

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ Cu, Pb, Cd, Zn a Tl POMOCÍ STŘÍBRNÉ PEVNÉ AMALGAMOVÉ ELEKTRODY*

BOGDAN YOSYPCHUK a LADISLAV NOVOTNÝ

Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8
e-mail: josypcuk@jh-inst.cas.cz

Došlo dne 10.I.2002

Klíčová slova: stříbrná pevná amalgamová elektroda, voltametrie, těžké kovy, Cu, Pb, Cd, Zn, Tl

Úvod

Stanovení kovových iontů je nezbytnou součástí monitorování životního prostředí¹⁻⁴, sledování výskytu škodlivých látek a biogenních prvků v tělních tekutinách⁵, kontroly technologických procesů (například složení lázní pro elektrochemické pokovování) atd. Ve voltametii se pro tyto účely nejčastěji používá stacionární rtuťová kapková elektroda (HMDE) (cit.^{6,7}), elektrody z ušlechtilých kovů^{6,8,9}, podle potřeby modifikované rtuťovým filmem¹⁰⁻¹², rtuťovým meniskem¹¹, biologicky aktivními látkami¹³, a dále kompozitní elektrody^{14,15} a elektrody z různých druhů uhlíku^{16,17} včetně uhlíkových pastových elektrod¹⁸. Využití různých elektrod je popsáno v přehledném článku¹⁹. Výsledkem odborně nezdůvodněné kampaně o vysoké toxicitě kovové rtuti je zmenšení rozsahu využívání HMDE v analytických laboratořích, ačkoliv se neruťové elektrody (vykazující podstatně menší přepětí vodíku a vyžadující mechanickou regeneraci svého povrchu) uplatňují pro stanovení kovových iontů daleko obtížněji, zvláště pokud jde o kovy vysoce elektronegativní. Jako alternativa HMDE, zejména při měření v terénu a v podmínkách, kde je použití kovové rtuti nemožné či nežádoucí, byly navrženy elektrody tužkového typu na základě netoxických pevných amalgámů různých kovů (MeSAE – metal solid amalgam electrode) (cit.²⁰⁻²³).

V přehledném článku²⁴ jsou stručně popsány vyzkoušené možnosti použití MeSAE pro studium a sledování různých anorganických a organických látek. Nejvýznamnějšími přednostmi MeSAE (AgSAE, AuSAE, CuSAE aj.), zvláště pokud jsou modifikovány rtuťovým meniskem nebo rtuťovým filmem, jsou jak široký rozsah pracovních potenciálů²⁴ často srovnatelný s HMDE, tak výhradně elektrochemickou cestou prováděná regenerace povrchu, která je součástí měřicího programu, zajišťujícího tuto regeneraci automaticky. Pro analytické stanovení kovových iontů se dosud nejlépe osvědčila stříbrná pevná amalgamová elektroda modifikovaná rtuťovým meniskem (m-AgSAE). Tato elektroda se svým chováním (nedochází-li ke specifické interakci mezi stříbrem z elektrody a složkami roztoku) podobá HMDE; potenciály píků a proudy pozadí jsou na obou elektrodách téměř totožné. Tato skuteč-

nost dovoluje aplikovat analytické metodiky a postupy vypracované pro HMDE rovněž v případech m-AgSAE.

Elektrody z pevných amalgámů stříbra (stejně jako AuSAE, CuSAE aj.) považujeme za zcela netoxické, ve skutečnosti představují čistší obdobu zubních amalgámů. Při modifikaci jejich povrchu rtuť je přítomné množství kovové rtuti velmi malé; náhodně je odstranit je obtížné, a navíc se rtuť vlivem podložky s časem mění v netoxický pevný amalgám.

Cílem tohoto sdělení je informace o využití m-AgSAE v analýze vybraných kovových kationtů.

Experimentální část

Reagencie

Pro přípravu roztoků byla použita voda redestilovaná v křemenné aparatuře. Všechny použité chemikálie byly čistoty p.a. (Lachema, Brno).

