

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

VYUŽITÍ MEMBRÁNOVÉHO VSTUPU HMOTNOSTNÍHO SPEKTROMETRU V ELEKTROCHEMII

PAVEL JANDERKA, EVA DRBÁLKOVÁ
a JAN VŘEŠTÁL

Katedra teoretické a fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno

Došlo dne 11.VII.2001

Klíčová slova: membránový vstup, diferenční elektrochemická hmotnostní spektrometrie DEMS, elektrooxidace, elektrodukce

Úvod

Nedostatkem voltametrických metod – vedle jejich nesporných předností – je zejména jejich agregátní charakter (proud, náboj) a nedostatek molekulární informace v měřených, respektive zaznamenávaných veličinách (proud, náboj, potenciál a čas). První zmíněný nedostatek lze odstranit vývojem metod, které umožňují buď elektronicky v průběhu měření (přehled metod viz např.¹) nebo dodatečnou analýzou dat (pomocí PC) potlačit nebo oddělit jednotlivé složky proudu²⁻⁴ (např. proud difuzní, kapacitní, kinetický).

Druhé omezení vedlo řadu autorů ke kombinaci výhod elektrochemie s výhodami jiných, neelektrochemických metod. Jedna z prvních takových metod byla chromatopolarografie podle Kemuly⁵, která kombinovala separační schopnosti chromatografie s elektrochemickou detekcí po separaci.

Nejčastěji však jde o kombinaci elektrochemické metody s neelektrochemickou, která je založena na interakci hmoty s elektromagnetickým zářením v širokém spektrálním rozsahu (např. metody EPR, IČ a UV-VIS spektroskopie), jak ke studiu homogenních reakcí, tak i ke studiu povrchových jevů (reflektanční metody, jako IČ a UV-VIS reflektance, elipsometrie). Základní informace o *in situ* spektrochemických a reflektančních technikách v elektrochemii lze získat např. v přehledech a monografiích jako^{1,6-11}.

Hmotnostní spektrometrie se zejména v posledních dvou desetiletích vyvinula a prosadila jako mimořádně selektivní a citlivá metoda. Protože pro analýzu hmotnostním spektrometrem musí být vzorek ionizován, musí spojení hmotnostního spektrometru s elektrochemickou nádobkou (interface) vyhovět skutečnosti, že na jedné straně spojení je kapalné prostředí (rozpuštědlo základního elektrolytu), obvykle při atmosférickém tlaku a na druhé straně (MS) je vysoké vakuum iontového zdroje.

Těmto požadavkům dobře vyhovuje membránový vstup (Membrane Introduction Mass Spectrometry – MIMS) využí-

vající semipermeabilní membránu, která působí jako chemický separátor, který umožňuje selektivně vstup do hmotnostního spektrometru převážně molekulám analytu. Pro správnou funkci spojení hmotnostního spektrometru s elektrochemickou nádobkou musí být membrána selektivní vůči analytu a dostatečně chemicky a mechanicky stabilní. Bližší popis průchodu látky membránou spojeného s difuzním procesem lze nalézt např. v práci¹². Množství přenesené látky ve stacionárním stavu je úměrné rozdílu parciálního tlaku látky v roztoku a tlaku na vakuové straně membrány (v iontovém zdroji). Pro tok molekul látky membránou lze ve stacionárním stavu použít Fickův zákon difuze:

$$J = (A/L) \cdot D \cdot c \cdot (s_m/s_v) \cdot 10^{-3} \quad (1)$$

kde J je látkový tok ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$), A plocha membrány (cm^2), L tloušťka membrány (cm), D difuzní koeficient ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), c koncentrace analytu v roztoku ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), s_m a s_v je rozpustnost v membráně a ve vodě ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Protože za zvolených pracovních podmínek je koncentrační gradient mezi oběma povrchy membrány hlavní hnací silou průchodu látky membránou, lze touto metodou provádět stanovení analytu.

Pokud jsou plyny nebo sledované látky rozpustné v kapalině, pak je třeba membránu vhodně zvolit tak, aby selektivně propouštěla sledované látky, a naopak aby kapalina (rozpuštědlo) nebyla propouštěna do vakuového prostoru hmotnostního spektrometru.

