

## VLASTNOSTI PEVNÝCH A PASTOVÝCH AMALGÁMOVÝCH PRACOVNÍCH ELEKTROD ODLIŠNÉ OD ELEKTROD Z KOVOVÉ RTUTI

BOGDAN YOSYPCHUK<sup>a</sup> a JIŘÍ BAREK<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i., Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, <sup>b</sup> Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Albertov 6, 128 43 Praha 2  
josypcuk@jh-inst.cas.cz

Došlo 2.6.08, přijato 8.10.08.

Klíčová slova: voltmetrie, pracovní elektroda, pevný amalgám, pastový amalgám

### 1. Úvod

Pracovní elektrody (WE) na základě kovové rtuti (DME – kapající rtuťová elektroda a HMDE – visící rtuťová kapková elektroda), které se používají v polarografii a v metodách od ní odvozených, jsou nejlepší z hlediska reprodukovatelnosti výsledků měření a považují se za standard zatím nepřekonatelný<sup>1,2</sup>. Bohužel, kvůli odborně nezdůvodněným obavám z toxicity kovové rtuti, se rozsah jejího použití jako elektrodového materiálu buď zmenšuje, nebo se tento typ elektrod zakazuje vůbec<sup>3</sup>. Je to jedna z příčin, proč se poslední dobou velmi intenzivně hledají nové materiály, které by mohly nahradit rtuť a zároveň by kvůli své neškodnosti odpovídaly konceptu tzv. zelené analytické chemie. Těmto požadavkům do značné míry odpovídají elektrody z pevných<sup>4–6</sup> a pastových<sup>7,8</sup> amalgámů.

Podle stavu povrchu lze amalgámové elektrody rozdělit na následující typy:

- leštěná – pevná amalgámová elektroda neobsahující kapalnou rtuť (p-MeSAE);
- filmová – leštěná MeSAE pokrytá rtuťovým filmem (MF-MeSAE);
- menisková – leštěná MeSAE pokrytá rtuťovým meniskem (m-MeSAE);
- pastová typ I – WE na bázi jemného prášku pevného amalgámu a pastovací kapaliny (MeSA-PE);
- pastová typ II – WE na bázi pastového amalgámu (MeA-PE);
- kompozitní – WE na bázi jemného prášku pevného amalgámu a pevného polymeru (MeSA-CE).

Amalgámové elektrody lze podle jejich základních vlastností rozdělit na dvě hlavní skupiny:

- 1) amalgám tvoří kov (či kovy v případě vícesložkových

amalgámů), který je elektrochemicky méně aktivní než rtuť (např. Ag, Au, Ir);

- 2) amalgám tvoří kov (nebo aspoň jeden kov v případě vícesložkových amalgámů), který je elektrochemicky aktivnější než rtuť (např. Cu, Bi, Cd).

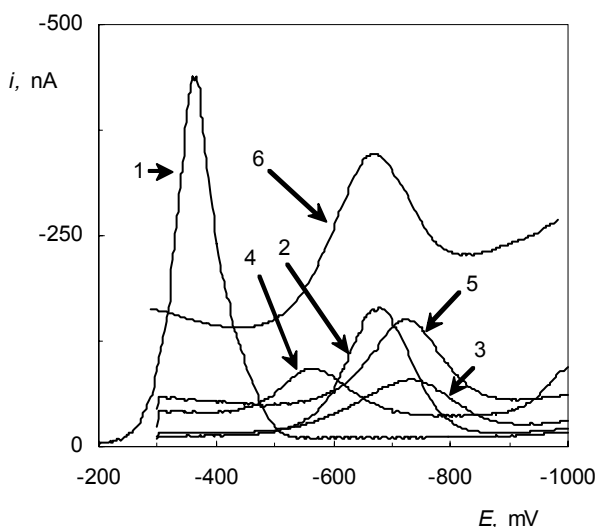
Pracovní elektrody první skupiny se svými vlastnostmi více podobají visící rtuťové kapkové elektrodě. Potvrzují to blízké hodnoty rozsahu pracovních potenciálů, téměř shodné potenciály píků různých látek na HMDE a na pevných amalgámových elektrodách modifikovaných rtuťovým meniskem nebo rtuťovým filmem. Hodnoty proudu pozadí na různých MeSAE a HMDE se liší málo, přičemž příčinou je spíše rozdíl v geometrické ploše aktivního povrchu pracovní elektrody, než rozdíl v jejich vlastnostech. Vliv kovu tvořícího amalgám se projevuje v případě, že s ním analyzovaná látka interaguje aktivněji, než se rtuť nebo tento kov katalyzuje/inhibuje procesy na elektrodě. Dále bude pozornost věnována jen těm případům, kde amalgámové elektrody poskytovaly signál odlišný, než HMDE, nebo kde na HMDE nebyl pozorován žádný signál.

### 2. Redukční procesy

Rtuťové a amalgámové elektrody jsou nejvhodnější pro měření redukčních procesů vzhledem k vysokému přepětí vodíku. Široké potenciálové okno v oblasti negativních potenciálů dovoluje zaznamenávat na zmíněných elektrodách nejen přímou redukci analytu, ale i provádět předběžnou akumulaci vysoce elektronegativních kovů, nacházejících se v roztoku v podobě iontů (viz odstavec o anodické rozpouštěcí voltametii).

