud, *Analytica Chimica Acta*, **182**, 147 (1986)
78. J. Zhou, R. Neeb, *Fresenius J Anal Chem*, **350**, 593 (1994)
79. J. Wang, J. Lu, *Talanta*, **42**, 331 (1995)
80. N. Tanaka, I.Ito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39** 1043 (1966)
81. J. Zarebski, *Chem. Anal*, **22**, 1037 (1977)
82. J. Golimowski, P. Valenta, H. W. Nurnberg, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **322**, 315 (1985)
83. Z. Gao, K.S. Siow, *Electroanalysis*, **6**, 8 (1996)
84. M. Korolczuk, *Talanta*, **49**, 703 (1999)
85. M. Korolczuk, *Electroanalysis*, **16**, 11 (1999)
86. M. M. Palrecha, P. K. Mathur, *Talanta*, **45**, 433 (1997)
87. J. Wang, J. Lu, D. Luo, *Electroanalysis*, **9 (16)**, 1247 (1997)
88. A. Bobrowski, J. Zarebski, *Electroanalysis*, **12 (15)**, 1177 (2000)
89. J. Wang, J. Wang, B. Tian, M. Jiang, *Anal. Chem.*, **69**, 1657 (1997)
90. A. Economou, P. R. Fielden, *Trends Anal. Chem*, **16 (5)**, 286 (1997)

91. A.M. Dobney, G.M. Greenway, *Analyst*, **119**, 293 (1994)
92. M. C. Pereira, M. L. Pereira, J. P. Sousa, *Electroanalysis*, **12**, 9 (1997)
93. J. Wang, J. Wang, J. Lu, B. Tian, D. MacDonald, K. Olsen, *Analyst*, **124**, 349 (1999)
94. L. Lin, N.S. Lawrence, S. Thongngamdee, J. Wang, Y. Lin, *Talanta*, **65**, 144 (2005)
95. E.O. Jorge, M.M. Rocha, I.T.E. Fonseca, M.M.M. Neto, *Talanta*, **81**, 556 (2010)
96. L. Young, K. C. Armstrong, R. N. Dansby-Sparks, *Anal. Chem*, **78 (21)**, 7852 (2006)
97. B. Baś, *Analytica Chimica Acta*, **570**, 195 (2006)
98. M. Grabarczyk, B. Baś, M. Korolczuk, *Microchim Acta*, **164**, 465 (2009)
99. A. Bobrowski, B. Bas, J. Dominik, E. Niewara, *Talanta*, **63**, 10003 (2004)
100. E. Niewiara, B. Baś, W.W. Kubiak, *Electroanalysis*, **19**, 2185 (2007)
101. M. Grabarczyk, M. Korolczuk, K. Tyszcuk, *Anal. Bioanal. Chem.*, **386**, 357 (2006)
102. A. Bobrowski, M. Gawlicki, J. Małolepszy, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 745 (1997)
103. K. Torrance, C. Gatford, *Talanta*, **34 (11)**, 939 (1987)
104. K. Olsen, J. Wang, R. Se *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 2074 (1994)
105. M. Grabarczyk, L. Kaczmarek, M. Korolczuk, *Electroanalysis*, **16 (18)**, 1503 (2004)
106. M. Grabarczyk, *Electroanalysis*, **20 (17)**, 1857-1862 (2008)
107. J.C. Miller, J.N. Miller, *Statistics for analytical chemistry*, Ellis Horwood Ltd., Chichester (1988)
108. S.E. Manahan, *Environmental chemistry*, 7th edition, Lewis Publishers (2002)
109. A. Bunikis, L. Salickaitė, *Hydrochemijos praktikumas*, Vilnius (1989)
110. N. Unceta, F. Séby, J. Malherbe, O.F.X. Donard, *Anal. Bioanal. Chem.*, **397**, 1097 (2010)

TURINYS

Santrumpos	3
Įvadas	4
1. Literatūros apžvalga	7
1.1. Manganas ir chromas	7
1.1.1. Metalų savybės	7
1.1.2. Metalų paplitimas ir panaudojimas	8
1.1.3. Metalų biologinis ir toksinis poveikis	11
1.1.4. Mangano ir chromo nustatymo metodai	12
1.2. Inversinių elektroanalizės metodų principai	14
1.2.1. Kaupimo stadija	14
1.2.2. Tirpinimo stadija	16
1.2.3. Inversinės voltamperometrijos elektrodai	18
1.3. Mangano ir chromo nustatymas inversinės elektroanalizės metodais	19
1.3.1. Manganas	19
1.3.1.1. Anodinė inversinė voltamperometrija	19
1.3.1.2. Katodinė inversinė voltamperometrija	22
1.3.1.3. Adsorbcinė inversinė voltamperometrija	25
1.3.1.4. Mangano elektroanalizinio nustatymo tyrimų rezultatų apibendrinimas.....	25
1.3.2. Chromas	26
1.3.2.1. Katalitinė adsorbcinė inversinė voltamperometrija	26
1.3.2.2. Cr(VI) ir Cr(III) formų atskyrimas voltamperometriniuose matavimuose	31
1.3.2.3. Chromo katalitinio adsorbcinio nustatymo tyrimų rezultatų apibendrinimas	32
1.4. Darbo tikslas ir uždaviniai	33
2. Darbo metodika	35
2.1. Medžiagos, reagentai, tirpalai	35
2.2. Aparatūra ir elektrodai	37
2.3. Matavimo procedūros	38
2.3.1. Voltamperimetriniai matavimai	38

2.3.2. Spektrofotometriniai matavimai	39
2.4. Mėginio paruošimo procedūros	39
2.4.1. Cemento ekstrakcija vandeniū	39
2.4.2. Cemento ekstrakcija azoto rūgštimi	39
2.5. Matavimo duomenų apdorojimas	39
3. Eksperimentiniai rezultatai ir jų aptarimas	41
3.1. Mangano nustatymas anodinės inversinės voltamperometrijos metodu	41
3.1.1. Eksperimentinių sąlygų optimizavimas	41
3.1.1.1. Terpės įtaka mangano analiziniams signalams	41
3.1.1.2. Kaupimo parametrų įtaka mangano analiziniams signalams	45
3.1.1.3. Analizinės mangano nustatymo charakteristikos	47
3.1.2. Mangano nustatymas geriamajame vandenyje	51
3.1.2.1. Trukdančių faktorių įtaka mangano analiziniams signalams	52
3.1.2.2. Mangano nustatymo geriamajame vandenyje anodinio inversinio voltamperometrinio ir fotometrinio su formaldoksimu metodų palyginimas	57
3.2. Chromo nustatymas katalitinės adsorbcinės inversinės voltamperometrijos metodu	59
3.2.1. Katalitinės adsorbcinės sistemos pritaikymas Cr(VI) nustatymui	60
3.2.1.1. Cr(VI) analizinis signalas	60
3.2.1.2. Terpės įtaka Cr(VI) analiziniams signalams	61
3.2.1.3. Kaupimo parametrų įtaka Cr(VI) analiziniams signalams	66
3.2.1.4. Analizinės Cr(VI) nustatymo charakteristikos	67
3.2.2. Katalitinės adsorbcinės sistemos pritaikymas Cr(III) nustatymui	70
3.2.3. Cr(VI) ir bendro chromo nustatymas cemente	75
Išvados	77
Paskelbtų darbų sąrašas	79
Konferencijos	79
Literatūros sąrašas	80