

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### STANOVENÍ CHLORIDŮ NA STŘÍBRNÝCH KOMPOZITNÍCH ELEKTRODÁCH

SVĚTLANA ŠEBKOVÁ

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

Došlo 8.7.02, přepracováno 28.10.02, přijato 7.11.02.

Klíčová slova: stříbrné kompozitní elektrody, voltametrie, chloridy

### Úvod

Jedním z dlouhodobě rozvíjených směrů moderních elektroanalytických čidel je tematika senzorů na bázi pevných materiálů. Přísné ekologické a bezpečnostní předpisy zaváděné jak ve světě, tak i v České republice, ale i řada obecně oblíbených předsudků a omylů zakazují nebo podstatným způsobem komplikují používání rtuťových elektrod. Z tohoto důvodu je v posledních letech věnována velká pozornost vývoji pevných nertuťových elektrod. Do této skupiny elektrod patří i kompozitní kovové elektrody, tzn. elektrody vytvořené z materiálu představujícího směs minimálně jednoho izolátoru a jednoho vodiče<sup>1</sup>.

Využití těchto elektrod je možno nalézt v oblasti teoretického výzkumu dějů odehrávajících se na povrchu elektrody, stejně tak jako v oblasti analytické chemie. Obě tyto sféry se vzájemně prolínají. Primárně našly kovové kompozitní elektrody uplatnění v anodické rozpouštěcí voltametii, resp. při voltametričké analýze iontů kovů (Cd, Pb, Cu, Tl, As apod.). K jejich stanovení je často využíván tzv. efekt „underpotential deposition“ (efekt UPD) (cit.<sup>2</sup>), jehož aplikace byla již studována na kovových elektrodách, především stříbrné a zlaté<sup>3-4</sup>. Kompozitní kovové elektrody jsou v porovnání s klasickými kovovými poněkud méně rozšířeny a studovány, ale výsledky, kterých na nich bylo dosaženo, jsou co do analytických parametrů přibližně srovnatelné s použitím elektrod kovových<sup>5-8</sup>. Vedle již zmíněných analytických aplikací a výzkumu efektu UPD je pozornost věnována i vzájemným interakcím kovů na povrchu elektrod<sup>9-10</sup>.

Polarografické, resp. voltametričké stanovení chloridových iontů bylo popsáno v literatuře již před desítkami let, např.<sup>11</sup> a jeho využití bylo převzato i do aplikačních listů některých firem<sup>12</sup>. Jiná možnost stanovení iontů Cl<sup>-</sup> byla založena na jejich amperometričké titraci ve vodně-methanolic-kém roztoku dusičnanem olovnatým, avšak tyto postupy se ukázaly vhodné pro koncentrace vyšší než 0,05 % (cit.<sup>13</sup>). Přibližně o půl řádu nižší meze stanovitelnosti lze dosáhnout při titraci dusičnanem stříbrným či rtuťným. Ale i při užití katodické akumulace se ukázalo, že rtuťová kapková elektroda

není pro tyto účely zcela ideální a výsledky nejsou vždy správné – zvláště v komplikovanějších matricích (např. výluhy z betonu a písku). To vedlo k hledání jiných voltametričkových senzorů, ať již se rtuť (např. amalgamové, meniskové nebo pevné amalgamové elektrody<sup>14</sup>) nebo bez rtuť (stříbrné kovové elektrody<sup>15</sup>).

Obsah chloridů je důležitý hlavně z hlediska environmentálního; jejich nejvyšší přípustný obsah v pitných i v užitkových vodách je regulován řadou norem a vyhlášek (např. pitná a balená pitná voda<sup>16</sup> – mezní hodnota 100 mg.l<sup>-1</sup> a nejvyšší mezní hodnota 250 mg.l<sup>-1</sup>; balená přírodní minerální voda<sup>17</sup> – mezní hodnota 500 mg.l<sup>-1</sup> a balená kojenecká voda<sup>17</sup> – mezní hodnota 100 mg.l<sup>-1</sup>; umělá koupaliště<sup>18</sup> – mezní hodnota 200 mg.l<sup>-1</sup>, plnicí voda pro umělá koupaliště<sup>18</sup> – mezní hodnota 50 mg.l<sup>-1</sup>). Jejich obsah je však důležité sledovat např. i ve stavebních materiálech, jako jsou písky pro výrobu betonu (jejich přítomnost může zvyšovat korozi kovových, zejména železných, armatur). V pitných či v užitkových vodách, jakož i ve výluzích mohou stanovení komplikovat přítomné povrchově aktivní látky. Proto je nutno jejich obsah kontrolovat<sup>19-22</sup>.

