

ADSORPČNÍ ROZPOUŠTĚCÍ METODY V ELEKTROANALÝZE – DATABÁZE APLIKACÍ

ROBERT KALVODA^a, JIŘÍ BAREK^b
a MICHAL DŘEVÍNEK^a

^aUNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, e-mail: Michal.Drevinek@hornet.cz, ^bUNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 2030, 128 43 Praha 2, e-mail: Barek@natur.cuni.cz

Věnováno prof. Ing. Karlu Štulíkovi, DrSc. k jeho 60. narozeninám

Došlo dne 2.IX.2000

Klíčová slova: adsorpční rozpouštěcí voltametrie a chronopotenciometrie, databáze aplikací

Obsah

1. Úvod
2. Elektrochemické adsorpční rozpouštěcí metody
 - 3.1. Akumulační proces
 - 3.2. Rozpouštěcí proces
4. Zhodnocení a porovnání adsorpční rozpouštěcí voltametrie a adsorpční rozpouštěcí chronopotenciometrie
5. Využití elektrochemických adsorpčních metod
6. Databáze aplikací

1. Úvod

Nesporným přínosem stopové analýze jsou elektroanalytické metody pracující s elektrochemickým nahromaděním sledované látky z roztoku na elektrodě následovaným jejím elektrochemickým rozpouštěním. Detekční limit při těchto metodách leží v oblasti nanomolárních až subnanomolárních koncentrací. Dnes již klasická, všeobecně hojně používaná metoda anodické rozpouštěcí voltametrie (ASV) případně anodické rozpouštěcí chronopotenciometrie (ASCP) pracuje s elektrolytickým vylučováním stop iontů kovů na elektrodě a rozpouštěním depozitu zpět do roztoku polarizací elektrody ke kladným potenciálovým hodnotám za voltametrické nebo chronopotenciometrické kontroly. Vedle této metody, vhodné zejména ke stanovení stopových množství těžkých kovů např. ve vodách, lze ještě uvést katodickou rozpouštěcí voltametrii (CSV), spočívající ve vzniku kovových iontů anodickou oxidací materiálu elektrody, které reagují se stanovovanou slož-

kou za vzniku málo rozpustné sloučeniny na povrchu elektrody, jež je posléze katodicky rozpouštěna. V průběhu doby byly publikovány různé další varianty uvedených metod – v detailech je nutno odkázat na monografickou literaturu např.^{1–3}.

Vedle zmíněných elektrolytických způsobů sloužících k nahromadění stanovované látky na elektrodě může být využito k tomuto účelu i adsorpce povrchově aktivních látek na povrchu elektrody. Jde zejména o povrchově aktivní komplexy kovů a velký soubor organických sloučenin. O této metodě, tedy adsorpční rozpouštěcí voltametrii nebo adsorpční rozpouštěcí chronopotenciometrii pojednává tento článek, který je míněn jako informativní úvod k databázi, zahrnující zhruba dva tisíce prací z tohoto oboru, publikovaných pracovníky všech světadílů. Tato databáze bude současně s uveřejněním tohoto článku ve své úplné formě vystavena jako příloha na internetové stránce časopisu Chemické listy (http://staff.vscht.cz/chem_listy/download/adsvi.zip).

2. Elektrochemické adsorpční rozpouštěcí metody

Při těchto metodách se během rozpouštěcího, podle anglosaské literatury „stripovacího“ procesu, sleduje redukce či oxidace látky předtím nakoncentrované na elektrodě adsorpcí. Pro tento způsob analýzy s vyhodnocováním voltametrického záznamu rozpouštěcí křivky byl navržen⁴ a je všeobecně vžitý název adsorpční rozpouštěcí voltametrie (Adsorptive Stripping Voltammetry – AdSV). Jestliže je k rozpouštěcímu kroku použito potenciometrické kontroly, jedná se o adsorpční rozpouštěcí potenciometrii AdSP. (Ve shodě s terminologií IUPAC by však měl být používán termín adsorpční rozpouštěcí chronopotenciometrie – AdSCP). Oba tyto rozpouštěcí kroky – voltametrický i chronopotenciometrický – jsou více-méně rovnocenné, nicméně se přece jen vyznačují určitými specifickými vlastnostmi, které budou v dalším diskutovány.