Redukce kovových kationů byla studována na různých pracovních elektrodách v roztoku obsahujícím thalné ionty (DPV; 0,1 M acetátový pufr o pH 4,8; koncentrace Tl(I) 10 mg l<sup>-1</sup>). Polarografická redukce thalných iontů je pokládána za standardní reverzibilní reakci ve většině prostředí. Naše výsledky ukazují, že tento elektrodový děj probíhá v podstatě reverzibilně jako na HMDE ( $E_p = -434$  mV) také u čtyř rtuťovým meniskem modifikovaných amalgámových elektrod (m-AgSAE:  $E_p = -434$  mV; m-IrSAE:  $E_p = -425$  mV; m-AuSAE:  $E_p = -442$  mV; m-CuSAE:  $E_p = -438$  mV) a na elektrodě ze stříbrného pastového amalgámu (AgA-PE:  $E_p = -434$  mV). Výjimečně negativní a ireverzibilní je redox reakce u stříbrné pevné amalgámové kompozitní (AgSA-CE:  $E_p = -608$  mV) a u stříbrné pevné amalgámové leštěné elektrody (p-AgSAE:  $E_p = -627$  mV). Důvodem je pravděpodobně adsorpce thalných iontů a absence amalgamace kovového thalia na pevném povrchu.

Celá řada nitroslouchenin (2-methyl-4,6-dinitrofenol<sup>9,10</sup>, 3-nitrofluoranthren<sup>11</sup>, mono- a dinitronaftaleny<sup>12,13</sup> aj.) patří do skupin látek s různými toxickými účinky



Obr. 1. Redukce 4-nitrofenolu na různých pracovních elektrodách. Experimentální podmínky: DPV; pracovní elektrody: 1–HMDE, 2 – m-AgSAE, 3 – p-AgSAE, 4 – m-AuSAE, 5 – m-BiAgSAE, 6 – AgA-PE (10 % Ag); základní elektrolyt 0,1 M octanový pufr, pH 4,8;  $E_{in} = -200$  či  $-300$  mV;  $E_{fin} = -1000$  mV; regenerace amalgamových elektrod automaticky před každým měřením: 50 skoků:  $E_{reg}^1 = -1100$  mV,  $t_{reg}^1 = 0,3$  s,  $E_{reg}^2 = -300$  mV,  $t_{reg}^2 = 0,3$  s;  $v = 20$  mV s<sup>-1</sup>. Koncentrace 4-nitrotoluenu:  $2 \cdot 10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup> pro AgA-PE a  $1,1 \cdot 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup> pro ostatní elektrody

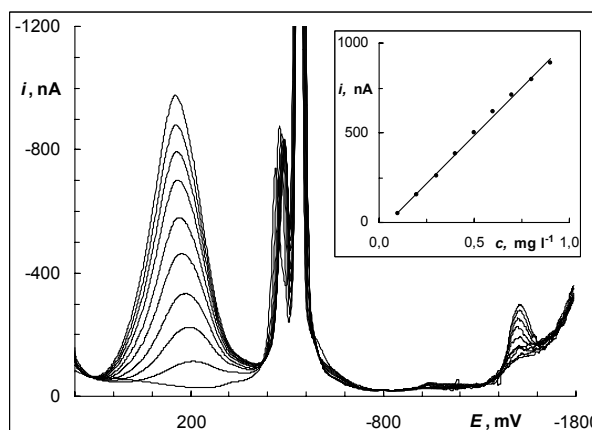
a představují reálné nebo potenciální riziko pro přirozené biologické funkce živé přírody s dopadem na zdraví lidí a zvířat. Tyto sloučeniny lze snadno stanovit elektrochemicky a jako modelová látka může být zvolen 4-nitrofenol. Vodný roztok 4-nitrofenolu byl studován na různých amalgamových elektrodách a také na HMDE (viz obr. 1). Kromě vyleštěné p-AgSAE, všechny jiné WE mají kapalnou povrch. Jak je vidět, na polohu píku má vliv nejen skupenství povrchu elektrody (kapalné nebo pevné), ale i povaha kovu rozpuštěného ve rtuti. Inhibování redukce nitroskupiny různými kovy rozpuštěnými ve rtuti představuje složitý problém přesahující zaměření tohoto článku. Zde jen poznamenáme, že zvolením vhodné pracovní elektrody lze získat pík v určité oblasti potenciálů. Téměř stejná poloha redukčních píků 4-nitrofenolu na m-AgSAE a AgA-PE se vysvětluje téměř stejným složením a kapalným stavem jejich elektrodového povrchu. I když jsou absolutní hodnoty proudů na AgA-PE (aktivní plocha 3,14 mm<sup>2</sup>) řádově větší než na MeSAEs (aktivní plocha 0,24–0,77 mm<sup>2</sup>), jsou hodnoty meze detekce 4-nitrofenolu na m-AgSAE nižší kvůli příznivějšímu poměru signál-šum (m-AgSAE:  $1,2 \cdot 10^{-7}$  mol l<sup>-1</sup>; AgA-PE:  $2,2 \cdot 10^{-7}$  mol l<sup>-1</sup>). Lineární koncentrační závislost ( $R = 0,9999$ ), nízká mez detekce a dobrá opakovatelnost paralelních měření (RSD = 0,72 %) mohou být vhodným základem pro použití nově zavedené elektrody z pastového amalgámu AgA-PE pro voltametric-

ké stanovení nitroslooučenin.