### Experimentální část

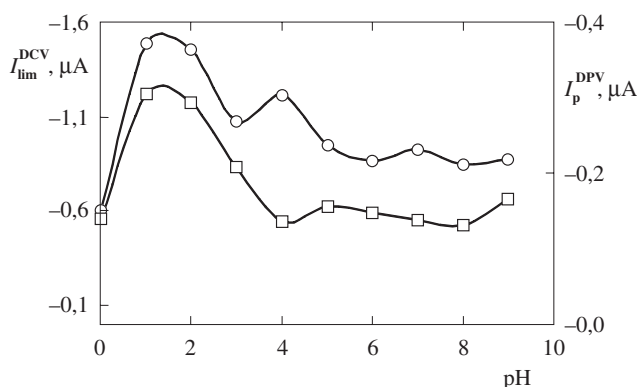
#### Přístroje

Pro voltametričká měření byl použit počítačem řízený Eco-Tribo Polarograf PC ETP s příslušenstvím (Polaro-Sensors, Praha)<sup>24</sup> s programem Polar Pro v. 4.0. pro Windows 95/98/ME. Jako referenční byla použita 1 M argentschloridová elektroda, oddělená od roztoku solným můstkem naplněným 1 M dusičnanem draselným, ke které jsou vztaženy hodnoty potenciálů udávané v této práci, a jako pomocná elektroda platinová (obojí Elektrochemické detektory, Turnov). Pomocí speciální procedury zahrnuté do programu Polar Pro byla sestavena z jednotlivých kroků metoda, která zahrnovala všechny operační kroky (čisticí cykly, akumulaci, měření atd.), takže celé měření probíhalo automatizovaně.

Záznamy byly prováděny metodou DCV a diferenční pulsní voltametrie (DPV). Měření probíhala při pokojové teplotě 293±2 K. Rychlost polarizace činila u DPV 20 mV.s<sup>-1</sup>, u DCV 150 mV.s<sup>-1</sup>. Výška DPV-pulsu byla nastavena na -95 mV a šířka 100 ms, při prodlevě mezi pulsy 200 ms. Pokud byl odstraňován vzdušný kyslík, byly analyzované roztoky vybublány dusíkem o čistotě 99,999 % (Linde, Praha).

#### Chemikálie

Stříbrný prášek pro konstrukci elektrod (čistota 99,9 %, J. Matthey, USA) měl zrnitost 5–10 μm. Jako pojivo byl používán Suprakryl plus<sup>®</sup> (směs poly(methyl-methakrylátu), methyl-methakrylátu, glykol-dimethakrylátu, dibutyl-ftalátu) (Sofa, Praha). Grafitový prášek (Merck, Praha) měl zrnitost pod 50 μm. Standardní roztoky byly připraveny ředěním zásobních roztoků (Analytika, Praha) o koncentraci 1 g.l<sup>-1</sup> a o čistotě



Obr. 1. Vliv pH na výšku DCV vlny (O) a DPV píku (□) chloridů ( $c_{\text{Cl}^-} = 5 \text{ mg.l}^{-1}$ ); pH 1,  $E_{\text{in}} = E_{\text{ak}} = 350 \text{ mV}$ , doba čištění 5 s při potenciálu +350 mV,  $t_{\text{ak}} = 10 \text{ s}$

p.a. redestilovanou vodou. Pro přípravu standardního roztoku chloridů byl použit chlorid draselný čistoty p. a. a redestilovaná voda. Jako modelová povrchově aktivní látka byl vybrán Triton X-100. Všechny ostatní použité chemikálie (kyseliny, základní elektrolyty) byly čistoty p. a. a k jejich případnému ředění byla opět použita redestilovaná voda.

#### Konstrukce kompozitní elektrody

K měření byla užitá kompozitní elektroda (pracovní označení C). Jako pouzdro pro elektrody byl používán plexisklový váleček o délce 90 mm a vnějším průměru 12 mm; průměr aktivní plochy činil 1 mm. Elektrický kontakt vytvořil měděný drátek, který byl vsunut do vrstvy práškového grafitu nasypané na horní povrch kompozitního materiálu<sup>6</sup>.

