

PEVNÉ STŘÍBRNÉ AMALGAMOVÉ ELEKTRODY

LADISLAV NOVOTNÝ a BOGDAN YOSYPCHUK

UNESCO Laboratoř pro elektrochemii životního prostředí, Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, e-mail:ladislav.novotny@jh-inst.cas.cz

Došlo dne 30.8.2000

Klíčová slova: pevná amalgama, voltametrie

Úvod

Nedílnou součástí výzkumu a vývoje elektrochemické instrumentace je řešení nových typů elektrod, jejich výzkum a využití. V polarografii, voltametii a příbuzných oborech zaujala mimořádné postavení rtuťová kapková elektroda RKE¹⁻⁴, zejména díky kvalitě povrchu a jeho obnovovatelnosti. Hledání elektrod, které by se vlastnostem RKE přiblížily, je tudíž důležitou součástí zmíněného výzkumu zejména v souvislosti s aplikacemi vyžadujícími práci bez rtuti, využití netoxických elektrodových materiálů, jednoduchou obsluhu, robustnost, miniaturizaci systému, jeho snadnou přenosnost apod., při dostatečné citlivosti, selektivitě a dalších analytických parametrech.

V rámci zmíněného výzkumu jsme proto asi před pěti lety⁵⁻⁷ zaměřili pozornost též na amalgamové stříbrné elektrody, v návaznosti na dříve publikované poznatky o těchto elektrodách^{8,9}. Hlavním motivem byla původně^{5-7,10-12} snaha zavést elektrody typu netoxických zubních amalgam, které by za vhodných experimentálních podmínek a uspořádání splňovaly výše zmíněné parametry. Díky příznivým výsledkům byly již první typy těchto stříbrných amalgamových Hg/Ag elektrod zavedeny do výroby^{6,7}. Nasycená tuhá amalgama může být vytvářena i na stříbrné plošce (diskové Ag-elektrode), nebo ještě lépe amalgamací příslušného prášku (eventuelně pudru, pilin). Elektroda může mít přitom např. formu disku či menisku, apod. Podle potřeby může být vyleštěna nebo naopak modifikována, např. rtuťovým filmem, přirozeně s tím, že její vlastnosti pak závisejí na jejím konkrétním uspořádání.

O značném zájmu o tuto problematiku svědčí i práce¹¹⁻¹⁶.

Experimentální část

Aparatura

Voltametrická měření byla prováděna s využitím počítačového Eco-Tribo Polarografu PC-ETP (Polaro-Sensors spol. s r.o., Praha), ve dvou nebo tříelektrodovém uspořádání, v přítomnosti vzdušného kyslíku nebo po vyublení roztoku dusíkem. Jako referentní sloužila nasycená kalomelová elektroda SKE. Pomocnou elektrodu tvořil Pt drátek o průměru 1,0 mm. a délky 7 mm. Byly použity metody DC voltametrie (DCV), cyklická voltametrie (CV) a diferenční pulsní voltametrie

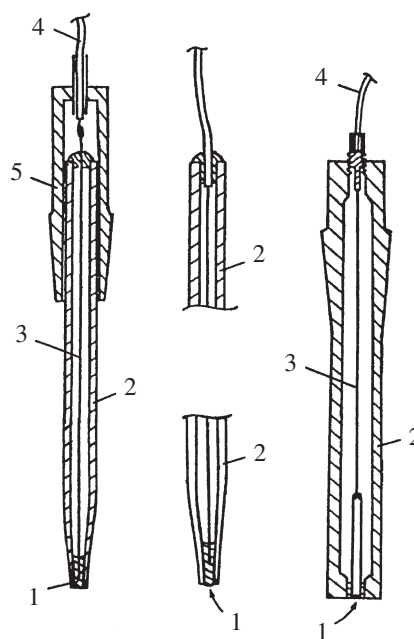
(DPV) v režimu „square-wave“, výška pulsu 50 mV, šířka pulsu 100 ms. Podle potřeby byly tyto metody kombinovány s anodickým, katodickým nebo adsorptivním nahromaděním. Roztoky byly připravovány z redestilované vody; všechny chemikálie byly čistoty p.a. (Lachema Brno). Analýzy byly prováděny při teplotě 293,2±0,5 K.