Z historického hlediska budiž uvedeno, že zvýšení signálu v oscilografické polarografii střídavým proudem⁵ (podle terminologie IUPAC by tato metoda měla být nazývána cyklickou derivační chronopotenciometrií) v důsledku redukce na-adsorbované látky na elektrodě bylo popsáno již v r. 1955, a to u studia roztoků elementární síry⁶. Podobné efekty byly pozorovány i u organických látek a při adsorpci málo rozpustných anorganických sloučenin, např. AgI a PbSO₄ (cit.⁷). Příklad adsorpčního nahromadění redukovatelných organických sloučenin, prováděného při konstantním napětí v údobí před polarizací elektrody střídavým proudem, je uveden v práci⁸. Teoretické základy adsorpční rozpouštěcí analýzy byly popsány zejména v cit.^{9,10} podobně jako experimentální uspořádání a pracovní postupy při použití různých typů elektrod a samozřejmě také nejrůznější možnosti použití této metody. V dalším proto bude zřetel věnován spíše porovnání obou nejčastěji používaných metod AdSV a AdSCP z hledisek jejich předností jak pro rychlé sériové analýzy, tak také pro základní výzkum v elektroanalytické chemii, biochemii, toxikologii aj.

3. Metodologické aspekty

Obě diskutované metody, AdSV i AdSCP, jsou založeny na procesu akumulacím, následovaným procesem rozpouštěcím a to za potenciostatických nebo galvanostatických podmínek.

3.1. Akumulační proces

Pro optimalizaci akumulacímho procesu, který se u voltametrické i chronopotenciometrické metody provádí potenciostaticky, je nutné nalézt nejprve nejvýhodnější potenciál akumulace a dobu jejího trvání – vhodný postup je popsán např. v cit.⁹ V řadě případů lze však sledované látky na elektrodě nahromadit adsorpcí pouze jejím vnořením do zkoumaného roztoku po určitou dobu při rozpojeném elektrickém obvodu.

Před zahájením akumulacímho procesu je třeba věnovat pozornost přípravě vzorku, zejména s ohledem na případné interference povrchově aktivních látek (PAL) často nedefinovaného složení. AdSCP je podstatně méně citlivá na zmíněné interference ve srovnání s AdSV. Při použití ASV nebo AdSV ke stanovení stop těžkých kovů ve vodách je nutno nejprve odstranit interferující PAL, např. vhodným způsobem mineralizace, případně vhodnými separačními metodami či postupy, nemá-li dojít k nežádoucím ovlivnění (snížení, případně i úplnému vymizení) měřeného signálu. Někdy lze zabránit interferencím PAL volbou dostatečně pozitivního akumulacímho potenciálu, při němž ještě k jejich rušivé adsorpci na elektrodě nedochází. Jako příklad takové možnosti může sloužit metoda AdSV na stanovení uranu ve vodách bez předchozí úpravy vzorku¹¹. S eventuální konkurenční adsorpcí, zejména při práci s biologickými vzorky, je však nutno počítat i u AdSCP, jak může být demonstrováno na příkladu stanovení erythromycinu v moči¹². Další vážné potíže u obou metod mohou také vyvstat při stanovení kovů po jejich vazbě do chelátů vlivem konkurenční adsorpce ligandu, jehož musí být v roztoku koncentrační nadbytek.

3.2. Rozpouštěcí proces

V AdSV lze rozpouštěcí proces kontrolovat klasickou DC metodou, která má výhodu v tom, že umožňuje lepší proměrování výšky píku než tomu je např. u metody diferenčně pulsní, vzhledem k více méně přímkovému průběhu DC křivky v „čistém“ základním elektrolytu. Zhruba stokrát citlivější metody pulsní (diferenčně pulsní, square wave a AC metody) sledují v roztoku elektrolytu závislost funkce diferenciální kapacity na potenciálu elektrody, projevující se nárůstem signálu v oblasti blízkých meznímu kladnému a zápornému potenciálu, což v těchto potenciálových oblastech může znesnadnit měření výšky píku. Proto je někdy DC metoda výhodnější^{4,9}. Pokud se týká citlivosti pulsních metod, ta bývá u square wave techniky nejvyšší¹³, avšak tento efekt často závisí na typu adsorbátu na elektrodě. Výška signálu je přímo úměrná rychlosti nárůstu polarizačního napětí, což představuje další možnost zvýšení citlivosti. V AdSCP se při potenciometrickém, ale i chemickém rozpouštění sleduje průběh dt/dE vs. E (cit.^{14,15}), přičemž průběh této závislosti je tvarově stejný jako u běžně používaného průběhu diferenčně pulsního v AdSV. Velikost signálu odpovídající funkci dt/dE a tedy do jisté míry