## 2. Oxidační procesy

Amalgamové elektrody, stejně jako rtuťové, nemají velké možnosti pro sledování oxidačních procesů kvůli snadnému rozpouštění materiálu elektrody již při nízkých kladných potenciálech<sup>5,6</sup>. Jednou z látek vhodnou pro testování těchto elektrod je ferrocen. Polarografické chování systému ferrocen/ferricinium bylo popsáno krátce po jeho objevení jako reverzibilní<sup>14</sup>. Podle našich výsledků je reakce na většině amalgamových elektrod s kapalným povrchem téměř reverzibilní při pomalé i rychlé změně potenciálu (rozdíl potenciálů píků při katodickém a anodickém scanu  $\Delta E_p = 63$ – $78$  mV); výjimku tvoří stříbrná pevná amalgamová kompozitní ( $\Delta E_p = 153$  mV) a stříbrná pevná amalgamová leštěná elektroda ( $\Delta E_p = 137$  mV). Vzhledem k tomu, že redukce ferricinia na pevném povrchu nastávají u negativnějších potenciálů (p-AgSAE:  $E_p = 155$  mV; AgSA-CE:  $E_p = 159$  mV) než u většiny ostatních elektrod (HMDE:  $E_p = 192$  mV; m-AgSAE:  $E_p = 197$  mV; m-IrSAE:  $E_p = 196$  mV; m-AuSAE:  $E_p = 190$  mV; AgA-PE:  $E_p = 186$  mV), zdá se, že příčinou rozdílu je adsorpce ferricinia na kovovém povrchu. Tento závěr bude třeba ověřit cílenými experimenty. Oxidace ferrocenu pak probíhají na většině elektrod u srovnatelných potenciálů, malé rozdíly lze přičíst slabým povrchovým interakcím ferrocenu s elektrodou.

Menisková CuSAE v roztoku 0,05 M Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> o pH 9,2 může být použita do +950 mV (cit.<sup>5,15</sup>) a tato vlastnost byla využita pro oxidaci Mn<sup>2+</sup>. V práci<sup>16</sup> bylo stanovení manganu založeno na oxidaci Mn(II) na málo rozpustný hydratovaný oxid manganický, který se akumu-

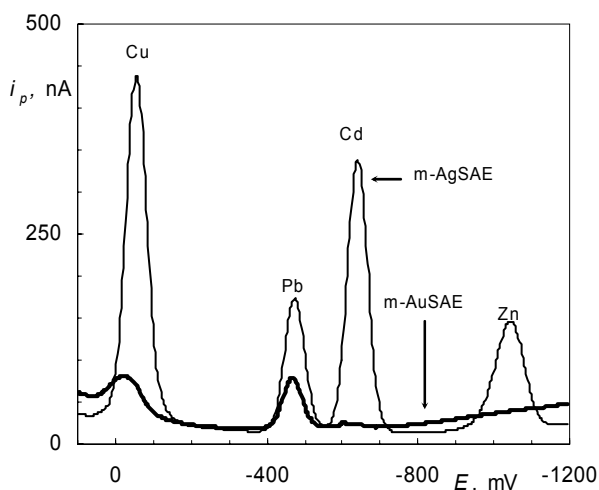


Obr. 2. Oxidace Mn(II) na Mn(IV) a jeho akumulace na m-CuSAE. Experimentální podmínky: základní elektrolyt 0,05 M Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, pH 9,2; DPV;  $E_{ac} = +700$  mV;  $t_{ac} = 60$  s v míchaném roztoku;  $E_{in} = +800$  mV;  $E_{fin} = -1800$  mV;  $v = 20$  mV s<sup>-1</sup>; koncentrace Mn(II): 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 mg l<sup>-1</sup>.  $R = 0,9984$

loval na platinové elektrodě a při elektrochemické redukci poskytoval dobře definovatelný chronopotenciometrický pík. Tento postup byl aplikován i na m-CuSAE (cit.<sup>15,17</sup>). Po zjištění optimálního potenciálu akumulace ( $E_{ac} = +700$  mV) byla změřena koncentrační závislost  $Mn^{2+}$  (viz obr. 2). První sada píků s potenciálem kolem +250 mV odpovídá redukci Mn(IV) na Mn(II). Lineární charakter kalibrační křivky a výsledky statistického zpracování opakovaných měření roztoku Mn(II) (RSD = 1,8 %) dokumentují, že m-CuSAE může být použita pro stanovení  $Mn^{2+}$  ve vodných roztocích. V oblasti potenciálů od -200 mV do -500 mV probíhá redukce  $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+ \rightarrow Cu$ . U potenciálu kolem -1500 mV jsou pozorovány píky redukce  $Mn^{2+}$  na Mn. Menisková CuSAE je nám jediná známá elektroda, dovolující v jednom měřicím cyklu (v potenciálovém rozmezí od +800 mV do -1800 mV) uskutečnit následující procesy: Mn(II)  $\rightarrow$  Mn(IV)  $\rightarrow$  akumulace Mn(IV)  $\rightarrow$  Mn(II)  $\rightarrow$  Mn. V literatuře nebyla nalezena zmínka o možnosti využití amalgámové nebo rtuťové elektrody při potenciálech až do +950 mV.

### 3. Anodická rozpouštěcí voltametrie (ASV)

Akumulace kovů na pracovní elektrodě nebo v ní může být doprovázena tvorbou intermetalických sloučenin, které většinou ovlivňují průběh rozpouštěcího kroku tak, že píky buď mění svou polohu, nebo se zmenšují (mizí)<sup>18,19</sup>. Toto nebezpečí se zvětšuje při zmenšení objemu rtuti, do kterého se kovy akumulují, tj. nejméně se projevuje u HMDE a nejvíce u rtuťových filmových elek-



Obr. 3. Voltametrické stanovení Cu(II), Pb(II), Cd(II) a Zn(II) na m-AuSAE a m-AgSAE<sup>5</sup>. Experimentální podmínky: DPV; základní elektrolyt 0,2 M octanový pufr, pH 4,8;  $E_{ac} = -1300$  mV;  $t_{ac} = 180$  s v míchaném roztoku;  $E_{in} = -1200$  mV;  $E_{fin} = +100$  mV; regenerace m-MeSAE po dobu 30 s automaticky před každým měřením;  $v = 20$  mV s<sup>-1</sup>. Koncentrace iontů kovů: 0,02 mg l<sup>-1</sup>

trod a u elektrod z pastových amalgámů.