Příprava amalgamové elektrody

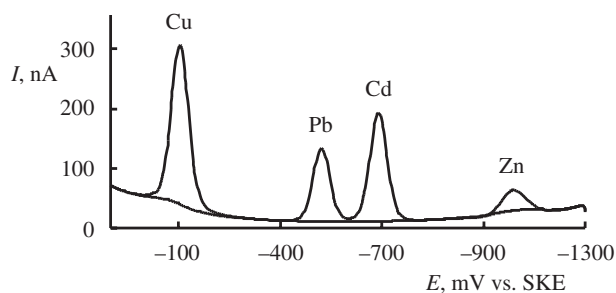
Skleněná trubička (SIMAX) vnějšího průměru 5 mm a vnitřního průměru 1–2 mm byla v určeném úseku délky asi 1 cm zahřata a vytažením zúžena na vnitřní průměr cca 0,4 až 0,5 mm. Po přeříznutí trubičky v zúženém místě a zaleštění čela zúžené části na jemném smirkovém papíře byl do zužujícího se vnitřního prostoru vpraven stříbrný prášek velikosti částic 5–10 μm, po té byl do průběžného otvoru trubičky a do vrstvičky prášku Ag zaveden platinový drátek o průměru 0,1 mm a vrstvička Ag prášku byla upěchována. Ústí bylo pak zasunuto do lahvičky s asi 0,5 ml Hg a za postupující amalgamace ponecháno 2 hodiny. K hornímu konci Pt drátku byl pak připevněn přívod elektrického kontaktu a horní část elektrody byla opatřena krytkou. Konstrukce vzniklé amalgamové Hg/Ag-elektrody je znázorněna na obr. 1. Hg/Ag-elektroda s rozhraním ve formě ztuhlé stříbrné amalgamy (připomínající zubní mikroplombičku) podoby menisku nebo hemisféry byla tak připravena k měření. K případnému vyleštění Hg/Ag-elektrody byl použit ultrajemný smirkový papír.

Obdobným postupem byly připraveny též amalgamy jiných kovů, např. zlatá, indiová, měděná.

Komerční pevné amalgamové stříbrné Hg/Ag elektrody (Polaro-Sensors spol. s r.o., Praha) se chovaly stejně jako analogické elektrody připravené laboratorně.



Obr. 1. Schémata elektrod na bázi pevné kovové amalgamy, např. stříbrné Hg/Ag: 1 – pevná popř. modifikovaná amalgama; 2 – tělo elektrody; 3 – Pt-kontakt; 4 – přívod elektrického kontaktu; 5 – krytka s osazením elektrody



Obr. 2. DP voltamogramy 0,2 M acetátového pufru pH 4,8 (1) obsahujícího 0,06 ppm Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} a Zn^{2+} (2); doba akumulace $t_{ac} = 90$ s při $E_{ac} = -1,3$ V; doba vybublání roztoku dusíkem $t_b = 300$ s; rychlost polarizace $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; šířka pulsu 100 ms

