LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

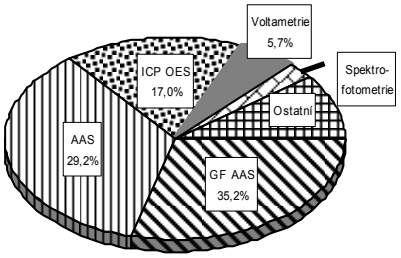
VOLTAMETRICKÝ SYSTÉM PRO SIMULTÁNNÍ MĚŘENÍ VÍCE VZORKŮ

MICHAL DŘEVÍNEK[a] a FRANTIŠEK TROJÁNEK[b]

[a]Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, [b]Katedra chemické fyziky a optiky, Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy, Ke Karlovu 3, 120 00 Praha 2
polarczech@seznam.cz

Došlo 28.2.2003, přepracováno 20.5.2003, přijato 26.6.03.

Klíčová slova: rozpouštěcí voltametrie, simultánní měření



Obr. 1. **Podíl metod použitých ke stanovení kovů v okružním rozboru pitných a povrchových vod OR-CH-3/02 Speciální anorganická analýza**

Úvod

Výhody polarografických a voltametrických metod, zejména jejich vysoká citlivost, možnost stanovení jednotlivých oxidačních stavů analytů a jejich speciace, použitelnost v širokém koncentračním rozmezí, možnost vícesložkové analýzy, dostupnost a nízká cena instrumentace[1] a v neposlední řadě i velmi nízké provozní náklady spočívající v občasném doplnění rtuti do rezervoáru pracovní elektrody v případě použití rtuťových elektrod předurčují tyto techniky k rozsáhlému využití v analytických laboratořích. Literatura navíc nashromáždila za více než 80 let, které uplynuly od objevu polarografie, nepřeberné množství aplikací, a i v současné době je ročně publikováno několik set prací z tohoto oboru. Z těchto důvodů by bylo možné usuzovat, že polarografie a zvláště voltametrie patří mezi běžně používané techniky ve většině laboratoří, zejména pak v laboratořích zabývajících se analýzou životního prostředí. Realita je však zcela odlišná.

Podle souhrnných dat z mezilaboratorního porovnávání zkoušek („okružních rozborů“) v oblasti chemických metod OR-CH-3/02 Speciální anorganická analýza, kterého se zúčastnilo více než 100 laboratoří z celé ČR a pořádaného ASLAB Střediskem pro posuzování způsobilosti laboratoří v roce 2002, vyplývá, že pouze méně než 6 % stanovení kovů ve vodách na koncentračních úrovních pitných a odpadních vod bylo při tomto porovnávání prováděno některou z elektroanalytických technik (obr. 1). Důvodů, proč jsou přes všechny výše zmíněné výhody tyto techniky v praxi tak málo používány, je několik:

1. Interference – voltametrická měření jsou v porovnání se spektrálními metodami (AAS, GFAAS, ICP-OES, ICP-MS) citlivější na přítomnost povrchově aktivních látek (PAL) obsažených v matrici vzorku. Proto je při vyšších koncentracích těchto látek nutná mineralizace. Interference PAL lze do značné míry eliminovat použitím potenciometrické rozpouštěcí analýzy nebo měřením v průtokovém uspořádání s výměnou elektrolytu.
2. Merkurofobie – přes veškeré úsilí o nalezení jiných elektrodových materiálů je rtuťová elektroda (ať už ve formě HMDE nebo MFE) stále pro stanovení většiny kovů zdaleka nejvhodnější z důvodu širokého katodického rozsahu a snadné obnovitelnosti povrchu. V poslední době je často vývoj nových elektrodových materiálů zdůvodňován zákazem používání rtuti v laboratořích z důvodu její toxicity (Skandinávie, USA)[2,3]. Skutečnost je taková, že kovová rtuť je prakticky netoxická (výrazně toxičtější často bývají komponenty analyzovaných vzorků), při měření je v částečně uzavřeném systému a při správném nakládání s laboratorním odpadem nehrozí ani kontaminace životního prostředí. Autorům předkládané práce se navíc dosud nepodařilo nalézt jediný relevantní legislativní předpis, který by používání rtuti v laboratořích ve výše uvedených zemích v současné době zakazoval.
3. Nároky na obsluhu – vzhledem k větší univerzálnosti elektrochemických metod a tudíž k většímu počtu volitelných parametrů v porovnání např. s AAS je nezbytná kvalifikovaná obsluha systému se znalostí principů elektroanalytických technik a dějů.
4. Nízká produktivita – patrně nejzásadnější problém. Při stopové analýze, kdy jsou používány rozpouštěcí techniky, je doba jedné analýzy okolo 20 minut (10 min. odstranění kyslíku, 3×2 min akumulace a 3×1 min vlastní měření), což odpovídá 3 analyzovaným vzorkům za hodinu, a to při použití metody kalibrační křivky; u metody standardního přídavku je situace ještě nepříznivější. I když lze často při jednom měření stanovit současně několik prvků a dobu měření zkrátit např. předběžným odstraněním rozpuštěného O_2 během ana-