Možnost sledování procesů spojených s elektrodovou reakcí pomocí spojení elektrochemické nádoby a hmotnostního spektrometru poprvé vyzkoušel a ověřil Bruckenstein¹³, jehož experimentální uspořádání sestávalo z pracovní elektrody připevněné na porézní membráně, která oddělovala elektrochemickou nádobku a vakuový prostor hmotnostního spektrometru. U zařízení navrženého Bruckensteinem bylo zpoždění odezvy plyných produktů, které byly detegovány MS, asi 20 s.

Podobné spojení, jaké navrhl Bruckenstein, bylo později zkonstruováno Brockmanem a Andersonem¹⁴, kteří pracovali s propustnou silikonovou membránou a použili dimethylsulfoxidu jako rozpuštědla. Časová odezva charakterizující toto zařízení byla v rozmezí 10 až 100 sekund.

Pro kvantitativní analýzu plyných elektrochemických produktů navrhl Kryesa¹⁵ experimentální uspořádání, ve kterém je plyný produkt transportován z elektrochemické cely do hmotnostního spektrometru nosným plynem.

Wolter a Heitbaum^{16,17} dosáhli velkého zlepšení díky použití turbomolekulární pumpy, čímž se zrychlil transport produktů do ionizační cely (čas odezvy asi 0,2 s) a urychlila se i eliminace nahromaděných plynů. Touto cestou mohou být korelovány elektrochemický proud a intenzita hmotnostního signálu bez většího zkrácení pro rychlost skenu kolem $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Vzhledem ke skutečnosti, že hmotnostní signál se mění souběžně s proudem elektrochemickým jako funkce potenciálu pracovní elektrody, autoři tuto techniku nazývají DEMS (Differential Electrochemical Mass Spectrometry).

Originální experimentální postup dovoluje analyzovat elektrochemické procesy na porézní elektrodě z ušlechtilého kovu připravené v podobě tenké vrstvy oddělené nesmáčivou polytetrafluorethylenovou (PTFE) membránou. V optimalizovaném uspořádání byl signál časové odezvy snižen na 0,05 s ve spojení s vysokou citlivostí hmotnostního spektrometru^{18,19}.

Kombinace rotační diskové techniky a hmotnostního spektrometru s využitím porézní elektrody byla navržena podle Heitbauma²⁰ s konstrukcí rotačního systému. Tento přístup může být využit pro výpočet výtěžků faradaického proudu odpovídajících iontovému proudu na detektoru.

Jako pracovní elektrody autor použil elektrody popsané výše (lakovaný typ elektrody) a také elektrody, které jsou připraveny pokovováním (rozpuštěním částecí kovu na PTFE membráně). Zatímco hrubost „lakované“ elektrody umožňuje rychlosti odezvy kolem 10 až 50 s, u druhého typu je to 3 až 5 s. Nevýhoda tenké porézní elektrody spočívá v její mechanické nestabilitě proti silnému vývoji reakčních plynů.

Nedávný rozvoj DEMS metody umožnil její rozšíření s využitím kompaktních materiálů (poly- i monokrystalických) jako pracovní elektrody, o což se zasloužil např. Vieltich²¹.

Další rozšíření možnosti studia látek v objemu roztoku přinesli Hambitzer a Heitbaum²², kteří navrhli spojení elektrochemické cely s hmotnostním spektrometrem s ionizací pomocí termospreje.

Pro studium přírodních, silně naadsorbovaných částic na elektrodě se také používá metoda, při níž je po skončení adsorbčního procesu pracovní elektroda přemístěna mimo elektrolyt do UHV (Ultra High Vacuum) prostoru spojeného s hmotnostním spektrometrem^{23,24}.

Podrobnější přehled aplikací a možných instrumentálních uspořádání je podán v souhrnném článku Bittinsově-Cattaneově²⁵ a Baltruschata²⁶, se zvláštním zřetelem na využití DEMS ke studiu mezifázových rozhraní.

V typickém experimentálním uspořádání je použita hydrofobní membrána, zajišťující oddělení kapalné a plyné fáze, prakticky nepropustná pro molekuly rozpouštědla – vody, případně jiného v elektrochemii používaného polárního rozpouštědla (např. propylenkarbonátu²⁷), avšak propouštějící plyny a jiné těkavé nepolární součásti roztoku. Při uvažování vnějšího tlaku nad membránou 1 bar a vakua na opačné straně membrány 10^{-7} bar a hodnotách povrchového napětí vody $\sigma = 72 \cdot 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$ (cit.²⁸) a kontaktního úhlu vody s membránou $\Theta = 126^\circ$ (cit.²⁹) lze odhadnout kritickou velikost pórů membrány $r = 0,8 \text{ nm}$.