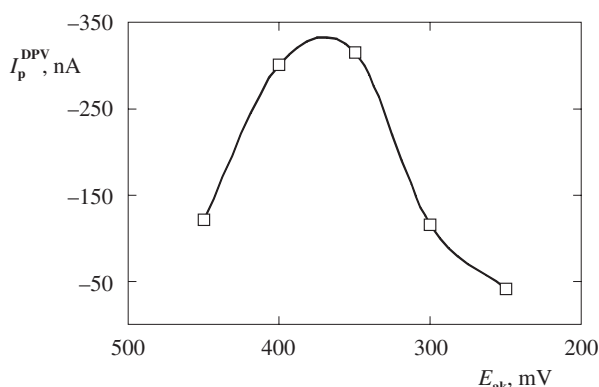
Kompozitní elektroda byla vyrobena smísením 20 % stříbrného prášku s 20 % grafitového prášku a s 60 % (všechna procenta jsou hmotnostní) methakrylátové pryskyřice (stomatologický materiál Superakryl plus<sup>®</sup>). Směs stříbra a uhlíku byla homogenizována v misce, poté byla přidána polymerizační směs, čímž došlo k vytvoření plastické kompozitní hmoty. Ta byla ponechána 5 minut na vzduchu a pak byla vtlačena do elektrodového těla. Elektroda zůstala 6 hodin v klidu, aby mohl proběhnout polymerizační proces. Následně byla elektroda broušena na smrkovém papíru o různé zrnitosti a nakonec na alumimě o zrnitosti 0,3 µm.

#### Výsledky a diskuse

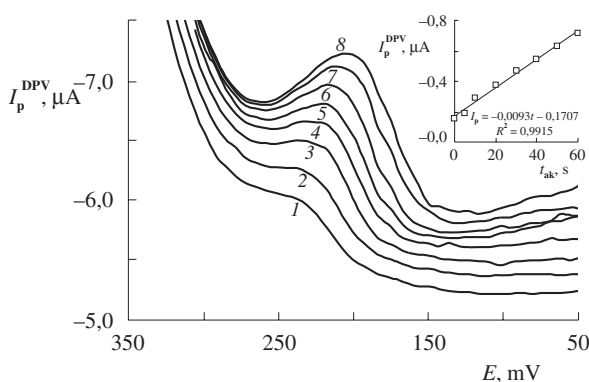
##### Volba vhodného prostředí a metody

V literatuře je možno nalézt postupy stanovení chloridových iontů při použití metod stejnosměrné (DCV) nebo diferenční pulzní voltametrie (DPV), ale vždy při aplikaci jejich katodické akumulace a za různých hodnot vhodného pH (od 0,1 M-HNO<sub>3</sub> po neutrální oblast). Úvodem byl proto ověřen vliv pH na DCV i DPV chloridů. Z výsledků znázorněných na obr. 1 byla pro DCV i DPV stanovení vybrána jako optimální hodnota pH 1, což odpovídá 0,1 M roztoku HNO<sub>3</sub>.

Při porovnání DC a DP voltamogramů je patrné, že při stejné koncentraci a stejné době akumulace se výška proudů



Obr. 2. Vliv potenciálu akumulace na výšku píku chloridů ( $c_{\text{Cl}^-} = 5 \text{ mg.l}^{-1}$ ); pH 1, metoda DPV,  $E_{\text{in}} = E_{\text{ak}} = E_{\text{cl}}$ , doba čištění 5 s při  $E_{\text{cl}}$ ,  $t_{\text{ak}} = 10 \text{ s}$



Obr. 3. Vliv doby akumulace na výšku píků chloridů ( $c_{\text{Cl}^-} = 5 \text{ mg.l}^{-1}$ ); pH 1, metoda DPV,  $E_{\text{in}} = E_{\text{ak}} = E_{\text{cl}} = 350 \text{ mV}$ , doba čištění 5 s při  $E_{\text{cl}}$ , doby akumulace (s): 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20, 5 – 30, 6 – 40, 7 – 50, 8 – 60

vého pozadí v případě DPV mění v rozmezí 3,7 až 5,3 µA, v případě DCV je výška proudového pozadí prakticky konstantní (asi 3 µA). Křivky obou voltamogramů se liší tvarem: zatímco u DP voltamogramů je průběh záznamu téměř rovnoběžný s potenciálovou osou, v případě DCV lineárně roste směrem k negativním hodnotám, takže záznam, který má tvar vlny, se poměrně komplikovaně vyhodnocuje. Nevýhodou DPV (rychlost polarizace 20 mV.s<sup>-1</sup>, výška píku -95 mV, pauza mezi pulzy 200 ms) byl fakt, že výška píků byla přibližně pětina v porovnání s výškou DC vln (rychlost polarizace 150 mV.s<sup>-1</sup>). Píky jsou však dobře odděleny, jsou symetrické a jejich odečet není komplikován rostoucím pozadím. Jak bude ukázáno v následujících odstavcích, výsledek měření není v tomto případě závislý na použité metodě; přednost byla dána technice DPV.