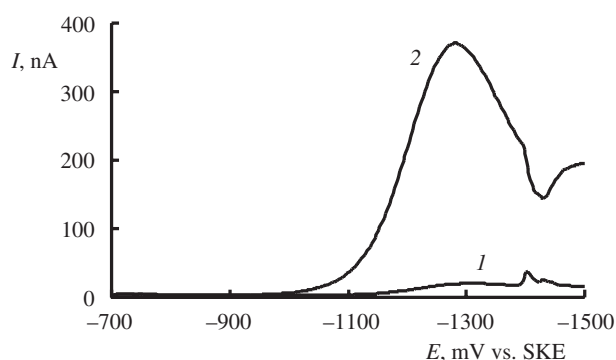
Výsledky a diskuse

Před každým měřením byla elektroda vždy ve stanoveném režimu polarizována, např. vložení vhodného negativního potenciálu, nebo ještě lépe cyklováním kupř. 200 cyklů mezi $-0,05$ V a $-1,2$ V. Optimalizace podmínek stanovení dané látky zahrnovala tedy nejdříve nalezení vhodného režimu elektrochemického obnovení povrchu Hg/Ag-elektrody a poté režimu vlastní analýzy. Výsledky se staly součástí konkrétních metodik, v praxi využitelných např. ve formě příslušných aplikačních listů.

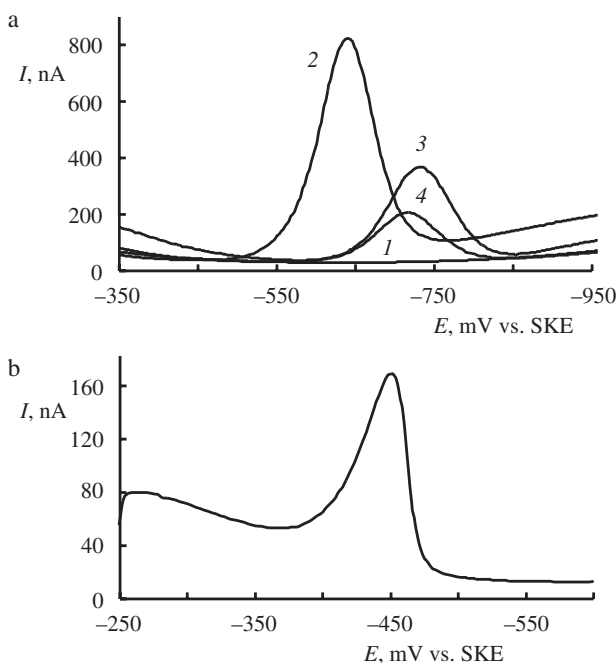
V případě kovových iontů jako jsou Cd^{2+} či Pb^{2+} bylo zjištěno, že k elektrochemické úpravě měrného rozhraní stačilo např. uvedené cyklování před každým měřením při dané koncentraci depolarizátoru; po ní pak následoval určený sled kroků měření, podle potřeby zahrnující nebo nezahrnující akumulaci stanovovaných složek.

Obr. 2 dokumentuje využitelnost popsaných Hg/Ag elektrod pro stanovení Cu, Pb, Cd, Zn. Reprodukovatelnost stanovení se pohybovala kolem $\pm 2\%$. Potenciály píků odpovídaly hodnotám na visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE). Při dodržení popsaného postupu bylo možno s Hg/Ag elektrodou pracovat bez jejího mechanického obnovení či doteku s kapalnou rtuťí po dobu jednoho týdne. Analogicky bylo možno analyzovat roztoky obsahující Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Tl^+ , Cr^{3+} , In^{3+} , I^- , IO_3^- aj. Za optimálních podmínek analýzy bylo možno dosáhnout mez stanovitelnosti kovů na úrovni 1 ppb. Zvlášť významnou roli hrála elektrochemická předúprava povrchu elektrody při stanoveních, kdy se výrazně uplatňovaly mezifázové či povrchové děje. Příkladem toho byla voltametrie NO_3^- za podmínek jejich katalyzované redukce¹⁶ – viz obr. 3.