Jak jsme ukázali na příkladu vybraných modelových látek pro několik použitých membrán v minulé práci³⁰, je vztah mezi molární koncentrací látky v roztoku nad membránou c_p , resp. tlakem p_i a vybraným iontovým proudem charakteristickým pro danou látku I_i (benzen, naftalen, *n*-propanol) vyjádřen lineární funkcí:

$$I_i = ac_i = bp_i = KJ_i \quad (2)$$

kde a , b a K jsou konstanty úměrnosti, $J_i = dn/dt$ je vstupní proud látky v $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$. Konstanta K tak obsahuje veškeré parametry nastavení hmotnostního spektrometru a efektivitu ionizace dané látky.

Je-li látka generována elektrochemicky, je J_i dán faradaickým proudem I_F

$$J_i = NI_F / (zF) \quad (3)$$

kde z je počet vyměňovaných elektronů v elementárním kroku, F je Faradayova konstanta a N je číslo vyjadřující podíl molekul detegovaných hmotnostním spektrometrem z celkového množství elektrochemicky vyprodukovaných molekul. Tento podíl je vždy menší než jedna, neboť pouze část z těchto molekul je transportována k membráně a do iontového zdroje, rovněž proudová výtěžnost elektrochemického procesu může být menší než 100 %. Pro vztah mezi faradaickým proudem I_F a iontovým proudem vybraného fragmentu I_i navrhl Baltruschat²⁶ výraz

$$I_i = (K^*/z)I_F \quad (4)$$

kde $K^* = K^0N/I_F$. Určení konstant úměrnosti K^* a K^0 je nutné k semikvantitativním interpretacím hodnot, resp. trendů hodnot iontového proudu jako funkce času nebo potenciálu pracovní elektrody.

Konstanta K^0 může být vypočtena ze snížení tlaku v kalibrační nádobce připojené k přímému vstupu do hmotnostního spektrometru. Při znalosti konstantního objemu kalibrační nádoby V_k je iontový proud I_i úměrný snížení tlaku p_c kalibrační látky v nádobce²⁶:

$$I_i = (K^0/RT) V_k dp_c / dt \quad (5)$$

Tento způsob kalibrace může být použit pro plyny a pro těkavé kapaliny. V některých případech je možné realizovat kalibraci určením konstanty K^* pomocí generace produktu elektrochemickou reakcí se známým mechanismem, například generací vodíku, či generací a zaznamenáváním iontového proudu CO_2 oxidací naadsorbovaného CO .

Odezva hmotnostního spektrometru – iontový proud – I_i i -té částice registrované hmotnostním spektrometrem je funkcí řady veličin, závislých mj. též na nastavení přístroje³¹:

$$I_i = Cp_i \sigma_i(E) \eta_i N_i^j / T \quad (6)$$

kde C je geometrický faktor, p_i je parciální tlak látky i v iontovém zdroji, $\sigma_i(E)$ je efektivní průřez částic látky pro ionizaci elektrony o energii E v iontovém zdroji, η_i je zisk násobiče sekundárních elektronů pro ionty i , N_i^j je relativní četnost izotopů j , případně fragmentů j , T je teplota.

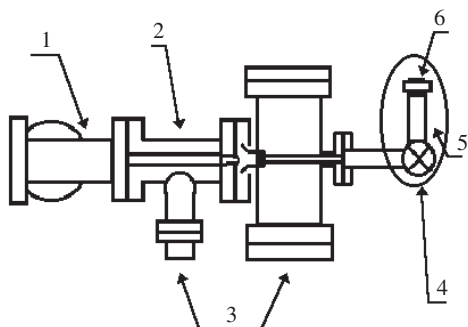
Parciální tlak p_i a iontový proud I_i dané složky systému jsou vzhledem k průchodu membránou úměrné její koncentraci v roztoku. Kvantitativní měření hmotnostním spektrometrem je relativní měření. Kalibrace a vlastní měření se tedy provádějí při stejném nastavení přístroje (C , T , E , $\sigma_i(E)$, η_i) metodou vnitřního standardu. Je proto nezbytné vést experiment časově tak, aby nedošlo k výrazným změnám v průběhu měření, případně provádět korekce na vnitřní standard. Toto omezení bylo při dalším experimentálním postupu respektováno.