lýzy jiného vzorku, stále je doba potřebná ke stanovení jednoho analytu srovnatelná s technikou GFAAS (AAS s grafitovou pícko u) a výrazně delší než AAS nebo ICP-OES (optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem).

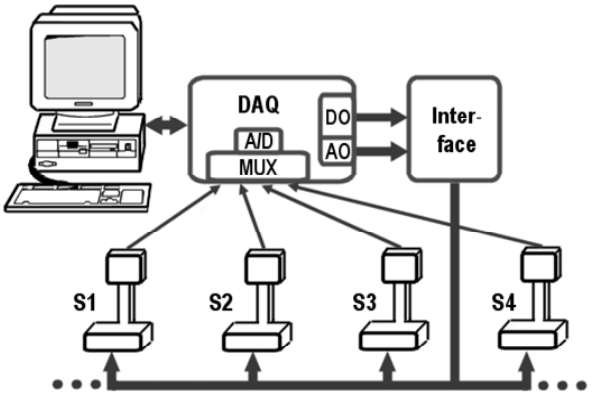
Cílem této práce bylo navrhnout, sestrojit a odzkoušet elektroanalytický systém, který by při zachování všech výhod voltametrické rozpouštěcí analýzy umožňoval výrazné zvýšení produktivity měření. Průtokový systém s on-line odstraněním O_2 přes semipermeabilní membránu do prostoru s nulovým parciálním tlakem kyslíku[4] vede ke zkrácení doby zhruba na polovinu (analogie s předběžným odstraněním kyslíku v dávkovém uspořádání), nicméně tento systém je vhodný pouze pro sériová měření vzorků se stejnou nebo podobnou matricí a přibližně stejným obsahem analytů. V takovémto případě lze použít metodu kalibrační křivky a nehrozí problémy se vzájemnou kontaminací mezi jednotlivými vzorky.

V případě, že jsou zpracovávány vzorky často velmi různé povahy, s výrazně odlišnými obsahy analytů (což je případ environmentálních laboratoří), metodu kalibrační křivky nelze použít a je třeba pracovat technikou standardních přídavků. Vzhledem k tomu, že signál vzorku se standardním přídavkem by měl být přibližně dvojnásobkem původního signálu analytu, je třeba jej přidávat až po registraci původního signálu. Pro takováto měření je tedy vhodnější klasické uspořádání s polarografickou nádobkou. Zkrácení doby analýzy v tomto uspořádání je pak možné dosáhnout kromě předběžného odstranění kyslíku i zvýšením konvekce k pracovní elektrodě, ovšem to je limitováno stabilitou rtuťové kapky nebo filmu. Proto byl navržen systém, umožňující paralelní analýzu více vzorků, s jednotným řízením a automatickým zpracováním dat.

Experimentální část

Jako základ systému byl použit Eco-Tribo Polarograf (Polaro-Sensors Praha), resp. jeho elektrodové stojany, obsahující zároveň základní analogové obvody (potenciostat, proudový sledovač, mikrospínače pro připojení elektrod a přepínání proudových rozsahů, obvody pro ovládání periferií). Počítačová ISA karta, zajišťující původně propojení řídícího počítače se stojánkem, byla nahrazena rychlou multifunkční kartou pro sběr dat pro PCI sběrnici s 16-bitovým A/D převodníkem PCI-9111HR (ADLink Technology Inc., Taipei, Taiwan). Tato karta obsahuje 16 analogových vstupů, umožňujících připojení až 16 elektrodových systémů. Z praktických důvodů byla pro signály z proudových sledovačů jednotlivých stojánků použita pouze polovina vstupů (AI0–AI7).