Aparatura

Voltametrická měření byla prováděna s využitím počítačového Eco-Tribo Polarografu PC-ETP (Polaro-Sensors, Praha) v režimu diferenční pulzní voltametrie (DPV) při výšce pulzu 50 mV, šířce pulzu 100 ms a rychlosti scanu 20 mV.s⁻¹. Vlastní pracovní elektrodou byla rtuťovým meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgamová elektroda o průměru disku 0,54 mm, popř. obnovovaná stacionární rtuťová minielektroda tužkového typu UMμE (cit.²⁵), obě dodávané firmou Polaro-Sensors. Jako referenční sloužila nasycená kalomelová elektroda (SKE), vůči níž jsou uváděny všechny hodnoty potenciálů. Pomocnou elektrodu tvořil platinový drátek o průměru 1,0 mm a délky 7 mm. Vzdušný kyslík byl z roztoků odstraňován probubláním dusíkem. Měření byla prováděna při laboratorní teplotě.

Popis aplikace meniskové pevné amalgamové elektrody

Pro úspěšnou aplikaci m-MeSAE jsou nutné tři základní operace: amalgamace, aktivace a regenerace.

Amalgamace MeSAE se provádí jednou týdně, nebo je-li třeba, kdykoliv dříve (například při zhoršení citlivosti či reprodukovatelnosti měření, při nepřítomnosti menisku kapalného amalgámu na povrchu elektrody apod.).

Do lahvičky (objemu 10–20 ml) se dá 1–2 ml kovové rtuti a 5–10 ml redestilované vody. Dolní část MeSAE se ponoří do rtuti a intenzivně se lahvičkou se rtuťí přibližně 15 s míchá. Poté se lahvička vzduchotěsně uzavře a uloží na bezpečné místo před dalším použitím (uvedené množství rtuti stačí pro mnohaletou opakovanou amalgamací elektrody). MeSAE se opláche redestilovanou vodou, zkontroluje se (nejlépe pomocí lupy) přítomnost menisku rtuti na dolní části elektrody. Není-li přítomen, popsána operace se opakuje.

Aktivace MeSAE (trvající asi 5 minut), se provádí vždy na začátku pracovního dne, po přestávce v měřeních delší než 1 hodina a po amalgamací.

Během aktivace ($E_{\text{aktivace}} = -2200$ mV, $t_{\text{aktivace}} = 300$ s,

* Věnováno památce profesora Jaroslava Heyrovského u příležitosti 80. výročí objevu polarografické metody.

vzdušný kyslík se nevybublává) se z menisku (filmu) MeSAE odstraňují oxidy a adsorbované látky, čímž se zlepšuje citlivost a reprodukovatelnost následných měření. Nejdříve je třeba (nejlépe pomocí lupy) ověřit přítomnost menisku rtuti; není-li přítomen, provede se amalgamace. Do nádoby analyzátoru se dá 10 ml 0,2 M-KCl, v programu analyzátoru se otevře vzorek, kde jsou uloženy výše uvedené parametry aktivace (obvykle <Aktivace_AE.1>) a provede se jedno měření.

Regenerace MeSAE, trvající asi 30 s, se provádí v analyzovaném roztoku před každým měřením automaticky, a to vždy po spuštění měřicího programu; tím se docílí dobré opakovatelnosti výsledků při obvyklé odchylce menší než 2–3 %. Parametry regenerace MeSAE jsou předdefinované v programu analyzátoru PC-ETP a jejich nastavení nebo změna se provádí v příslušném okně programu. Pro obnovení povrchu MeSAE postačí většinou vložit na elektrodu po dobu 20–30 s potenciál o 50–100 mV pozitivnější než potenciál vylučování vodíku nebo rozkladu základního elektrolytu. Při tomto potenciálu dochází k redukci oxidů kovů tvořících pevný amalgám (v případě AgSAE jsou to Hg a Ag), jakož i k odstranění adsorbovaných látek. Současně s tím však probíhá akumulace většiny kovů přítomných v analyzovaném roztoku. Aby se zabránilo nekontrolovatelnému procesu této akumulace, zahrnuje měřicí program skokové změny potenciálu z negativních hodnot na pozitivnější, při nichž dochází k rozpouštění naakumulovaných kovů. Hodnota pozitivnějšího potenciálu regenerace by však neměla být taková, aby docházelo k rozpouštění materiálu elektrody nebo k rozkladu základního elektrolytu. Tak např. proces regenerace m-AgSAE v 0,4 M octanovém pufru o hodnotě pH 4,6–5,0 spočívá v aplikaci 50 polarizačních cyklů, při nichž se vždy po dobu 0,3 s vkládá na pracovní elektrodu střídavě o –1300 mV.