Je známo<sup>20</sup>, že zlato rozpuštěné ve rtuti tvoří s kadmíem, zinkem, indiem a jinými kovy málo rozpustné intermetalické sloučeniny, což vede ke snížení citlivosti stanovení těchto kovů. Srovnání m-AuSAE a m-AgSAE při ASV Zn(II), Cd(II), Pb(II) a Cu(II) ukazuje (viz obr. 3), že zinek a kadmium na elektrodě se zlatým amalgámem prakticky neposkytují píky jejich rozpouštění a proudová odezva olova a mědi je podstatně menší<sup>5,17</sup>. Tento experiment jasně naznačuje, že aplikace m-AuSAE pro stanovení nízkých koncentrací kovů není vhodná a že přítomnost iontů zlata v analyzovaném roztoku může zásadním způsobem ovlivnit vlastnosti např. m-AgSAE. Na druhou stranu by se m-AuSAE mohla uplatnit v situaci, kde je nutné eliminovat vliv zinku a/nebo kadmia.

Pracovní elektroda ze stříbrného pastového amalgámu se většinou používá po jejím vyleštění na skle, čímž se na povrchu vytvoří velmi tenký (podle našich odhadů méně než 1  $\mu$ m) film nasyceného stříbrného kapalného amalgámu<sup>8</sup>. Následkem toho se na této WE zvětšuje pravděpodobnost, že se při nahromadění kovů budou tvořit intermetalické sloučeniny s elektrochemickými vlastnostmi jinými, než u samotných kovů. Proto celkem bezproblémové současné ASV-stanovení Cu(II), Pb(II), Cd(II) a Zn(II) na m-AgSAE (cit.<sup>21</sup>) nebo na HMDE je na AgSA-PE doprovázeno zmizením píku rozpouštění zinku a také vznikem píku nového<sup>8</sup> (není znázorněno). Změny průběhu voltametrické křivky na AgA-PE (ve srovnání s m-AgSAE) se vysvětlují tvorbou Zn-Ag a Zn-Cu intermetalických sloučenin, přičemž Zn-Cu se projevuje zvláštním pikem kolem -250 mV. Z tohoto experimentu vyplývá, že na AgA-PE nelze měřit Zn(II), kromě toho Zn přítomný v amalgámu ovlivňuje i stanovení mědi. Popsané procesy nemají velký vliv na stanovení kadmia a olova. Citlivost a reprodukovatelnost těchto měření jsou podstatně horší než na m-AgSAE a zatím nebyly zjištěny dostatečně relevantní důvody, proč by pro ASV kationtů měla elektroda z pastového amalgámu nahradit HMDE nebo m-AgSAE. Na druhou stranu by elektroda ze stříbrného pastového amalgámu (či z jiných kovů) mohla posloužit pro studium tvorby a vlastností intermetalických sloučenin.

Vliv tloušťky rtuťových filmů na voltametrická měření byl vyzkoušen při měření Tl(I) metodou ASV (cit.<sup>22</sup>). Pro srovnání byla stejná měření provedena i pomocí jiných pracovních elektrod. Výsledky tohoto experimentu jsou shrnuty v tabulce I. Pracovní elektrody se liší obsahem kapalné rtuti (p-AgSAE neobsahuje kapalnou rtuť), což se podle očekávání projevilo na hodnotách potenciálů píků – čím méně kapalné rtuti (tenčí film), tím negativnější potenciál píku. Šířka píku v polovině výšky ( $w_{1/2}$ ) dává představu o tom, jak úzký/široký je pík. V souladu s teorií<sup>23,24</sup> a jak je vidět z tab. I, jsou ASV-píky na filmových elektrodách užší než na HMDE, m-AgSAE a p-AgSAE. Podle hodnot parametru  $w_{1/2}$  lze soudit, že MF-AgSAE poskytuje nejlepší rozlišení ASV-píků. Z tab. I je rovněž vidět, že filmové elektrody mají největší proudovou odezvu vztahovou na jednotku plochy. Všechny elektrody vykazují dobrou opakovatelnost paralelních měření.

Tabulka I

Stanovení Tl(I) metodou anodické rozpouštěcí voltametrie na různých pracovních elektrodách. DPV; základní elektrolyt 0,1 M octanový pufr o pH 4,8; koncentrace Tl(I) 0,1 mg l<sup>-1</sup>;  $E_{ac} = -900$  mV,  $t_{ac} = 60$  s. Elektrochemická regenerace WE před každým měřením:  $E_{reg} = -50$  mV,  $t_{reg} = 10$  s; 40 skoků:  $E_{reg}^1 = -1200$  mV,  $t_{reg}^1 = 0,2$  s,  $E_{reg}^2 = -100$  mV,  $t_{reg}^2 = 0,3$  s.  $N = 11$ .  $E_p$  – potenciál píku (průměrná hodnota z 11 měření);  $w_{1/2}$  – šířka píku v polovině výšky (průměrná hodnota z 11 měření);  $A$  – hodnota proudu píku v přepočtu na 1 mm<sup>2</sup> plochy WE; SD – směrodatná odchylka; RSD – relativní směrodatná odchylka;  $l$  – tloušťka filmu (vypočítaná podle náboje potřebného k elektrolytickému vyloučení rtuti)