##### Závislost na potenciálu a době akumulace

Je známo, že zvýšení citlivosti stanovení chloridových iontů lze docílit jejich akumulací na povrchu elektrody v oblasti kladných potenciálů. Optimální potenciál akumulace byl hledán mezi +450 a +250 mV, přičemž jako optimální byl

zvolen potenciál akumulace +350 mV u metody DPV (obr. 2) a +300 mV u metody DCV.

Dalším zkoumaným parametrem byla závislost na době akumulace. Při potenciálu akumulace  $E_{ak} = +350$  mV a koncentraci chloridových iontů  $5 \text{ mg.l}^{-1}$  byly metodou DPV testovány doby akumulace v rozmezí 0–60 s (obr. 3). Závislost výšky katodického píku chloridů na době akumulace vykazuje lineární průběh v celém rozsahu se směrnici  $-9,3 \text{ nA.s}^{-1}$  a úsekem  $-0,1707 \text{ } \mu\text{A}$  při korelačním koeficientu 0,9957.

#### Vliv kyslíku na stanovení chloridů

Při stanovení metodou DPV, potenciálu akumulace +350 mV a době akumulace 60 s (bez odstranění vzdušného kyslíku z analyzovaného roztoku) se jako nejvhodnější k vyhodnocování ukázaly první dva záznamy. Na dalších záznamech postupně narůstal předpík kyslíku zachyceného na povrchu elektrody, který nedokázala odstranit ani aplikace čistící polarizace při potenciálu +350 mV po dobu 5 s. Takto zachycený kyslík, resp. produkty jeho redukce, deformovaly redukční pík chloridů do tvaru vlny, což komplikovalo vyhodnocení jejich koncentrace. Při vyhodnocení koncentračních závislostí  $\text{Cl}^-$  pouze z prvních dvou záznamů byla získána lineární kalibrační závislost (korelační koeficient  $r = 0,986$ ) stejně jako při odstraňování kyslíku (korelační koeficient  $r = 0,989$ ). V koncentračním rozsahu  $1,5\text{--}3,0 \text{ mg.l}^{-1}$  byla dokonce její směrnice v přítomnosti  $\text{O}_2$  asi o 20 % větší než v jeho nepřítomnosti a zároveň byla docílena shoda (na hladině významnosti 0,95) mezi výsledky stanovení bez a při odstranění vzdušného kyslíku.

#### Interakce chloridových iontů na povrchu elektrod

Na povrchu rtuťové elektrody se přibližně při potenciálu +100 mV chloridy výrazně chemisorbují za tvorby produktů se rtutí. Obdobně je tomu na povrchu stříbrných elektrod (kompozitních i kovových)<sup>2–3,24–25</sup> za vzniku odpovídajících produktů  $\text{Cl}^-$  s  $\text{Ag}^+$ . Obecně se dospělo k závěrům, že vazba je příliš silná, než aby se jednalo o pouhou sorpci. Halogenidové (a tedy i chloridové) ionty se sorbují na povrchu kompozitní elektrody, jejich běžná povrchová koncentrace činí asi  $1,2\text{--}1,5 \text{ nmol.m}^{-2}$ . Pokud jsou na povrchu elektrody vylučovány ionty kovů (bez přítomnosti halogenidů), dosahuje za běžných analytických podmínek jejich monovrstevné pokrytí (definované jako poměr skutečně obsazených a obsaditelných míst na povrchu elektrody v okamžiku, kdy se začne vytvářet druhá vrstva) hodnoty  $\theta$  cca 0,2. V případě, že se v roztoku nacházejí halogenidové (např. chloridové) ionty, působí jejich přítomnost „zhušťování“ této vrstvy, splývání naadsorbovaných povrchových ostrůvků<sup>2,5</sup> apod., takže povrchové pokrytí kovu dosahuje až  $\theta \approx 0,5$ . Uplatnění aktivačních a nukleačních mechanismů při růstu stupňovitých kovových filmů se na voltametričtém záznamu projevuje přítomností „monovrstevných“ píků nebo na kalibrační křivce prodlevami či nemonotónními úseky.