Cílem této práce bylo ověřit a ilustrovat funkci zařízení realizovaného na našem pracovišti pro sledování elektrochemických procesů pomocí metody diferenciální elektrochemické hmotnostní spektrometrie, tj. souběžnou registrací závislosti faradaický proud–čas(napětí) a iontový proud–čas(napětí).

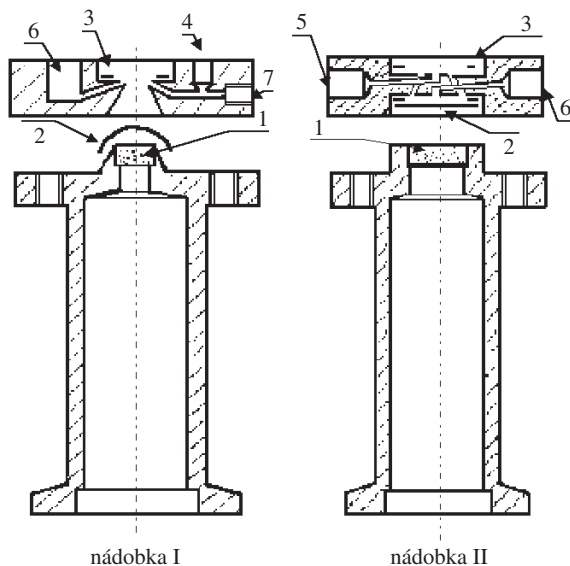
Experimentální část

Aparatura

Jak jsme ukázali v předcházejícím sdělení³⁰, navzdory poněkud konfliktnímu požadavku na vlastnosti použitých membrán, v zásadě všechny typy námi testovaných vzorků membrán (A: PTFE, GoreTex, No. S10570, velikost pórů 0,02 μm , tloušťka 75 μm , porozita 50 %; B: PTFE na podložce PES, Schleicher&Schuel, TE30, velikost pórů 0,02 μm ; C: PTFE na podložce PES, Schleicher&Schuel, TE35, velikost pórů 0,2 μm ; D: PVDF na podložce PES, Schleicher&Schuel, WESTRAN, velikost pórů 0,2 μm) (PTFE – polytetrafluorethylen, PVDF – polyvinylidendifluorid, PES – polyester) vyhovují primárnímu požadavku, tj. zadržují rozpouštědlo (vodu), což umožňuje udržet dostatečné vakuuum v ionizační komůrce, a propouštějí molekuly analytu, takže závislost ion-



Obr. 1. Celkové schéma spojení hmotnostního spektrometru s elektrochemickou celou; 1 – kvadrupólový analyzátor, 2 – iontový zdroj, 3 – příklady k vakuovým pumpám, 4 – spojovací ventil, 5 – spojovací člen, 6 – elektrochemická nádobka



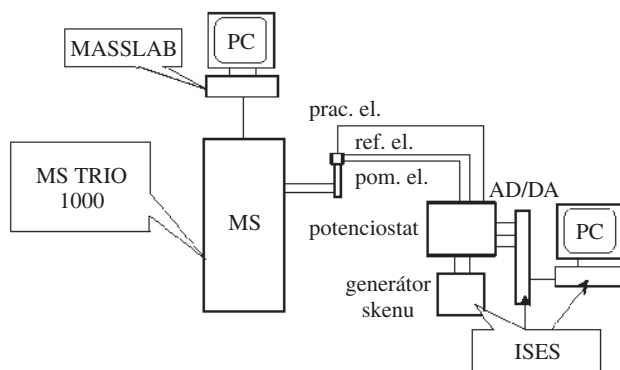
Obr. 2. Schéma elektrochemické adsorpční (I) a průtokové (II) nádoby, 1 – ocelová fritá, 2 – teflonová membrána, 3 – distanční teflonový kroužek, 4 – vstup elektrolytu, 5 – vstup elektrolytu a připojení protielektrody, 6 – výstup elektrolytu a připojení referenční elektrody, 7 – připojení protielektrody

tového proudu na koncentraci vybraných testovaných látek (benzen, naftalen a *n*-propanol) v intervalu $5 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹ je lineární.

Aktivní plocha membrány je dána plochou frity podložené pod folii pro zajištění její mechanické stability proti vakuu³⁰. Jako fritá byla použita porézní hmota Siper^m R14, (Tridelta Siper^m GmbH, Dortmund, SRN), se střední velikostí pórů o průměru 14 μm a porozitou 26 % (průměr frity 10, resp. 5 mm).