i citlivost lze zvýšit rychlostí vzorkování klasického průběhu závislosti potenciálu na čase. Signál v AdSCP může být dále zvýšen i snížením rozpouštěcího proudu, neboť přechodový čas je nepřímě úměrný proudu, nicméně tento rozpouštěcí proud musí mít vždy větší hodnotu než proud nabíjecí. Principiálně lze rozpouštěcí proces také provádět chemicky spontánní oxidací depozitu vhodným oxidačním činidlem přítomným v roztoku. Jako oxidační činidlo slouží nejčastěji kyslík přítomný v analyzovaném roztoku. Tento způsob však bývá nejčastěji používán v anodické rozpouštěcí chronopotenciometrii k rychlým sériovým analýzám. Obecně platí, že v chronopotenciometrických rozpouštěcích metodách se má upřednostnit metoda konstantního proudu k zaručení lepší kontroly všech parametrů.

K podstatnému nárůstu citlivosti u obou metod (AdSV i AdSCP) může dojít vřazením katalytického procesu paralelně k procesu elektrodovému uplatňujícím se během rozpouštěcího kroku. Takový postup byl v polarografii první popisán Wiesnerem v r. 1943 (cit.¹⁶), kdy produkt elektrodové reakce reagoval se složkou v roztoku, regenerující původní elektroaktivní sloučeninu, což se projevilo nárůstem původního polarografického proudu. Tento proudový nárůst je závislý na rychlostní konstantě paralelní chemické reakce. Jako příklad tohoto jevu v adsorpčních rozpouštěcích metodách může být zmíněno stanovení Co, Mo, Cr, Pt a jiných kovů za přítomnosti chlorečnanů, bromičnanů, dusitanů aj.^{17,18}

4. Zhodnocení a porovnání adsorpční rozpouštěcí voltametrie a chronopotenciometrie

Jednou z výhod AdSCP v porovnání s AdSV je menší citlivost na rušivý vliv PAL v roztoku, protože potenciál elektrody není závislý na diferenciální kapacitě elektrodové dvojvrstvy. Při použití uhlíkových elektrod lze navíc očekávat při nastavení vysokých citlivostí menší šum na křivkách: ten totiž vzniká nárazem elektronů na částičky uhlíku při měření proudových signálů při potenciostatických metodách, na rozdíl od chronopotenciometrických metod, kdy se měří potenciál elektrody. Toto jsou nesporné faktory přispívající k vyšší citlivosti chronopotenciometrických metod při měření závislosti dt/dE vs. E . Dalším příznivým faktorem ovlivňujícím citlivost je již zmíněná rychlost vzorkování při sledování této funkce a ev. použití nízké hodnoty rozpouštěcího proudu a v neposlední řadě víceméně přímkový průběh základního elektrolytu, který nekopíruje průběh závislosti diferenciální kapacity na potenciálu, jak tomu je u pulsních voltametrických metod. Výhodou chronopotenciometrických metod je také zhruba o 150 mV větší přepětí vodíku na rtuťové elektrodě, patrně v důsledku pomalé molalisace vodíku při rychlých změnách potenciálu elektrody. V oscilografické polarografii, kde byl tento jev běžně využíván, je tato rychlost řádu $1000 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Tím je i při AdSCP rozšířen potenciálový rozsah, na který lze elektrodu polarizovat, což lze analyticky využít¹⁹.

Poněkud spornou výhodou – i když často citovanou – je možnost provozovat galvanostatické metody za přítomnosti kyslíku rozpuštěného v roztoku, což samozřejmě přispívá k rychlosti prováděných analýz (ostatně totéž platí pro AdSV při použití mikroelektrod). Při práci v neutrálních nepufrovaných roztocích však může dojít k rušivým vlivům v důsledku

UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry		<i>Adsorptive stripping voltammetry - organic compounds</i>	
COMPOUND	AZO DYES		
AUTHOR	CASTRILLEJO Y., PARDO R., BARRADO E., BATANERO P.S.		
JOURNAL	ELECTROANAL. 2, 553		
YEAR	1990		
TITLE	DETN. OF FOOD ADDITIVES AZO DYES AT AN HMDE WITH AdSV		
SUMMARY	FOOD SIMULT. DETN.		
COMMENT1	SIMULTANEOUS DETN OF THE DYES CAN ONLY BE ACHIEVED BY AN		
COMMENT2	ANALYTICAL MULTIVARIATE TECHNIQUE AND GENERALIZED STANDARD		
REMARK	ADDITION METHOD GSAM		
REMARK2			

Záznam: 14 61 z 701

Obr. 1. Příklad formulářového zobrazení databáze organických sloučenin

alkalizace povrchu elektrody OH^- ionty vzniklémi redukcí kyslíku.