Pro popis závislosti výšky nebo plochy píku na koncentraci, resp. době akumulace (ovlivňující stupeň pokrytí elektrody) lze použít s poměrně malou nepřesností lineární kalibrační rozsah (statisticky testováno<sup>26</sup>), i když je zřejmé, že dokonalejší popis adsorpce by skýtala Langmuirova nebo Frumkinova

va isoterma nebo isoterma<sup>27</sup> ještě lépe vystihující často nelineární esovitý průběh závislostí.

#### Obnovení povrchu elektrody, reprodukovatelnost a opakovatelnost měření

Jako každá pevná elektroda má i kompozitní stříbrná elektroda ve srovnání se rtuťovou kapkovou elektrodou hůře reprodukovatelný a obnovovatelný povrch. Kromě snadného mechanického obnovení povrchu (vhodně provádět alespoň jednou za 1 až 2 týdny) jemným přeleštěním na alumině, po němž je nutno procyklovat elektrodu v základním elektrolytu (asi 100 až 200 DC cykly mezi +350 až  $-950$  mV s rychlostí polarizace  $500 \text{ mV.s}^{-1}$ , což je vhodné učinit i na začátku každého měřicího dne), lze aplikovat ještě některé režimy elektrochemické předúpravy elektrodového povrchu jako vložení čistících cyklů nebo čistícího potenciálu před vlastní měření. Jako optimální se ukázalo zařazení 50 a více čistících cyklů (+350 mV na dobu 0,1 s a až  $-950$  mV na dobu 0,1 s) před začátkem měření každého nového vzorku. Před každý registrovaný záznam byl navíc vložen jeden scan mezi počátečním a konečným potenciálem ( $E_{in}$  a  $E_{fin}$ ) při rychlosti polarizace  $500 \text{ mV.s}^{-1}$ . Výsledný záznam (ať již DCV či DPV) se pak skládal z jednoho či více voltamogramů. Před akumulací při zvoleném potenciálu byl také vždy aplikován čistící potenciál (rovný potenciálu akumulace, resp. počátečnímu potenciálu) na dobu 5 s.

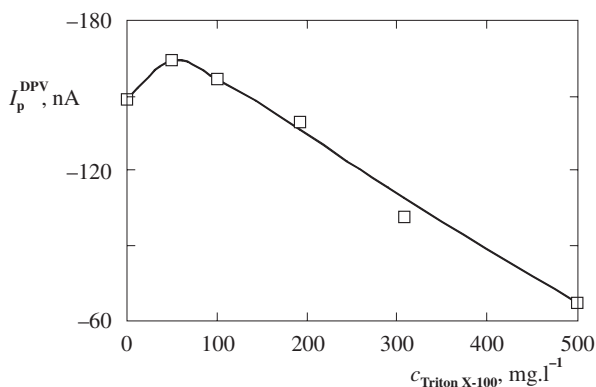
Statistické výsledky byly zpracovány ze 14 opakovaných měření v případě DPV a ze 13 v případě DCV. Pokud nejsou

#### Tabulka I

Test opakovatelnosti stanovení chloridových iontů ( $5 \text{ mg.l}^{-1}$ ) na kompozitní stříbrné elektrodě. Průměr disku 2,5 mm, základní elektrolyt  $0,1 \text{ M-HNO}_3$  (pH 1)

Podmínky	Metoda					
	DPV			DCV		
Počet čistících cyklů	50			50		
Celkový počet měření	14			13		
Čistící potenciál $E_{cl}$ , mV	350			300		
Čistící čas $t_{cl}$ , s	5			5		
Výška píku $I$ [nA]						
Vypuštěné měření č.	–	1	1, 2	–	1 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup> , 5 <sup>a</sup>
Aritmetický průměr výběru, nA	83,2	85,8	87,9	383	389	383
$L_{1,2}$ , (nA) <sub>(0,95)</sub>	9,3	8,0	7,3	20	18	13
Medián, nA	86,2	86,5	87,6	381	387	381
Směrod. odchylka, nA	16,2	13,3	11,4	34	28	19
Relat. směrod. odchylka, %	19,4	15,5	13,0	8,8	7,1	5,0
Šikmost	–0,75	–0,58	–0,58	0,12	1,01	–0,02
Špičatost	2,70	2,52	2,99	3,64	3,75	1,46

<sup>a</sup> Body označené podle Deanova-Dixonova testu jako odlehle na hladině významnosti 0,95