Konstrukce elektrochemického interface k hmotnostnímu spektrometru je na obr. 1, detaily elektrochemických nádobek (vyrobených dle Baltruschata²⁶) se spojovacím členem vyrobeným z nerezové oceli s fritou jsou na obr. 2. Elektrochemická nádobka I (s plochou membrány 0,8 cm² – vhodná pro adsorpční měření) je vyrobena z titanu (čistota 3N, VÚK-Čisté kovy, Panenské Břežany) a před každým měřením je elektrochemicky pasivována. Nádobka II (s plochou membrány 0,2 cm² – vhodná pro průtoková měření) je vyrobena z FLEXONU (PTFE, Technoplast, Chropyně). Příklady roztoků, argonu a spojovací členy jsou vyrobeny kombinací skla, teflonových hadiček minimální nutné délky a rychlospojek dle Luera (Polypropylen, TEFZEL, Cole-Parmer). Vakuové spojení s iontovým zdrojem hmotnostního spektrometru bylo zajištěno přes ručně ovládaný vakuový ventil (Balzers, typ EVA 016 HX) a vstupní ventil hmotnostního spektrometru (ventil sondy pro přímý vstup vzorku) přímo do iontového zdroje hmotnostního spektrometru vedením vlastní konstrukce. K měření bylo použito kvadrupólového hmotnostního spektrometru TRIO 1000 (Finnigan MAT, Fisons Instruments, San José, California USA) s rozsahem hmot *m/z* 2–1000, s násobičem iontů jako detektorem, vybaveným softwarem MASSLAB pro sběr a zpracování naměřených dat.

Bylo použito standardní elektrochemické zapojení s merkursulfátovou (nas. roztok KCl) nebo vodíkovou referenční elektrodou – RHE (v 0,5 M-H₂SO₄), do jejíž škály byly přepočteny všechny potenciály v práci uváděné. Vzhledem k velkému ohmickému potenciálovému spádu mezi vstupem a výstupem z nádoby byly použity dvě protielektrody (Pt dráty ve vstupním a výstupním prostoru) připojené k potenciostatu přes kompenzační odpor. Jako generátor potenciálové funkce a pro sběr dat (faradaický proud–čas–potenciál pracovní elektrody) sloužil počítačový systém ISES (Intelligent School Experimental System, Mentar_PC-IN/OUT, Praha) s potenciostatem vlastní konstrukce. Celkové schéma je znázorněno na obr. 3.



Obr. 3. Celkové schéma experimentální aparatury pro DEMS a registraci CV a MSCV křivek

Použité chemikálie

Pro přípravu měření byly použity následující chemikálie: demineralizovaná voda (Millipore, Milli-Q RG), kyselina sírová (Lachema, p.a., 98 %), kyselina mravenčí (Lachema, p.a., 99,7 %), *N,N*-dimethylformamid (Merck, spectroscopic grade).

Pracovní postup

Před zahájením každého měření byla pracovní elektroda nejprve aktivována opakovaným cyklováním mezi potenciály katodického a anodického limitu (vyučování vodíku a kyslíku) a kontrolou zbytkového signálu m/z 44, indikujícího přítomnost organických nečistot. Před každým experimentem byl roztok zbaven rozpuštěného kyslíku probubláváním argonem (Messer, 99,998 %). Všechny roztoky byly před každým experimentem připraveny čerstvé.

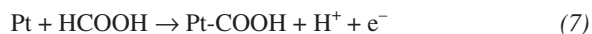
Oxidace adsorbátu zkoumané látky na povrchu pracovní elektrody byla provedena po 5 minutách adsorpční periody při potenciálu 0,35 V v nádobce typu I. Po adsorpční periodě následoval výplach pracovního prostoru a výměna roztoku za čistý základní elektrolyt. Experimenty v difuzních podmínkách (v objemu) byly prováděny v průtokové nádobce II bez adsorpční periody a bez výměny základního elektrolytu.

Odezva hmotnostního spektrometru je vyjádřena v přístrojových jednotkách (a.u. – arbitrary unit), které jsou úměrné zastoupení iontů dané hodnoty m/z . Při měření byly využívány oba měřicí módy hmotnostního spektrometru, *i*) detekce zvolených iontů – (selected ion monitoring (SIM) mód), který je považován za citlivější, a *ii*) měření všech iontů v předem zvoleném rozsahu hmot – (full scan mód), který je však méně citlivý.