Výše zmíněné výhody zřejmě přispěly v poslední době k oblibě chronopotenciometrické metody, což též ovlivnilo výrobu různých typů jednoúčelových analyzátorů často s pracovní elektrodou pouze „na jedno použití“ (cit.²⁰). Význam voltametrických metod mimo jiné spočívá v jejich nezastupitelnosti v základním elektrochemickém výzkumu a v nalezení optimálních parametrů pro analytická měření a to i metodou AdSCP.

Vzhledem k výše uvedenému lze snad konstatovat, že obě metody, voltametrická i chronopotenciometrická, jsou více méně ekvivalentní a že je pro uživatele výhodné, jestliže jeho elektrochemický analyzátor umožňuje použití obou metod tak, aby k řešení určitého problému mohla být vybrána ta optimální.

5. Využití elektrochemických adsorpčních metod

Z dosud publikovaných prací zabývajících se adsorpčními rozpouštěcími metodami je patrné, že jich lze výhodně použít ve stopové analýze kovů a to i těch, které se vymykají běžným polarografickým či voltametrickým metodám, zejména metodě anodické rozpouštěcí analýzy^{21,22} (jde např. o Al, Ba, Be, Ca, Rh, Pt a mnoho jiných). Citlivost AdSV nebo AdSCP je navíc často vyšší než ASV, protože kov se nerozpouští v objemu rtuti visící rtuťové kapkové elektrody, ale tvoří spíše monomolekulární vrstvu komplexu na jejím povrchu. Adsorpční rozpouštěcí metody skýtají navíc možnost stanovovat velký sortiment organických sloučenin. Nečastěji se jedná o látky biologicky aktivní a o látky významné z hlediska environmen-

tálního. Jako příklad lze uvést využití těchto metod při stanovení chemických karcinogenů^{23,24} či environmentálně významných barviv²⁵. Vedle organických sloučenin nesoucích elektroaktivní funkční skupinu mohou být na elektrodě též akumulovány látky projevující se pouze povrchovou aktivitou, které vykazují tensametrický efekt. Vedle problematiky rutinní analýzy jsou tyto metody zajímavé i pro specializované aplikace např. v oblasti biologie a toxikologie. Tak např. změny v redox signálech složek DNA imobilizovaných na povrchu elektrody může být použito k indikaci porušení DNA v důsledku chemického nebo fyzikálního působení. Řada sloučenin interagujících s DNA (např. antrachinony, genotoxické aromatické aminy aj.) mohou poskytovat v důsledku této vazby s DNA signály využitelné v toxikologické analýze. Biosensor vytvořený naadsorbováním DNA na povrchu elektrody může být použit k sledování specifických sekvencí řetězce DNA virů či bakterií s cílem diagnostiky některých chorob (AIDS, Hepatitis B, TBC). Tato detekce je založena na znalosti posloupnosti bází v DNA detegovaných patogenů tak, že na elektrodě je imobilizováno vlákno DNA mající takový sled bází, aby mohlo dojít hybridizací ke spojení s bakteriální či virovou DNA přítomnou ve vzorku na základě komplementárnosti řetězců. Dlužno však poznamenat, že tyto diagnostické metody jsou stále ještě ve vývojovém stádiu. Více o této tematice lze nalézt v cit.²⁶ Uvést by bylo možno i sledování imunologických reakcí metodou AdSV. Praktické aplikace AdSV jsou popsány např. v^{9,21,22}.