Obr. 4. Vliv Tritonu X-100 na výšku píků chloridů ( $c_{\text{Cl}^-} = 5 \text{ mg.l}^{-1}$ ); pH 1, metoda DPV,  $t_{\text{ak}} = 60 \text{ s}$ ,  $E_{\text{in}} = E_{\text{ak}} = E_{\text{cl}} = 350 \text{ mV}$ , doba čištění 5 s při  $E_{\text{cl}}$

vyloučeny (na hladině významnosti 0,95) při užití metody DPV první dva zaznamenané výsledky a u DCV nejmenší a nejvyšší (statistické rozdělení výsledků nevykazuje charakter normálního rozdělení<sup>26</sup>), nelze použít u všech výsledků (při různých pH, různých koncentracích apod.) aritmetický průměr (podle odhadu šikmosti a špičatosti). Grubbsův ani Deanův-Dixonův test neoznačil žádný výsledek v metodě DPV za odlehlý, naproti tomu v DCV Deanův-Dixonův test označil nejnižší (první) a nejvyšší (pátý) bod za odlehlý (na hladině významnosti 0,95) a Grubbsův test neoznačil žádnou z hodnot jako odlehlou. Bez vylučování krajních odlehlých bodů lze považovat za velmi dobrý odhad střední hodnoty medián. Výsledky jsou shrnuty v tabulce I.

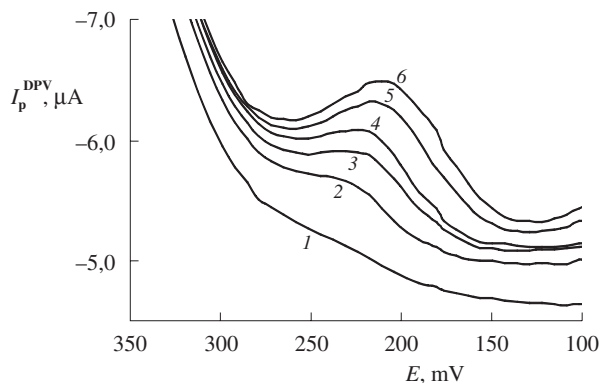
Ukázka průběhu DP voltamogramů různých koncentrací chloridů na stříbrné kompozitní elektrodě je znázorněna na obr. 5.

Na základě optimalizovaných podmínek měření byla zjištěna (při době akumulace 60 s a potenciálu akumulace +350 mV) kritická hodnota  $0,76 \text{ mg.l}^{-1}$ , mez detekce  $2,10 \text{ mg.l}^{-1}$  a limit stanovení  $2,62 \text{ mg.l}^{-1}$ .

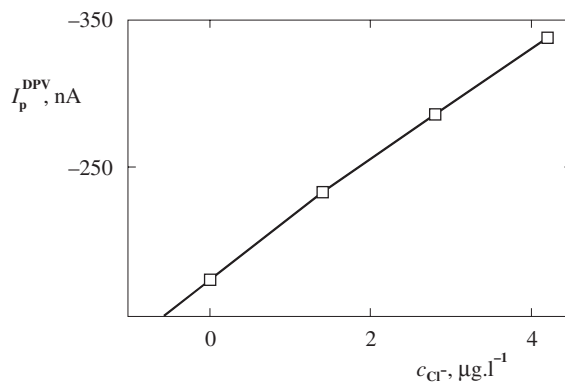
Při stanovení nebylo zjištěno ovlivnění dusičnany, dusitany a chloristany (mohou být použity jako základní elektrolyty). Stanovení není rušeno ani vysokým nadbytkem jodidů (stonásobný přebytek). Mírné interference byly pozorovány v přítomnosti bromidů v deseti a vícenásobném přebytku.

#### Vliv povrchově aktivních látek

Povrchově aktivní látky se v pitných vodách za normálních podmínek nevyskytují, cílem této práce je však upravit podmínky i na stanovení halogenidů ve vodách znečištěných (např. odpadních). Na rozdíl od voltametrie na klasické HMDE přítomnost povrchově aktivních látek nepůsobí na kompozitních stříbrných elektrodách příliš rušivě. K základnímu elektrolytu  $0,1 \text{ M-HNO}_3$  byly přidány chloridové ionty tak, aby jejich koncentrace činila  $5 \text{ mg.l}^{-1}$  (pH upraveno na hodnotu 1). Následně byl přidáván Triton X-100 až do výsledné koncentrace  $5 \cdot 10^{-2} \%$ . Pokud koncentrace Tritonu X-100 byla menší než  $10^{-2} \%$ , výška píku vzrostla asi o 10 %, při jejím překročení začala výška píku  $\text{Cl}^-$  klesat (při koncentraci Tritonu  $5 \cdot 10^{-2} \%$  již činil úbytek skoro 50 %) (obr. 4).