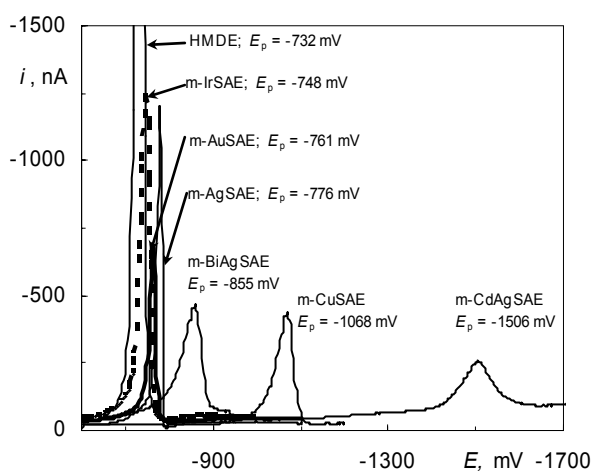
Pracovní elektroda (průměr WE, mm; plocha WE, mm <sup>2</sup> )	$E_p$ [mV]	$w_{1/2}$ [mV]	$A$ [nA mm <sup>-2</sup> ]	Průměrná hodnota proudu píku [nA]	Interval spolehlivosti [nA]	SD [nA]	RSD [%]
p-AgSAE (0,54; 0,23)	-698	138	115,7	24,3	0,52	0,78	3,19
MF-AgSAE (0,52; 0,21): $l = 0,66$ μm	-616	91	262,4	55,1	0,69	1,04	1,88
$l = 1,25$ μm	-599	92	278,1	58,4	0,27	0,40	0,69
$l = 1,99$ μm	-585	93	287,6	60,4	0,57	0,87	1,43
$l = 2,58$ μm	-578	90	259,5	54,5	0,45	0,68	1,25
$l = 3,95$ μm	-566	93	269,5	56,6	0,94	1,42	2,51
$l = 5,15$ μm	-555	93	280,0	58,8	0,82	1,23	2,09
$l = 6,49$ μm	-550	93	284,8	59,8	0,73	1,10	1,84
m-AgSAE (0,54; 0,46)	-508	109	85,2	39,2	0,55	0,83	2,11
HMDE (0,73 mm <sup>2</sup> )	-494	102	110,1	80,4	1,91	2,88	3,58

Průběh redukce kationtů železa na rtuťových elektrodách závisí na složení základního elektrolytu, pH roztoku a potenciálu akumulace. Při potenciálech kolem -1500 mV a negativnějších se vyloučené železo smáčí rtuť, proniká do hloubky rtuť a tvoří suspenze. Oxidace (rozpuštění) železa z tohoto stavu probíhá u potenciálu rozpouštění samotné rtuť<sup>25</sup>. Je zřejmé, že popsané procesy se mohou uplatnit pro stanovení železa anodickou rozpouštěcí voltametrií jen obtížně. Pevné elektrody neobsahující kapalnou rtuť vykazují podstatně menší přepětí vodíku než rtuť a většinou nejsou využitelné při vysokých negativních potenciálech. Vyleštěná stříbrná pevná amalgámová elektroda (p-AgSAE) má v zásaditém prostředí přepětí vodíku téměř stejné jako elektrody rtuťové<sup>5</sup>, a proto byla vyzkoušena pro akumulaci železa<sup>26</sup>. Na základě provedené studie se ukázalo, že p-AgSAE, neobsahující kapalnou rtuť, je vhodná pro ASV železa. Koncentrační závislost byla lineární v rozsahu 10–500 ppb Fe(III) ( $R = 0,9980$ ); mez detekce 10,1 ppb (RSD = 6,7 %;  $N = 11$ ).

#### 4. Katodická rozpouštěcí voltametrie (CSV)

Tato varianta voltametrie je zvláště vhodná pro MeSAE obsahující kov, který je elektrochemicky aktivnější než

rtuť. Pro stanovení aminokyselin obsahujících skupinu -SH či -SS- (např. cystein, cystin) i molekul podstatně složitějších (fytochelatin, penicilamin, insulin, aj.) je vysoce citlivou metodou katodická rozpouštěcí voltametrie na HMDE, kdy v přítomnosti iontů Cu(II) lze na povrchu elektrody nahromadit sloučeninu R-S/Cu(I). Ověřili jsme možnost použití m-CuSAE pro CSV cysteinu, glutathionu (GSH) a dvou synteticky připravených fytochelatinů (PC) a to ( $\gamma$ -Glu-Cys)<sub>2</sub>Gly (PC2) a ( $\gamma$ -Glu-Cys)<sub>3</sub>Gly (PC3) (cit.<sup>15,17,27</sup>). Při aplikaci vhodného potenciálu se jednomocná měď tvoří na povrchu HMDE redukcí Cu(II) přidané do roztoku. V případě použití m-CuSAE se měďnaté ionty do roztoku nepřidávají a Cu(I) se na povrchu elektrody tvoří oxidací kovové mědi rozpuštěné ve rtuťovém menisku WE. Výhodou je, že při správně zvoleném potenciálu akumulace (oxidace) je množství zoxidované mědi závislé na koncentraci analytu v měřeném roztoku, to znamená, že se vyprodukuje právě tolik iontů Cu<sup>+</sup>, kolik se jich může vázat do komplexu. Výsledky našich experimentů ukazují, že při stanovení SH-látek se m-CuSAE chová podobně jako HMDE v přítomnosti měďnatých iontů. Citlivost stanovení obou PC metodou DCV a PC2 metodou DPV je srovnatelná (meze detekce jsou na úrovni 2·10<sup>-9</sup> mol l<sup>-1</sup>). Provedené studium analytických možností m-CuSAE při stanovení cysteinu, PC2, PC3 a GSH prokázalo, že po účinné separa-



Obr. 4. Voltametrické záznamy stanovení  $S^{2-}$  na různých MeSAE. Experimentální podmínky: DPV; základní elektrolyt 0,1 M NaOH;  $t_{ac} = 60$  s v míchaném roztoku; regenerace m-MeSAE:  $E_{reg} = -1700$  mV po dobu 30 s automaticky před každým měřením;  $v = 20$  mV  $s^{-1}$ . Koncentrace sulfidových iontů 0,2 mg  $l^{-1}$

ci těchto látek (např. HPLC) lze provést jejich velmi citlivá a dostatečně přesná (hodnoty RSD pro opakovatelná měření jsou menší než 2 %) voltametrická stanovení.