Všeobecně lze říci, že Hg/Ag elektroda vykazuje široký rozsah polarizačních potenciálů a vysoké přepětí vodíku. Při vymezení katodické i anodické větve voltametrických záznamů úrovní $5 \mu\text{A}$ činil např. rozsah odpovídajících pracovních potenciálů v 0,1 M- HClO_4 $-1,23$ V až $+0,47$ V, v 0,1 M- NaClO_4 $-1,99$ V až $+0,45$ V, v 0,1 M- KCl $-1,99$ V až $+0,095$ V a v 0,1 M- NaOH $-1,99$ V až $-0,1$ V, vše proti SKE. Uvedené rozsahy byly v porovnání s HMDE za daných experimentálních podmínek v průměru pouze o 200–300 mV užší v oblasti pozitivních i negativních potenciálů. Příklady využití Hg/Ag elektrody pro stanovení organických látek a adsorpční rozpouštěcí voltametrii ilustruje obr. 4, znázorňující voltamogramy nitrobenzenu a kyseliny thiodiglykolové. Podobně bylo možno registrovat i voltamogramy SH-látek a dalších povrchově



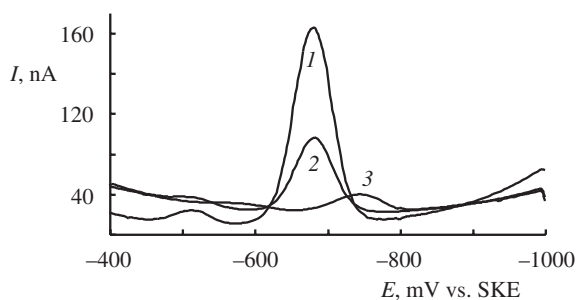
Obr. 3. DP voltamogramy 30 ppm NO_3^- (2) v 0,04 M- CeCl_3 a 0,1 M- KCl (1); $E_{ac} = -1,7$ V; $t_{ac} = 45$ s



Obr. 4. a) DP voltamogramy 0,1 M amoniakálního pufru pH 9,8 (1) obsahujícího 10 ppm nitrobenzenu na HMDE (2) na Hg/Ag (3) a na obdobné Hg/Au (4) elektrodě; rychlost polarizace $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; b) DP voltamogramy $4 \cdot 10^{-5}$ M kyseliny thiodiglykolové v 0,1 M chloracetátovém pufru pH 2,5 metodou katodické adsorpční rozpouštěcí voltametrie; $t_{ac} = 30$ s; rychlost polarizace $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

aktivních látek. Obr. 4a současně dokumentuje možnost přípravy a využití popsaného typu amalgamové elektrody na bázi jiného kovu než stříbra, v daném případě zlata. Z obrázku je též zřejmý posuv píku nitrobenzenu na Hg/Ag a Hg/Au v porovnání s HMDE.

Popsané amalgamové elektrody mají širokou využitelnost, zejména v závislosti na složení amalgamované kovové či směsné matrice, na povrchové modifikaci či úpravě vzniklé amalgamy, na režimu její polarizace, apod. Jejich matrice může být přitom shodná nebo se blížit složení dentálních amalgam¹⁷ (obsahujících ve výchozí surovině pro přípravu amalgamy např. v případě „Safarganu special“, Safina Praha, Ag, Sn a Cu v poměru 7:2,5:0,6) nebo může být zvoleno jiné složení – např. na bázi často žádaných čistých amalgam (Ag,



Obr. 5. DP voltamogramy 0,4 ppm Cd^{2+} v 0,2 M acetátovém pufru pH 4,8 na HMDE (1), Hg/Ag elektrodě bez mechanické úpravy jejího povrchu (2) a na téže, avšak vyleštěné diskové Hg/Ag elektrodě (3)

Au, atd.), směsných či kompozitních amalgam, atd. Dotek s kapalnou rtuťí vede k tvorbě hemisfér, menisků či filmů. Vhodně zvolené amalgamy poskytují často lépe definované podmínky, vyšší citlivost, lepší reprodukovatelnost i další analytické parametry. Rovněž povrch uvedených elektrod může být upravován broušením, leštěním, chemickými postupy, apod., nebo může být ponechán bez mechanických úprav, např. v podobě vytvořeného menisku či filmu. Na obr. 5 jsou pro porovnání uvedeny voltamogramy Cd^{2+} na HMDE, meniskové Hg/Ag elektrodě připravené popsaným postupem bez mechanické úpravy povrchu a na vyleštěné (diskové) Hg/Ag-elektrodě (typu vyleštěné zubní amalgamy). Z obrázku je zřejmé, že citlivost stanovení Cd klesá v řadě HMDE – menisková Hg/Ag – vyleštěná Hg/Ag. U poslední zmíněné elektrody došlo současně k posunu píku Cd k negativnějším potenciálům a k výraznému zhoršení reprodukovatelnosti.