Mineralizace vzorků

Organické látky obsažené v přírodních a odpadních vodách, ve vyluzích z půd, v tělních tekutinách apod. mohou podstatně ovlivnit průběh voltametrického měření a výsledky analýzy. Mineralizace takových vzorků se provádí různými způsoby a s použitím různých oxidačních činidel. Pitná voda by neměla obsahovat tak velké množství organických sloučenin, aby byly výsledky analýzy podstatně ovlivněny; ve většině takových případů proto není nutno vodu mineralizovat. Pevné vzorky (potravin, rostlin, surovin, rudy aj.) je třeba rozkládat (mineralizovat) podle metodik vypracovaných pro konkrétní typ vzorku.

Pro mineralizaci vzorků různých druhů vod a výluhů z půd lze doporučit následující postup:

Do příslušné baňky nebo nádoby se dá 5–100 ml kapalného vzorku, přidá se 1 ml koncentrované kyseliny dusičné a 1 ml 30% roztoku peroxidu vodíku. Směs se odpaří do sucha, odparek se ochladí na teplotu okolí, znovu se přidá 1 ml koncentrované kyseliny dusičné a 1 ml 30% roztoku peroxidu vodíku a roztok se znovu odpaří do sucha. Je-li suchý odparek bílý nebo žlutavý (sloučeniny železa), je mineralizace ukončená. Je-li odparek hnědý, přidávání a odpařování oxidantů se opakuje. V tomto mineralizovaném suchém stavu je možné vzorky pohodlně uchovávat a transportovat, pakliže nelze provést analýzu ihned na místě.

K suchému odparku se přidá 10–25 ml 0,1 M-HCl. Roztok

se zahřívá a míchá, dokud se neobjeví pára; poté se ochladí, a pokud je to nutné, prefiltruje se. Takto připravený mineralizát vzorku se používá pro voltametrická měření.

Jestliže se nepředpokládá analýza mineralizátu během téhož dne, kdy byl připraven, přidá se k suchému odparku asi 10 ml 0,1 M-HCl. Směs se zahřívá a míchá, až se objeví pára, poté se ochladí a kvantitativně se přenesení do odměrné baňky objemu 25 ml. Po doplnění 0,1 M-HCl na objem 25 ml se roztok protřepe.

Uvedený způsob mineralizace nelze doporučit pro analýzu moči, protože i při mnohonásobně opakovaném přidávání a odpařování oxidantů nelze dosáhnout úplného rozkladu přítomných organických látek. Postačujícího stupně mineralizace moči je možné dosáhnout využitím pozměněné metodiky²⁶. Do vhodné kádinky (Kjeldahlovy baňky) se přenesení 1,0 ml analyzované moči, přidají se 2 ml 2 M-KNO₃ a při malém výkonu vaříče se odpaří do sucha. Poté se zvýší výkon vaříče, přičemž se mineralizovaná směs zahřívá do roztavení KNO₃ a následujícího odbarvení taveniny. Kádinka se ochladí na teplotu okolí a ke vzniklé tavenině se přidá 10–25 ml 0,1 M-HCl. Roztok se pak za míchání zahřívá, dokud se neobjeví pára a tavenina se nerozpustí; pak se ochladí, a pokud je to nutné, prefiltruje se. Takto připravený mineralizát vzorku je připraven pro voltametrickou analýzu.

Roztavený dusičnan draselný je velmi účinným oxidačním činidlem a může se úspěšně používat i pro mineralizaci jiných složitých vzorků, jako je krev, některé druhy odpadních vod apod.

Souběžně s mineralizací analyzovaných vzorků se jako slepý pokus provádí „mineralizace“ stejného objemu redestilované vody při aplikaci zcela totožných operací.

Při použití mineralizace na suché cestě se k suchému zbytku přidává 10–25 ml 0,1 M-HCl, načež se postupuje výše popsáním způsobem.