Vliv složení pracovní elektrody na CSV-signal sulfidových iontů dokumentuje obr. 4 (cit.<sup>28</sup>). V závislosti na elektrochemické aktivitě kovu tvořícího amalgám a také na pevnosti vazby kovu se sírou se poloha píku může pohybovat v širokém rozsahu potenciálů. Potenciály píků na MeSAE tvořenými kovy ušlechtilějšími než rtuť se liší podstatně méně, než v případě přítomnosti elektronegativnějších prvků v elektrodovém materiálu. Různé MeSAE se dají použít pro studium látek obsahujících síru a také jako zásobník kovových iontů, jejichž uvolnění (např. pro tvorbu komplexů) lze velmi přesně řídit nastavením vhodného potenciálu a doby rozpouštění elektrody.

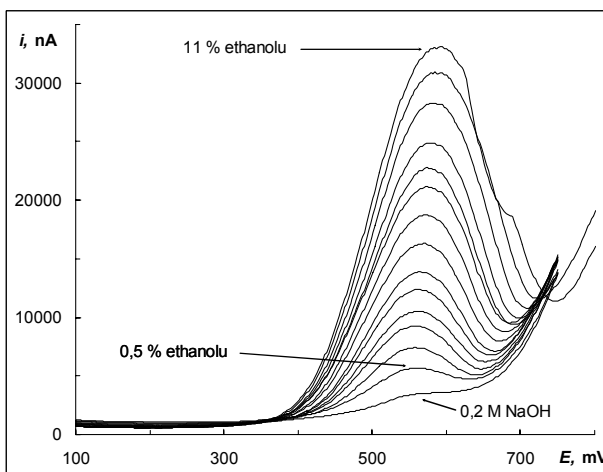
Porovnání poloh redukčních píků různých kovových iontů z jejich komplexů s adeninem (Ade) na HMDE, m-IrSAE, m-AuSAE a m-AgSAE (cit.<sup>17,29</sup>) (není znázorněno) ukazuje, že potenciály píků jsou prakticky stejné ( $E_p$  kolem 30 mV), což potvrzuje, že i stabilita komplexů je stejná. Lze říci, že rtuť (jakožto kov ze všech uvedených kovů nejméně ušlechtilý) tvoří s Ade komplex, adsorbující se na povrchu diskutovaných elektrod. Druhý, přibližně o 100 mV negativnější, pík vyskytující se jen na m-AgSAE svědčí o tom, že se stříbro v přítomnosti adeninu rovněž rozpouští a to za vytvoření silnějšího komplexu, než je komplex se rtuť. Na m-CuSAE se za podobných podmínek tvoří komplex Cu(I)/Ade. Redukce měďných kationtů z tohoto komplexu se projevuje píkem zhruba o 600 mV negativnějším, než z komplexu Ade se rtuť.<sup>29,30</sup> Kromě toho použití m-CuSAE podstatně rozšiřuje potenciálovou oblast účinné akumulace adeninu na elektrodě. Měření Ade a DNA na m-CuSAE jsou velmi citlivá (reálně

změřené koncentraci hydrolyzované DNA  $3 \cdot 10^{-9}$  mol  $l^{-1}$  odpovídá měřitelná odezva, nacházející se na lineárním úseku kalibrační křivky), a proto byla zmíněná elektroda navržena jako součást senzoru hybridizace DNA<sup>30</sup>.

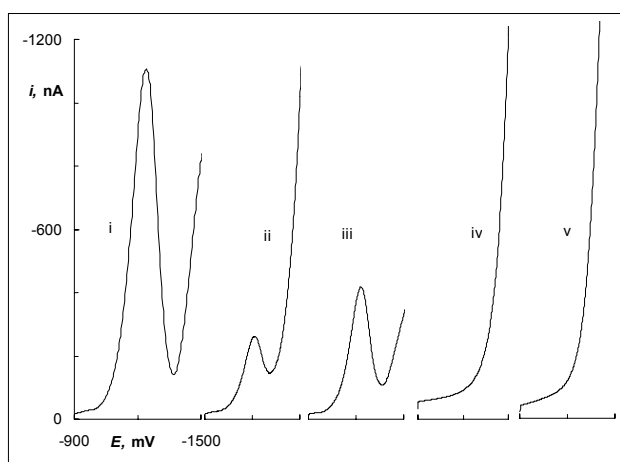
## 5. Katalytické a adsorpční procesy

Kov tvořící pevný amalgám na vyleštěné elektrodě (p-MeSAE) nebo rozpuštěný v menisku (filmu) na m-MeSAE (MF-MeSAE, AgA-PE) může způsobit nebo ovlivnit katalytický proces probíhající na elektrodě. Katalytické vlastnosti mědi jako součásti m-CuSAE byly testovány na oxidaci peroxidu vodíku v 0,1 M NaClO<sub>4</sub> (cit.<sup>15,17</sup>). Při polarizaci elektrody směrem k pozitivním potenciálům je na začátku oxidace mědi na Cu<sup>+</sup> patrný velký katalytický proud oxidace peroxidu vodíku, vyvolaný působením Cu(I). Postupné vyublání kyslíku dusíkem vede ke snížení píku až do jeho vymizení. Pro srovnání, byl proveden obdobný pokus na HMDE, kde se zmíněné katalytické efekty neprojevují.