Obr. 5. DP voltamogramy chloridových iontů na stříbrné kompozitní elektrodě:  $0,1 \text{ M-HNO}_3$ ; rychlost polarizace  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $t_{\text{ak}} = 60 \text{ s}$ , koncentrace  $\text{Cl}^-$  v  $\text{mg.l}^{-1}$ : 1 – 0, 2 – 1,48, 3 – 2,21, 4 – 2,92, 5 – 3,61, 6 – 4,29



Obr. 6. Vyhodnocení koncentrace chloridových iontů ve vzorku pitné vody metodou standardního přídavku na stříbrné kompozitní elektrodě:  $0,1 \text{ M-HNO}_3$ ; rychlost polarizace  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $t_{\text{ak}} = 60 \text{ s}$ , zjištěná koncentrace  $\text{Cl}^-$  v  $\text{mg.l}^{-1}$ :  $4,78 \pm 0,58$

#### Analytické aplikace na reálných vzorcích

Analýzy reálných vzorků byly prováděny metodou DPV následujícím způsobem: k  $9,0 \text{ ml}$  vzorku byl přidán  $1,0 \text{ ml}$   $1 \text{ M-HNO}_3$  a dle potřeby bylo pH upraveno pomocí  $1 \text{ M-KOH}$  na hodnotu 1.

Metodou standardního přídavku byly analyzovány dva vzorky: 1) vzorek pitné vody odebrané ze studny s pitnou vodou (Polabí), 2) minerální voda s deklarovaným obsahem chloridů  $4,5 \text{ mg.l}^{-1}$ . Oba vzorky byly analyzovány přímo, bez předúpravy či jakékoli mineralizace; vzdušný kyslík (případně jiné rozpuštěné plyny, např.  $\text{CO}_2$ ) byl odstraněn pětiminutovým probubláním proudem dusíku. Analýza byla prováděna s užitím výše popsané stříbrné kompozitní elektrody a výsledky byly porovnávány s výsledky získanými na HMDE (cit.<sup>12</sup>).

Pomocí kompozitní elektrody bylo zjištěno, že vzorek pitné vody obsahuje  $4,78 \pm 0,58 \text{ mg.l}^{-1}$  (na hladině významnosti 0,95) (obr. 6). Při analýze za použití klasické HMDE byla zjištěna koncentrace chloridů  $4,10 \pm 0,51 \text{ mg.l}^{-1}$  (na hladině významnosti 0,95). Lze konstatovat, že výsledky se dobře

shodují, intervaly spolehlivosti se překrývají a výsledek vyhovuje požadavkům kladeným na pitnou vodu<sup>16</sup>.

Stejně byl analyzován vzorek minerální vody. V případě užití kompozitní elektrody bylo nalezeno  $2,82 \pm 0,16 \text{ mg.l}^{-1}$  (na hladině významnosti 0,95) a při analýze za použití HMDE  $3,1 \pm 0,42 \text{ mg.l}^{-1}$  (na hladině významnosti 0,95). I v tomto případě se výsledky dobře shodují, intervaly spolehlivosti se překrývají a výsledky vyhovují požadavkům kladeným na balené přírodní minerální vody<sup>17</sup>; a odpovídají výrobcem deklarovanému obsahu chloridů.

## Závěr

Lze konstatovat, že použití kompozitních stříbrných elektrod představuje v oblasti stanovení chloridových iontů velmi dobrou alternativu ke rtuťovým elektrodám a zároveň i ke stříbrným kovovým elektrodám. Ačkoli jsou rtuťové elektrody jen velmi obtížně překonatelné v obnovovatelnosti a reprodokovatelnosti povrchu a poměrně širokém potenciálovém měřicím rozsahu, citlivost kompozitních stříbrných elektrod při stanovení chloridových iontů může dosáhnout srovnatelné citlivosti se rtuťovými elektrodami, přičemž lze dosáhnout běžně limit detekce v jednotkách  $\text{mg.l}^{-1}$ . Kalibrační křivky jsou lineární od desetin až do desítek  $\text{mg.l}^{-1}$ , limit detekce se pohybuje na úrovni  $2 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Stanovení chloridů není ovlivněno přítomností většiny běžných aniontů (jodidy, dusičnany, chloristany, sírany). Slabé interference byly pozorovány pouze v případě bromidových iontů. Povrchově aktivní látky mírně snižují výšku piků. Příprava užívaných kompozitních elektrod je relativně snadná a jejich podstatnou předností je i možnost provádět analýzy bez odstraňování kyslíku.