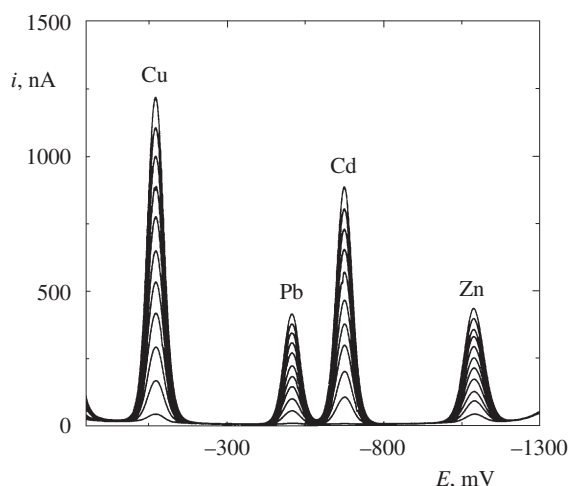
Příprava roztoků pro voltametrická měření

Stanovení Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ a Zn²⁺. V závislosti na předpokládané koncentraci iontu daného kovu ve vzorku se do polarografické nádoby přidá 1–6 ml mineralizátu vzorku (doplní se redestilovanou vodou na objem 6 ml) a 4 ml 1 M octanového pufru o hodnotě pH 4,8–5,0.

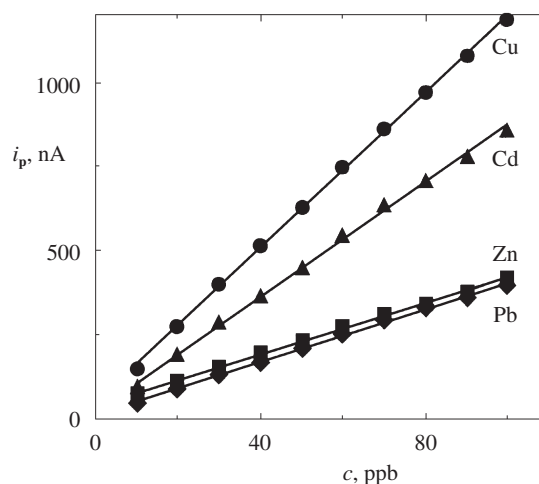
Stanovení TI⁺. V závislosti na předpokládané koncentraci thalných iontů ve vzorku se do polarografické nádoby přidá 1–5 ml mineralizátu vzorku (doplní se redestilovanou vodou na objem 5 ml), 4 ml 1 M octanového pufru o hodnotě pH 4,8–5,0 a 1,0 ml 0,1 M-Na₂EDTA.

Výsledky a diskuse

Stříbrná pevná amalgamová elektroda dovoluje stejně jako HMDE stanovit měď, olovo, kadmium a zinek během jednoho potenciálového scanu. Na obrázku 1a jsou uvedeny voltametrické záznamy těchto prvků při různých koncentracích. Lineární závislost proudu (i_p) na koncentraci sledovaných iontů (obr. 1b) a výsledky statistického zpracování opakovaných měření (tabulka I) svědčí o dobré aplikovatelnosti m-AgSAE pro analytické účely. Je známo, že použití analogového zapisovače pro voltametrický záznam současného stanovení několika látek je možné za předpokladu, že jejich koncentrace



Obr. 1a. Kalibrační záznamy získané při stanovení Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} a Zn^{2+} na rtuťovém meniskem modifikované stříbrné pevné amalgamové elektrodě m-AgSAE; experimentální podmínky: základní elektrolyt 0,4 M octanový pufr, pH 4,8; potenciál akumulace -1300 mV; doba akumulace 180 s v míchaném roztoku; regenerace m-AgSAE po dobu 30 s automaticky před každým měřením, koncentrace iontů kovů: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 a 100 ppb