V zásaditém prostředí (roztok tetraboritanu nebo hydroxidu sodného) lze pracovat na m-CuSAE i v kladné oblasti potenciálů vzhledem k vytvoření vrstvy oxidů na jejím povrchu, které zabraňují další oxidaci WE. V závislosti na potenciálu se měď elektrody může oxidovat do jedno-, dvou- nebo trojmocného stavu<sup>5,15,17</sup>. Trojmocná měď se tvoří kolem +600 mV a katalyticky oxiduje alkoholy, cukry a další látky, které by se na jiných elektrodách oxidovaly buď při mnohem kladnějším potenciálu, nebo by se neoxidovaly vůbec<sup>17,31,32</sup>. V našich experimentech při oxidaci ethanolu na m-CuSAE byly získány dobře vyvinuté píky (i když při značném proudu pozadí) a koncentrační závislost byla lineární v rozmezí 0,5–11 obj.% ethanolu ( $R = 0,9992$ ) (viz obr. 5).



Obr. 5. Katalytická oxidace ethanolu na m-CuSAE. Experimentální podmínky: DPV; základní elektrolyt 0,2 M NaOH;  $E_{in} = +100$  mV;  $E_{fin} = +800$  mV; regenerace m-CuSAE:  $E_{reg} = -1800$  mV,  $t_{reg} = 60$  s;  $v = 20$  mV  $s^{-1}$



Obr. 6. DPV křivky DNA-Os,bipy změřené na HMDE (i), m-CuSAE (ii), m-AgSAE (iii), m-AuSAE (iv) a m-AgBiSAE (v) (cit.<sup>35</sup>). Experimentální podmínky: základní elektrolyt 0,1 M octanový pufr, pH 4,8;  $E_{in} = E_{ac} = -900$  mV;  $t_{ac} = 60$  s;  $E_{fin} = -1550$  mV; regenerace m-MeSAE:  $E_{reg} = -1600$  mV,  $t_{reg} = 30$  s;  $n = 20$  mV s<sup>-1</sup>. Koncentrace DNA-Os,bipy = 5  $\mu$ g l<sup>-1</sup>

Komplexy oxidu osmičelého s dusíkatými ligandy (Os,L) (např. pyridinem, 2,2'-bipyridylem (Os,bipy) aj.) jsou často používány jako elektrochemické markery jednořetězcové DNA a otevřených úseků dvouřetězcové DNA<sup>33,34</sup>. Byla studována možnost stanovení osmiem modifikované DNA (DNA-Os,bipy) na elektrodách z pevných amalgámů na základě vysoce citlivé reakce katalytického vylučování vodíku, srovnání získaných výsledků s měřeními na HMDE a následujícím použitím vhodné m-MeSAE a aplikace tzv. přenosové adsorpční rozpouštěcí voltametrie (AdTSV) pro hybridizační pokusy<sup>35</sup>. Na vyleštěné AgSAE, stejně jako na elektrodě z pyrolytického grafitu, nebyl pozorován katalytický pík DNA-Os,bipy, což je dalším potvrzením skutečnosti, že pro zmíněné katalytické vylučování vodíku je nutný rtuťový povrch. Elektrody m-AuSAE a m-BiAgSAE mají, na rozdíl od p-AgSAE, kapalný povrch, ale jejich meniskus obsahuje i ve rtuťi rozpuštěné zlato, bismut a stříbro. Na obou uvedených elektrodách byl katalytický signál úplně potlačen, zřejmě inhibičním působením zlata a bismutu. Dobře vyvinuté voltametrické píky byly získány jen na m-CuSAE, m-AgSAE a HMDE (viz obr. 6). I když je poloha píku na všech naposledy zmíněných elektrodách prakticky stejná (kolem -1220 mV), proudová odezva se podstatně liší. Z uvedeného je zřejmé, že ze všech zkoušených pracovních elektrod se pro detekci DNA-Os,bipy nejlépe hodí HMDE a m-AgSAE. V práci<sup>8</sup> bylo prokázáno, že na elektrodě z pastového amalgámu lze sledovat zmíněné procesy a že AgA-PE může být použita pro elektrochemické studium vlastností DNA a pro vývoj senzorů hybridizace nukleových kyselin. Výhodou AgA-PE by mohlo být snadné obnovení povrchu, na kterém se měří biologické vzorky (např. v případě DNA není jednoduché provést dostačující

elektrochemickou regeneraci pracovní elektrody).

## 6. Závěr

Rtuťové elektrody jsou pro elektrochemická měření nepřekonatelným vzorem z hlediska reprodukovatelnosti a ve většině případů i citlivosti. Při analytických postupech, kde je nezbytná manipulace s pracovní elektrodou (např. práce v průtokových a chromatografických systémech, v mobilních laboratořích, v metodách AdTSV založených na akumulaci (adsorpci) analytu z jednoho roztoku a měření v jiném roztoku) jsou spolehlivějšími a pohodlnějšími pevné nebo pastové elektrody. V závislosti na poměru rtuť – kov(y) lze připravit kapalné, pastové nebo pevné amalgámové elektrody, jejichž povrch se může vhodným způsobem modifikovat. Pokud zavedeme do amalgámu kov, který interaguje s analytem jinak než rtuť, podstatně se rozšíří možnosti elektrochemických měření. Na základě uvedených příkladů lze říci, že amalgámové elektrody dovolují v mnoha případech nejen nahradit HMDE, ale i vnášejí nové, na čistě rtuťových elektrodách dokonce neproveditelné možnosti.