Ačkoliv popsané Hg/Ag a další amalgamové elektrody nedosahují užitečných vlastností obnovovaných rtuťových elektrod, mají díky rozsahu jejich funkčních a užitečných parametrů, relativní jednoduchosti, robustnosti a nejedovatosti šanci významně se uplatnit v praxi. V současné době pokračuje výzkum vlastností a chování zmíněných amalgamových elektrod a obdobných elektrod obsahujících jiné kovy, jejich další vývoj, rozšiřování využitelných metodik a tvorba aplikačních listů, s eventuálním využitím přístrojů pro automatickou výrobu dentálních směsí požadovaného složení (např. přístroj fy Degusa). Získané výsledky budou předmětem dalších sdělení.

Autoři děkují GAČR za finanční podporu této publikace v rámci grantu č. 204/97/K084.

LITERATURA

- Heyrovský J., Kůta J.: *Základy polarografie*. NČSAV, Praha 1962.

- Kalvoda R.: *Elektroanalytická chemie životního prostředí*. SNTL, Praha 1985.
- Novotný L., v knize: *Electrochemistry for Environmental Protection* (Štulík K., Kalvoda R., ed.), str. 49. UNESCO ROSTE, Venice 1996.
- Wang J.: *Analytical Electrochemistry*. VCH Publishers, New York 1994.
- Novotný L.: *Int. Conf. Inorg. Environ. Analysis and Quality Assurance; Spectroscopic Soc. J. M. Marci, Sept. 2–5, Pardubice 1997*, Book of Abstracts; CS (užit. vzor) č. 7103-97/6815, PV 2762-97, Praha 1997.
- Novotný L., Yosypchuk B., ve sborníku: *Moderní elektroanalytické metody*. SES Logic s.r.o. Ústí n/L., Jetřichovice 1998, 1999, 2000.
- POLARO-SENSORS, spol. s r.o., Nabídkové materiály. Praha 1997.
- Micka K.: *Chem. Zvesti* 16, 242 (1962).
- Skobec E. M., Berenbljum L. C., Atamanenko N. N.: *Zavod. Lab.* 14, 131 (1948).
- Novotný L.: *Proc. Int. Conf. Modern Electroanal. Methods*, Sept. 19–23, Seč 1999.
- Novotný L., Yosypchuk B., Dřevínek M.: *Chem. Listy* 94, Supplement S4.01 (2000).
- Novotný L., Havran L., Yosypchuk B., Fojta M.: *Electroanalysis* 12, 960 (2000).
- Novotný L., Yosypchuk B.: *Proc. J. Heyrovský Mem. Symp.*, str. 52. Praha 2000.
- Mikkelsen ö., Schröder: *Proc. J. Heyrovský Mem. Symp.*, str. 22. Praha 2000.
- Novotný L., Fojta M., Heyrovský M., Paleček E., Yosypchuk B., Dřevínek M.: *Proc. J. Heyrovský Mem. Symp.*, str. 54. Praha 2000.
- Krista J., Kapanica M., Novotný L.: *Electroanalysis* 12, 199 (2000).
- Brázda O., Čechová L., Kvapilová J., Novák L., Zahálková E.: *Základy záchovné stomatologie*. Avicenum, Praha 1981.

L. Novotný and B. Yosypchuk (UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): **Solid Silver Amalgam Electrodes**

Construction and properties of commercially available non-toxic silver-mercury amalgam electrodes are described. These electrodes can be further electrochemically or mechanically modified and used for the determination of both inorganic and organic substances at ppb levels with reproducibility better than 2 %.