Propojení stojánků s kartou bylo realizováno jednoduchým rozhraním, které fungovalo v podstatě jako rozbočovač řídících digitálních signálů (obr. 2). Jelikož ale některé elektromechanické prvky elektrodového systému (elektromagnety klepátka, ventilu HMDE a ventilu inertního plynu, elektromotor míchadla) mají v aktivovaném stavu značný odběr proudu, došlo by při přímém připojení více systémů na kartě k přetížení proudového odběru. Z tohoto



Obr. 2. **Schéma zapojení systému pro paralelní voltametrickou analýzu. S1-S4 – jednotlivé elektrodové systémy**

důvodu bylo rozhraní osazeno dostatečně silným zdrojem stejnosměrného napětí, které bylo použito pro napájení obvodů výše uvedených elektromechanických prvků. Řídící signál potenciostatu z D/A převodníku byl v rozhraní rozbočen stejným způsobem, jako signály digitální. Jelikož potenciostat je realizován operačním zesilovačem s FET tranzistory na vstupu, a tudíž vysokým vstupním odporem, nedochází ani při připojení více systémů k proudové zátěži analogového výstupu a jednotlivé potenciostaty tak mohou být připojeny přímo k němu tak, že na všech jejich vstupech je vždy stejné řídící napětí.

Měření proudů protékajících jednotlivými elektrodovými systémy je realizováno proudovými sledovači, jejichž výstupy jsou přivedeny na jednotlivé analogové vstupy karty. Analogové vstupy jsou připojeny na vstupní multiplexer, který zajišťuje přepínání jednotlivých vstupů k A/D převodníku. Signál pro každý kanál je tedy zpracováván odděleně v čase. Při vzorkovací frekvenci 10 kHz a 8 použitých kanálech je pak např. při diferenčním pulzním měření s vzorkovacím intervalem 20 ms napětí z proudového sledovače pro každý kanál vzorkováno 25× a průměrná hodnota zpracována řídícím programem.

Celý systém je řízen nadstavbou grafického uživatelského rozhraní[5] PolarPro 4.0 nazvanou PolarStation. Nadstavba byla stejně jako samotné rozhraní vytvořena v prostředí Borland Delphi a pracuje pod 32-bitovými operačními systémy Microsoft Windows 9x/Me/XP. Program pracuje podobným způsobem jako při běžném měření s jedním polarografickým stojánkem a sérií vzorků; nejprve však musí být zadán počet stojánků a definovány jednotlivé vzorky série (označení vzorků, číslo stojánku, objem, ředění, aj.). Po spuštění analýzy jsou současně aktivovány na všech stojáncích stejné funkce a po ukončení měření jsou získané voltametrické křivky uloženy do příslušných souborů odpovídajících jednotlivým vzorkům. Vyhodnocení signálů je možné provádět jak metodou standardních přídavků, tak metodou kalibrační křivky. Při použití kalibrační křivky je však nutno zohlednit rozdíly v odezvách jednotlivých elektrodových systémů, dané zejména rozdílnými velikostmi povrchů pracovních elektrod. Je proto možné vytvořit

pro každý analyt a každý elektrodový systém vlastní kalibrační křivku nebo vytvořit jednu kalibrační křivku pro jeden referenční systém a výsledky z ostatních systémů korigovat pomocí odezvových faktorů.

Celý systém je koncipován jako otevřený a vysoce modulární, takže je možno libovolně postupně zvyšovat nebo snižovat počet připojených (nebo jen aktivních) elektrodových systémů. Zároveň lze jednoduchou modifikací rozhraní upravovat řídící napětí vybraných potenciostatů, takže je možné provádět paralelně i různé typy stanovení.