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

## LITERATURA

- Tallman D. E., Petersen S. L.: *Electroanalysis* 2, 499 (1990).
- Kolb M., v knize: *Advances in Electrochemistry & Electrochemical Engineering* (Gerischer H., Tobias C. W., ed.), sv. 11, str. 125. Wiley, New York 1978.
- Brand M., Eshkenazi I., Kirowa-Eisner E.: *Anal. Chem.* 69, 4660 (1997).
- Bonfil Y., Brand M., Kirowa-Eisner E.: *J. Heyrovský Memorial Symposium on Advances in Polarography and Related Methods, Prague, 30. srpna–1. září 2000*. Book of Abstracts (Pospíšil L., ed.), str. 25.
- Navrátil T., Kopanica M.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 153 (2002).
- Navrátil T., Kopanica M.: *Chem. Listy* 96, 111 (2002).
- Krista J., Kopanica M., Novotný L.: *Electroanalysis* 12, 3 (2000).
- Navrátil T., Kopanica M., Krista J.: *Chem. Anal. (Warsaw)*, v tisku.
- Kopanica M., Navrátil T.: *US-CZ Workshop on Electrochemical Sensors Prague 2001, 19.–22. června 2001*. Book of Abstracts (Barek J., Drašar P., ed.), str. 32. Česká společnost chemická, Praha 2001.
- Navrátil T., Kopanica M.: *Electroanalysis*, zasláno k otištění.
- Heyrovský J., Kůta J.: *Základy polarografie*. Nakladatelství ČSAV, Praha 1966.
- Polaro-Sensors: *Metodiky k počítačovému Eco-Tribo Polarografu PC-ETP*; <http://www.polarsen.cz>, 2.6.2002.
- Krjukowa T. A., Sinjakova S. I., Arefjewa T. W.: *Polarographische Analyse*, str. 561. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1964.
- Yosypchuk B., Novotný L.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 141 (2002).
- Krista J.: *Dizertační práce*. Univerzita Karlova, Praha 2001.
- Vyhláška Ministerstva zdravotnictví České republiky č. 376/2000 Sb., kterou se stanoví požadavky na pitnou vodu a rozsah a četnost její kontroly. Sbírka zákonů 2000, částka 103, str. 4879.
- Vyhláška Ministerstva zdravotnictví České republiky č. 292/1997, kterou se stanoví požadavky na zdravotní nezávadnost balených vod a o způsobu jejich úpravy. Sbírka zákonů 1997, částka 98, str. 5410.
- Vyhláška Ministerstva zdravotnictví České republiky č. 464/2000, kterou se stanoví hygienické požadavky na koupaliště, sauny a hygienické limity venkovních hracích ploch. Sbírka zákonů 2000, částka 132, str. 7214.
- Navrátil T., Novotný L.: *Chem. Listy* 90, 121 (1996).
- Novotný L., Navrátil T., Battisti A.: *Vod. Hospodar.* 12, 390 (1997).
- Novotný L., Navrátil T.: *Electroanalysis* 10, 8 (1998).
- Navrátil T., Novotný L.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 366, 249 (2000).
- Polaro-Sensors: *Manuál k počítačovému Eco-Tribo Polarografu PC-ETP*; <http://www.polarsen.cz>, 12.5.2002
- Schmidt E., Wuthrich G.: *J. Electroanal. Chem.* 28, 349 (1970).
- Bonfil Y., Kirowa-Eisner E.: *Anal. Chim. Acta* 457, 285 (2002).
- Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat*. Edice Plus, Praha 1994.
- Novotný L.: *Electroanalysis* 12, 1211 (2000).

**S. Šebková** (*Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Determination of Chlorides on Composite Silver Electrodes**

Silver composite electrodes prepared from a silver and graphite powders and a methacrylate resin are suitable sensors for voltammetric determination of chloride ions. Their application to the DC voltammetric and differential-pulse cathodic-stripping voltammetric determination of  $\text{Cl}^-$  in untreated tap or table water has been successfully tested.