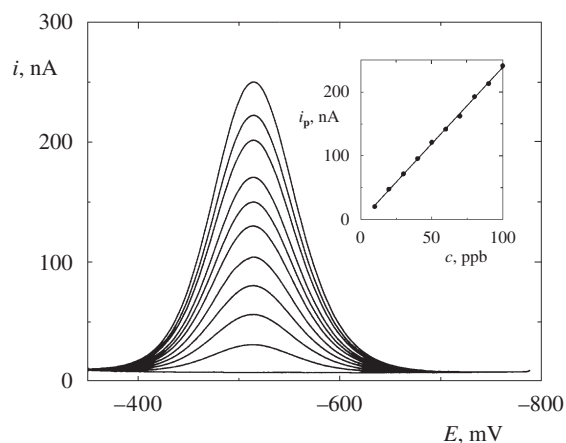
Obr. 1b. Kalibrační křivky Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} a Zn^{2+} odpovídající záznamům na obr. 1a; $i_{p\text{Cu}} = 11,47c + 49,55$, $R^2 = 0,9995$; $i_{p\text{Pb}} = 3,83c + 15,78$, $R^2 = 0,9981$; $i_{p\text{Cd}} = 8,44c + 25,24$, $R^2 = 0,9985$; $i_{p\text{Zn}} = 3,76c + 42,16$, $R^2 = 0,9984$

Tabulka I

Statistické zpracování opakovaných měření; experimentální podmínky pro současné stanovení Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} a Zn^{2+} : základní elektrolyt 0,4 M octanový pufr, 0,06 M-NaCl, pH 4,6; $E_{ac} = -1300$ mV; $E_{fin} = +50$ mV; $t_{ac} = 300$ s v míchaném roztoku; regenerace m-AgSAE po dobu 30 s automaticky před každým měřením; koncentrace jednotlivých kovových iontů 20 ppb; počet měření 11. Experimentální podmínky pro Tl^+ : základní elektrolyt 0,4 M octanový pufr, 0,05 M-NaCl, 0,01 M- Na_2EDTA , pH 4,6; $E_{ac} = -800$ mV; $E_{fin} = -250$ mV; $t_{ac} = 180$ s v míchaném roztoku; regenerace m-AgSAE po dobu 30 s automaticky před každým měřením; koncentrace Tl^+ 20 ppb; počet měření 11

Parametr	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Tl^+
Průměrná výška píku [nA]	216,5	77,3	157,2	127,5	50,8
Interval spolehlivosti [nA]	0,8	0,6	1,8	1,3	0,2
Směrodatná odchylka [nA]	1,1	0,9	2,8	1,9	0,3
Relativní směrodatná odchylka [%]	0,5	1,2	1,8	1,5	0,7
Mez detekce ($3 \times \text{SD}$) [ppb]	0,3	0,7	1,1	0,9	0,4

se vzájemně neliší o více než jeden řád (při měření s počítačem řízeným analyzátozem jsou tyto možnosti podstatně širší – viz dále). Mnohdy není tato podmínka splněna, a proto bývá nutné provádět analýzu jednotlivých látek postupně; současně to vyžaduje správně nastavit optimální potenciál akumulace (E_{ac}) a potenciál, při kterém se scan ukončí (E_{fin}). Tyto potenciály činí pro Cu^{2+} -400 a $+50$ mV; Pb^{2+} -800 a -200 mV; Cd^{2+} -1000 a -500 mV a pro Zn^{2+} -1300 a -700 mV. Pokud je koncentrace daného iontu v roztoku $c \geq 0,5$ ppm, lze voltamet-



Obr. 2. Kalibrační záznamy a jim odpovídající kalibrační křivka získané při stanovení Tl^+ na m-AgSAE; experimentální podmínky: základní elektrolyt 0,4 M octanový pufr, 0,05 M-NaCl, 0,01 M- Na_2EDTA , pH 4,6; potenciál akumulace -800 mV; doba akumulace 180 s v míchaném roztoku; regenerace m-AgSAE po dobu 30 s automaticky před každým měřením, koncentrace iontů thalia: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 a 100 ppb; $i_{p\text{Tl}} = 2,40c - 1,59$, $R^2 = 0,999$

rický scan registrovat od počátečního potenciálu E_{in} (rovnajícího se hodnotě E_{ac}) bez uplatněné akumulace ($t_{ac} = 0$ s).

V použitém základním elektrolytu se píky olova a thalia překrývají. Přídavek silně komplexotvorné látky Na_2EDTA posouvá potenciál akumulace a potenciál píku olova k negativnějším hodnotám, a dovoluje tak stanovit thalium i ve 100 násobném nadbytku iontů Pb^{2+} a Cd^{2+} . Obrázek 2 a tabulka I demonstrují vysokou citlivost a přesnost stanovení Tl^+ .