*Tento výzkum byl finančně podporován Grantovou agenturou České republiky (grant 203/07/1195) a Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy (projekty LC06035 a MSM 0021620857).*

## LITERATURA

- Heyrovský J., Kůta J.: *Základy polarografie*. Nakladatelství ČSAV, Praha 1962.
- Wang J.: *Analytical Electrochemistry*. VCH, New York 1994.
- European parliament, *EU mercury strategy*, [http://www.europarl.europa.eu/news/expert/infopress\\_page/064-6115-073-03-11-911-20060309IPR06021-14-03-2006-2006-false/default\\_en.htm](http://www.europarl.europa.eu/news/expert/infopress_page/064-6115-073-03-11-911-20060309IPR06021-14-03-2006-2006-false/default_en.htm), staženo 14. 05. 2008.
- Novotný L., Yosypchuk B.: Chem. Listy 94, 1118 (2000).
- Yosypchuk B., Novotný L.: Crit. Rev. Anal. Chem. 32, 141 (2002).
- Yosypchuk B., v: *Možnosti inovací v elektroanalytické chemii* (Barek J., ed.), str. 15. Pražské analytické centrum inovací, Praha 2006.
- Yosypchuk B., v: *Sensory* (Štulík K., Barek J., ed.), str. 61. Pražské analytické centrum inovací, Praha 2007.
- Yosypchuk B., Šestáková I.: Electroanalysis 20, 426 (2008).
- Fischer J., Barek J., Zima J.: Chem. Listy 97, 114 (2003).
- Fischer J., Barek J., Yosypchuk B., Navrátil T.: Electroanalysis 18, 127 (2006).
- Barek J., Fischer J., Navrátil T., Peckova K., Yosypchuk B.: Sensors 6, 445 (2006).

12. Pecková K., Barek J., Moreira J.C., Zima J.: *Anal. Bioanal. Chem.* 381, 520 (2005).
13. Daňhel A., Pecková K., Čížek K., Barek J., Zima J., Yosypchuk B., Navrátil T.: *Chem. Listy* 101, 144 (2007).
14. Page J. A., Wilkinson G.: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 6149 (1952).
15. Yosypchuk B., Novotný L.: *Electroanalysis* 15, 121 (2003).
16. Yosypchuk B., Povkhan M. F., Karnaukhov O. I.: *Ukr. Chim. Zh.* 52, 733 (1986).
17. Yosypchuk B.: *Ph.D. disertační práce*. Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Pardubice 2003.
18. Wang J.: *Stripping Analysis*. VCH, Deerfield Beach 1985.
19. Werkmeister K.-St., Bund A., Schwitzgebel G.: *Electrochim. Acta* 43, 1843 (1998).
20. Vydra F., Štulík K., Juláková E.: *Rozpouštěcí polarografie a voltametrie*. SNTL, Praha 1977.
21. Yosypchuk B., Novotný L.: *Chem. Listy* 96, 756 (2002).
22. Yosypchuk B., Fojta M.: *Electroanalysis*, zasláno.
23. De Vries W. T., van Dalen E.: *J. Electroanal. Chem.* 14, 315 (1967).
24. Donten M., Kublik Z.: *J. Electroanal. Chem.* 196, 275 (1985).
25. Stojek Z., Kublik Z.: *J. Electroanal. Chem.* 70, 317 (1976).
26. Yosypchuk B., Novotný L.: *Sborník přednášek Moderní elektroanalytické metody. XXIV* (Barek J., Navrátil T., ed.), str. 68. Česká společnost chemická, Praha 2004.
27. Yosypchuk B., Šestáková I., Novotný L.: *Talanta* 59, 1253 (2003).
28. Yosypchuk B., Navrátil T.: *Moderní elektrochemické metody. XXVI. mezinárodní odborný seminář. 09. – 12. května 2006, Jetřichovice*. Sborník přednášek, str. 134. Česká společnost chemická, Praha 2006.
29. Yosypchuk B., Heyrovský M., Paleček E., Novotný L.: *Electroanalysis* 14, 1488 (2002).
30. Jelen F., Yosypchuk B., Kouřilová A., Novotný L., Paleček E.: *Anal. Chem.* 74, 4788 (2002).
31. Marioli J. M., Kuwana T.: *Electrochim. Acta* 37, 1187 (1992).
32. Lin Hua, Lian Sai Chia, Ngon Khang Goh, Swee Ngim Tan: *Electroanalysis* 12, 287 (2000).
33. Lukasova E., Jelen F., Paleček E.: *Gen. Physiol. Biophys.* 1, 53 (1982).
34. Havran L., Fojta M., Paleček E.: *Bioelectrochemistry* 63, 239 (2004).
35. Yosypchuk B., Fojta M., Havran L., Heyrovský M., Paleček E.: *Electroanalysis* 18, 186 (2006).

**B. Yosypchuk<sup>a</sup> and J. Barek<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> *J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry of AS CR, v.v.i., Prague;* <sup>b</sup> *Charles University, Department of Analytical Chemistry, UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Prague*): **Properties of Solid and Paste Amalgam Electrodes which are Different from Metal Mercury Electrodes**

Depending on the mercury-to-metal ratio, a liquid, paste or solid amalgam is formed. Solid and paste electrodes are more reliable and more convenient in analytical practice where manipulation with the working electrode is necessary (flow-through systems, mobile laboratories, methods based on accumulation of an analyte in one solution and measurements in another). Paste and solid amalgam working electrodes can be properly modified and/or can contain metals which interact with analyte in a different way than mercury. These characteristics of amalgam electrodes make their electrochemical applicability wider. Amalgam electrodes allow in many cases not only to substitute hanging mercury drop electrode but also offer new approaches which cannot be realized with mercury electrodes.