6. Databáze aplikací

Rychlý nárůst počtu prací zabývajících se využitím elektrochemických adsorpčních metod vedl k vybudování rozsáh-

lé bibliografické databáze, která je roztržena do tří databázových souborů v programu Microsoft Access. První soubor obsahuje více než 700 prací popisujících stanovení jednotlivých kovů pomocí adsorpčních rozpouštěcích metod, přičemž jednotlivé kovy jsou zde pro přehlednost řazeny abecedně. Druhý obsahuje více než 1200 prací věnovaných stanovení různých organických sloučenin těmito technikami. Příslušný formulář odpovídající vybranému záznamu z této části databáze je pro ilustraci znázorněn na obr. 1. Třetí soubor obsahuje několik desítek obecněji zaměřených prací týkajících se obecných principů, teorie a historie elektrochemických metod využívajících adsorpční akumulace. Tato databáze je na vyžádání k dispozici na e-mailových adresách autorů a současně je vystavena jako doplňkový materiál k této publikaci na internetové stránce časopisu Chemické listy http://staff.vscht.cz/chem_listy/download/adsvi.zip.

Autoři děkují za finanční podporu Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy (projekt 113100002) a Grantové agentuře České republiky (grant 203/98/1187).

LITERATURA

- Vydra F., Štulík K., Juláková E.: *Rozpouštěcí polarografie a voltametrie*. SNTL, Praha 1977.
- Wang J.: *Stripping Analysis*. VCH, Deerfield Beach 1985.
- Štulík K., v knize: *Instrumentation in Analytical Chemistry* (Zýka J., ed.), sv. 2, str. 35. Horwood, Chichester 1994.
- Kalvoda R.: *Anal. Chim. Acta* 162, 197 (1984).
- Heyrovský J., Kalvoda R.: *Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom*. Akademie Verlag, Berlin 1960.
- Kalvoda R.: *Collect. Czech Chem. Commun.* 22, 852 (1956).
- Kalvoda R.: *Chem. Listy* 54, 1265 (1960).
- Kalvoda R., Budnikov G. K.: *Collect. Czech Chem. Commun.* 28, 838 (1963).
- Kalvoda R., v knize: *Nové směry v analytické chemii* (Zýka J., ed.), sv. IV., str. 89. SNTL, Praha 1988.
- Novotný L., v knize: *Electrochemistry for Environmental Protection* (Štulík K., Kalvoda R., ed.), str. 49. UNESCO-ROSTE, Venice 1996.
- Sanders S., Wagner W., Henze G.: *Anal. Chim. Acta* 205, 154 (1995).
- Hua Ch., Jagner D., Renman L.: *Talanta* 35, 525 (1988).
- Vire J-C., Patriarche G. J., Zhang H., Gallo B., Alonso R., v knize: *Contemporary Electroanalytical Chemistry* (Ivaska A., Lewenstam A., Sara R., ed.), str. 379. Plenum Press, New York 1990.
- Jagner D.: *Trends Anal. Chem.* 2, 53 (1983).
- Jin W., Wang J.: *Anal. Chim. Acta* 252, 59 (1991).
- Heyrovský J., Kůta J.: *Principles of Polarography*, str. 380. Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague 1965.
- Panelli M. G., Voulgaropoulos A.: *Electroanalysis* 5, 355 (1993).
- Wang J.: *Analytical Electrochemistry*. Wiley – VCH, New York 1994.
- Tomschik M., Havran L., Paleček E., Heyrovský M.: *Electroanalysis* 12, 274 (2000).
- Wang J., Tian B., Wang J., Lu J., Olsen C., Yarnitzky Ch., Olsen K., Hammerstrom D., Bennett W.: *Anal. Chim. Acta* 385, 429 (1999).
- Kalvoda R., Kopanica M.: *Pure Appl. Chem.* 112, 97 (1982).
- Štulík K., Kalvoda R. (ed.): *Electrochemistry for Environmental Protection*. UNESCO-ROSTE, Venice 1996.
- Barek J., Mejstřík V., Muck A., Zima J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 30, 37 (1999).
- Barek J., Muck A., Quaiserová V., Zima J.: *Electroanalysis*, v tisku.
- Zima J., Barek J., Moreira J. C., Mejstřík V.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 29, 125 (1999).
- Paleček E., Fojta M., Tomschik M., Wang J.: *Biosens. Bioelectron.* 13, 621 (1998).

R. Kalvoda^a, J. Barek^b, and M. Dřevínek^a (*UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, ^aHeyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, ^bDepartment of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague*): **Adsorptive Stripping Methods in Electroanalysis – Database of Applications**

Electrochemical adsorptive stripping methods are critically discussed from the point of view of their applications in trace analysis. A database of published papers in this field is described, which is available in Microsoft Access format from the authors by e-mail or as supplemental material at the URL http://staff.vscht.cz/chem_listy/download/adsvi.zip.