Aplikovatelnost m-AgSAE pro analýzu uvedených iontů kovů byla testována na modelovém roztoku simulujícím vzorek povrchových vod po mineralizaci při obsahu sledovaných látek na úrovni povolených mezí daných příslušnou normou¹:

Tabulka II

Statistické zpracování analýz modelového roztoku; experimentální podmínky pro současné stanovení Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} a Zn^{2+} : základní elektrolyt 0,4 M octanový pufr, 0,06 M-NaCl, pH 4,6; $E_{ac} = -1300$ mV; $E_{fin} = +50$ mV; $t_{ac} = 180$ s v míchaném roztoku; regenerace m-AgSAE po dobu 30 s automaticky před každým měřením; počet měření 11. Experimentální podmínky pro Tl^+ : základní elektrolyt 0,4 M octanový pufr, 0,05 M-NaCl, 0,01 M- Na_2EDTA , pH 4,6; $E_{ac} = -800$ mV; $E_{fin} = -250$ mV; $t_{ac} = 300$ s v míchaném roztoku; regenerace m-AgSAE po dobu 30 s automaticky před každým měřením; počet analýz 11

Kov Koncentrace iontů [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	Cu^{2+} 0,1		Pb^{2+} 0,1		Cd^{2+} 0,005		Zn^{2+} 0,2		Tl^+ 0,005	
	ručně ^a	auto ^b	ručně ^a	auto ^b	ručně ^a	auto ^b	ručně ^a	auto ^b	ručně ^a	auto ^b
Měření výšky píků										
Průměrná koncentrace iontů [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	0,1046	0,1066	0,1047	0,1048	0,00528	0,00526	0,209	0,211	0,00490	0,00496
Interval spolehlivosti [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	0,0053	0,0069	0,0064	0,0066	0,00037	0,00036	0,012	0,012	0,00024	0,00024
Směrodatná odchylka [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	0,0079	0,0104	0,0096	0,0099	0,00055	0,00055	0,019	0,019	0,00036	0,00036
Relativní směrodatná odchylka [%]	7,6	9,8	9,2	9,5	10,5	10,4	8,9	8,8	7,3	7,2

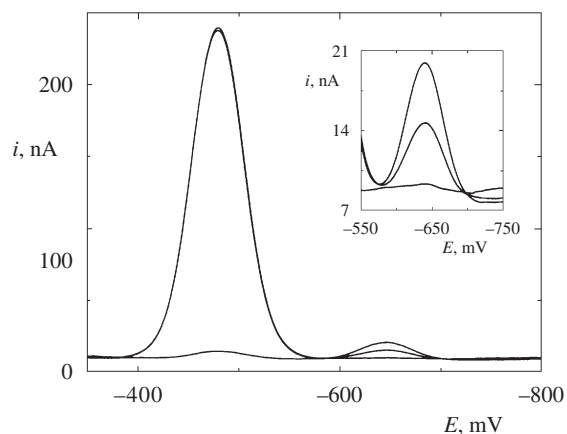
^a Postupné vyhodnocování jednotlivých křivek; ^b automatické zpracování naměřených křivek pomocí funkce <AutoPeak> programu analyzátoru

0,1 M roztok HCl s 0,1 ppm Cu^{2+} , 0,1 ppm Pb^{2+} , 0,005 ppm Cd^{2+} , 0,2 ppm Zn^{2+} , 0,005 ppm Tl^+ . Limit obsahu thalia není sice zakotven v normách na čistotu vod, avšak s ohledem na údaje o jeho toxicitě byla modelová koncentrace Tl^+ zvolena stejná jako u kadmia. Příprava roztoků pro voltametrická stanovení se prováděla podle postupu popsaného v experimentální části. Všechny kovy, kromě thalia, byly analyzovány v rámci jednoho scanu. Jejich kvantitativní obsahy byly pak určeny metodou standardního přídatku, která je pro vzorky obsahující složitou a špatně definovanou matrici a pro pevné elektrody podstatně spolehlivější a přesnější, než metoda kalibračních křivek. Výsledky měření 11 modelových vzorků jsou shrnuty v tabulce II a nasvědčují tomu, že použité uspořádání a analytické postupy lze dobře aplikovat pro analýzy zmíněných iontů.