Systém byl odzkoušen při stanovení těžkých kovů (Cd, Pb, Cu) ve vodách (pitných, povrchových a odpadních) metodou diferenční pulzní anodické rozpouštěcí voltametrie (DPASV). Přestože bylo pracováno metodou vícenásobného standardního přídavku, bylo možno provést více než 40 stanovení za hodinu. Při použití metody kalibrační křivky při stanovení těchto kovů pouze v pitných vodách pak bylo provedeno téměř 80 stanovení za hodinu.

Závěr

Byl navržen, zkonstruován a odzkoušen elektroanalytický systém, vyznačující se výrazným zvýšením produktivity měření. Systém je založen na paralelním zpracování proudových signálů většího počtu elektrodových systémů pomocí multiplexeru počítačové karty pro získávání dat. Se systémem lze dosáhnout srovnatelného počtu analýz za jednotku času jako technikou AAS a několikanásobně vyššího počtu ve srovnání s GFAAS při zachování všech výhod voltametrických technik, zejména pak vysoké citlivosti a nízkých provozních nákladů.

Autoři děkují A. Nižnanské z ASLAB Praha za poskytnutí přehledu analytických metod používaných laboratořemi při mezilaboratorním porovnávání zkoušek.

LITERATURA

1. Budnikov G. K., Kazakov V. E.: Ind. Lab. *65*, 689 (1999).
2. Mikkelsen O., Schroder K. H., Aarhaug T. A.: Collect. Czech. Chem. Commun. *66*, 465 (2001).
3. Novotný L., Yosypchuk B.: Chem. Listy *94*, 1118 (2000).
4. Trojánek A., Holub K.: Anal. Chim. Acta *121*, 23 (1980).
5. Dřevínek M., Trojánek F.: Chem. Listy *95*, 231 (2001).

M. Dřevínek[a] and F. Trojánek[b] *([a] J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, [b] Department of Chemical Physics and Optics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague)*: **A Voltammetric System for Simultaneous Measurement of Several Samples**

A new electroanalytical system for parallel processing of several samples is described. The system is based on simultaneous measurement of currents in a number of voltammetric cells. Signals of current followers connected to each working electrode are read using a data acquisition card multiplexer. The current signals are therefore sampled separately in time and processed with a program PolarStation designed for the control of experiment and the data acquisition. Up to 8 electrode systems (16 theoretically) can be connected to the data acquisition card and therefore up to 8 samples processed simultaneously. The system was used for determination of heavy metals by differential pulse anodic stripping voltammetry in natural and waste waters with throughput of more than 40 determinations per hour, which is comparable with flame AAS measurement. High sensitivity and low cost of analysis are retained.

SIMPLEX
Human & Computer

VEDOUCÍ ANALYTICKÉHO VÝVOJE SUBSTANCÍ

Pro společnost, zabývající se vývojem farmaceutických substancí hledáme zkušeného odborníka, který bude na výše uvedeném postu přímo podřízen řediteli společnosti.

Náplní práce bude:
· **Řídit vývoj analytických metod pro chemické syntézy**
· Vést skupinu dvaceti analytiků specialistů (ve věku 25-55 let)
· Řídit rozvoj přístrojového vybavení a zajišťovat jeho optimální využití
· Spolupracovat s týmy syntetiků, technologů a s týmem DMF
· Zodpovídat za správnost a včasnost vyvinutých metod dle harmonogramu projektů

Odborné požadavky:
· VŠ vzdělání chemického nebo farmaceutického směru se zaměřením na analytiku nebo syntézu farmaceutických látek
· Praxi v chem. laboratoři (organická syntéza nebo analytika) cca 10 let
· Znalost analytických metod HPLC, GC, NMR, IR, MS
· Zkušenosti s vedení podřízených
· Dobrou znalost práce s PC
· Dobrou znalost AJ
· Dobrý zdravotní stav

Společnost nabízí:
velmi dobře technicky vybavené zázemí, práci na klíčových firemních projektech, možnost ovlivnění výzkumné praxe ve společnosti, zázemí silné společnosti, neustálý profesní rozvoj, možnost ubytování, automobil i k soukromému použití, mobilní telefon , výborné platové ohodnocení a další firemní výhody, místo pracoviště Praha

Kontakt: SIMPLEX Czech s.r.o., Sokolská 46, 120 00 Praha 2 jana.novotna@simplex.cz , tel./fax 224266042