Při hodnocení výsledků měření je v programu analyzátoru dána možnost automatického zpracování křivek (funkce <AutoPeak>). Jak je zřejmé z tabulky II, je shodnost výsledků automatického hodnocení (při velké úspoře pracovního času s tím spojené) velmi dobře srovnatelná s postupným ručním vyhodnocováním jednotlivých křivek; k automatickému vyhodnocování přitom postačí, aby uživatel zadal potenciál vrcholů píků měřeného kovu a dal k hodnocení pokyn kliknutím na příslušnou ikonu.

To, že program analyzátoru²⁷ dovoluje označit a zvětšit určenou část voltamogramů, umožňuje i velmi účinnou analýzu minoritních složek při velkém přebytku jiných látek v daném roztoku. Příkladem je stanovení 1 ppb kadmia v přítomnosti 100 ppb olova ilustrované na obrázku 3. Nebyť této možnosti, bylo by vyhodnocování malých píků kadmia vedle velkých píků olova provedeno s velkou chybou. Vysoká hustota vzorkování a možnost zvětšení výseku oblastí voltametrických píků kadmia poskytují optimální podmínky pro přesnost určení výšky a polohy píků.

Zvýšení citlivosti analýz lze dosáhnout též prodloužením doby akumulace t_{ac} . V případě DPV 10 ppb Pb^{2+} v 0,2 M octanovém pufru o pH 4,8 byla výška píku ve stanoveném rozsahu od 0,5 do 60 minut přímo úměrná t_{ac} s vysokou hodnotou korelačního koeficientu ($R^2 = 0,9996$). HMDE za stejných podmínek poskytovala lineární závislost i_p-t_{ac} v roz-



Obr. 3. DP voltamogramy olova a kadmia v poměru 100:1, získané na m-AgSAE; experimentální podmínky: základní elektrolyt 0,4 M octanový pufr, 0,06 M-NaCl, pH 4,6; potenciál akumulace -1000 mV; doba akumulace 180 s v míchaném roztoku; regenerace m-AgSAE po dobu 30 s automaticky před každým měřením, koncentrace olovnatých iontů 0, 100, 200 ppb; koncentrace kademnatých iontů 0, 1, 2 ppb. V menším rámečku je zobrazen zvětšený píky kadmia

mezí 0,5–10 minut. Kratší lineární úsek na HMDE je způsoben difuzí olova do kapiláry elektrody. Prodloužení t_{ac} může tak být podle potřeby využito pro další zvýšení citlivosti analýzy.

Pro roztok půd, rud, některých druhů slitin apod., se mimo jiných činidel často používá kyseliny fluorovodíkové. Při práci se skleněnými kapilárami HMDE musí být však roztok neutralizován, jelikož by i ve slabě kyselém prostředí došlo brzy ke zničení kapiláry. Naopak, pomocí m-AgSAE lze ve zředěné HF pracovat dlouhodobě, bez nežádoucích účinků na elektrodu.

Závěr

Stříbrná pevná amalgamová elektroda modifikovaná rtuťovým meniskem se svými vlastnostmi podobá HMDE. Při

stanovení v článku zmíněných kovů jsou hodnoty potenciálů píků a proudů pozadí na m-AgSAE a HMDE velmi blízké. Výše popsané kovy (měď, olovo, kadmium, zinek a thalium) lze s pomocí m-AgSAE analyzovat s dostatečnou citlivostí a přesností. Program analyzátoru dovoluje provádět analýzu i velmi malých množství jedné látky v přebytku ostatních, např. kadmia v přítomnosti 100 násobného přebytku olova. Použití automatického hodnocení naměřených křivek podstatně zkracuje dobu analýzy bez zhoršení její kvality. Ve srovnání s HMDE představuje tak m-AgSAE účinnou alternativu pro většinu analytických aplikací v řadě směrů, jako jsou měření v terénu či v průtokových systémech; práce s m-AgSAE je přitom i pohodlnější.

Autoři děkují za finanční podporu grantu č. 101/02/U111/CZ.

LITERATURA

1. Nařízení Vlády ČR č. 82/1999 Sb. ze dne 22. března 1999, kterým se stanoví ukazatele a hodnoty přípustného stupně znečištění vod. Sběrka zákonů 1999, částka 30, str. 2313.
2. Vyhláška Ministerstva zdravotnictví ČR č. 376/2000 Sb. ze dne 9. září 2000, kterou se stanoví požadavky na pitnou vodu a rozsah a četnost její kontroly. Sběrka zákonů 2000, částka 103, str. 4879.
3. Vyhláška Ministerstva životního prostředí ČR č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu. Sběrka zákonů 1994, částka 4, str. 82.
4. Vyhláška Ministerstva zemědělství ČR č. 474/2000 Sb. ze dne 13. prosince 2000 o stanovení požadavků na hnojiva. Sběrka zákonů 2000, částka 137, str. 7494.
5. Metodický návod č. HEM-340.2-27.4.90 Ministerstva zdravotnictví ČR k provádění a hodnocení expozičních testů. Věstník MZd ČR, 5, 1992.
6. Vydra F., Štulík K., Juláková E.: *Rozpouštěcí polarografie a voltametrie*. SNTL, Praha 1977.
7. Wang J.: *Analytical Electrochemistry*, 2. vyd. Wiley-VCH, New York 2000.
8. Yosypchuk B., Povkhan M. F., Karnaukhov O. I.: Ukr. Khim. Zh. 52, 733 (1986).
9. Kirowa-Eisner E., Brand M., Tzur D.: Anal. Chim. Acta 385, 325 (1999).
10. Yosypchuk B., Povkhan M. F., Karnaukhov O. I.: Ukr. Khim. Zh. 57, 166 (1991).
11. Kounaves S. P., Wen Deng, Hallock P. R.: Anal. Chem. 66, 418 (1994).
12. Cizskowska M., Donten M., Stojek Z.: Anal. Chem. 66, 4112 (1994).
13. Gooding J. J., Hibbert D. B., Yang W.: Sensors 1, 75 (2001).
14. Navrátil T., Kopanica M.: Crit. Rev. Anal. Chem., v tisku.
15. Navrátil T., Kopanica M.: Chem. Listy 96, 111 (2002).
16. Brainina K., Hence G., Stojko N., Malakhova N., Faller C.: Fresenius' J. Anal. Chem. 364, 285 (1999).
17. Konvalina J., Vytřas K.: Chem. Listy 95, 344 (2001).
18. Konvalina J., Khaled E., Vytřas K.: Collect. Czech. Chem. Commun. 65, 1047 (2000).
19. Brainina K. Z., Malakhova N. A., Stojko N.: Fresenius' J. Anal. Chem. 368, 307 (2000).
20. Novotný L., Yosypchuk B.: Chem. Listy 94, 1118 (2000).
21. Yosypchuk B., Novotný L.: *US – CZ Workshop on Electrochemical Sensors, Prague*. Book of Abstracts, str. 26. Czech Chemical Society, Prague 2001.
22. Yosypchuk B., Novotný L.: Talanta 56, 971 (2002).
23. Yosypchuk B., Novotný L.: Electroanalysis, v tisku.
24. Yosypchuk B., Novotný L.: Crit. Rev. Anal. Chem., v tisku.
25. Novotný L.: Chem. Listy 95, 147 (2001).
26. Bardoděj Z., David A., Šedivec V., Škramovský S., Teisinger J.: *Expoziční testy v průmyslové toxikologii*, str. 137. Avicenum, Praha 1980.
27. Dřevínek M., Trojánek F.: Chem. Listy 95, 231 (2001).

B. Yosypchuk and L. Novotný (J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): Voltammetric Determination of Cu, Pb, Cd, Zn and Tl using the Silver Solid Amalgam Electrode

Use of the nontoxic pen-type mercury-meniscus-modified silver solid amalgam electrode (m-AgSAE) for voltammetric determination of Cu, Pb, Cd, Zn and Tl was described. The obtained repeatability and detection limit amounted to $\pm 2\%$ and 1 ppb, respectively. m-AgSAEs could be completely renewed by applying an appropriate electrochemical pretreatment. Use of the PC-controlled measuring system enabled getting rapidly the data and corresponding concentration dependences in automatic mode, even under conditions, when the ratio between concentrations of the analyte and the other depolarizers was 1:100. m-AgSAEs proved to be suitable for numerous types of rapid voltammetric measurements not only in laboratories, but also in the field, flow-through systems, etc.