Výsledky a diskuse

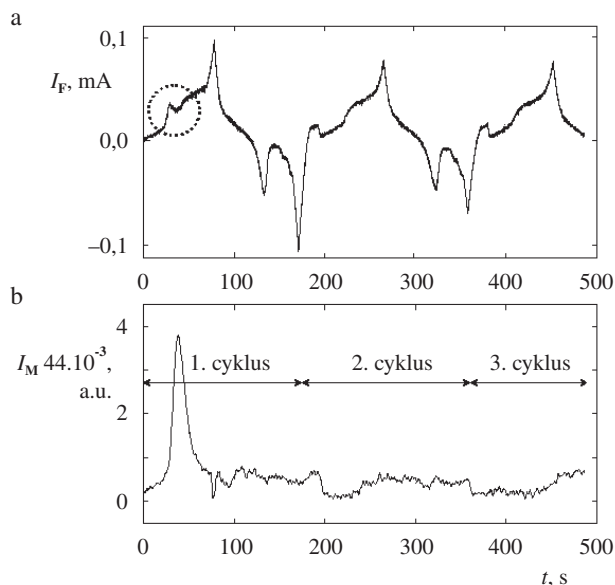
Adsorptivní oxidace kyseliny mravenčí

Je všeobecně akceptováno, že elektrooxidace kyseliny mravenčí v kyselém vodném prostředí probíhá podle rovnice (7) s následným přenosem druhého elektronu:

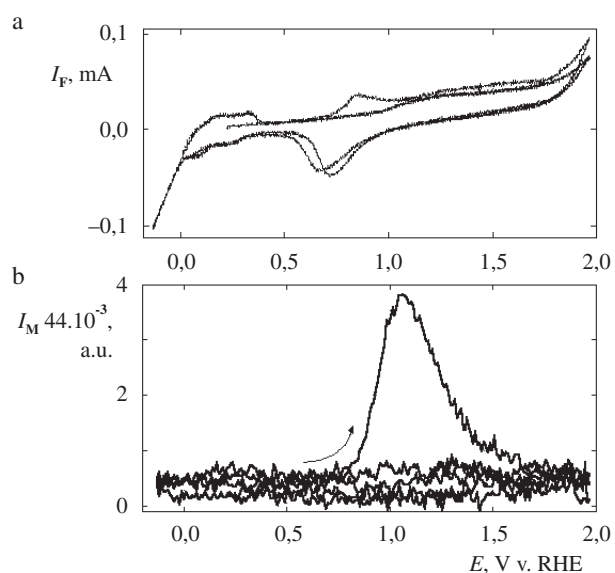


Druhý přenos může probíhat při jiném potenciálu, než při přímé oxidaci nebo při oxidaci v adsorbované vrstvě. Celková reakce zahrnuje přenos dvou elektronů na jednu molekulu kyseliny mravenčí. Ve srovnání s vysoce toxickým oxidem uhelnatým se kyselina mravenčí jeví jako dobrý standard pro testování a kalibraci DEMS. Obr. 4 a 5 ukazují výsledek typického experimentu, který zahrnuje 5-ti minutovou adsorpční periodou při potenciálu 0,35 V. Potenciálová oblast oxidace adsorbované vrstvy je vyznačena čárkovaným kruhem. Integrací faradaického proudu v čase po korekci na proud čistého základního elektrolytu jsme získali hodnotu přeneseného náboje spotřebovaného v průběhu oxidace. Bereme-li v úvahu spotřebu dvou elektronů jedné adsorbované molekuly kyseliny mravenčí, získáme povrchovou koncentraci Γ kyseliny mravenčí $2,94 \cdot 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$. Tato hodnota může být porovnána s hodnotami povrchové koncentrace benzenu od $\Gamma =$

$0,25 \cdot 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$ do $0,34 \cdot 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$, jak uvádějí Damas-kin³² a Baltruschat²⁶. Protože poslední hodnota odpovídá molu molekuly adsorbované v ploché – η_6 orientaci na platinovém povrchu (111), předpokládá se, že zde obsazuje 10 adsorpčních center. Naše hodnota povrchové Γ koncentrace kyseliny mravenčí je přibližně 10× vyšší, což odpovídá obsazení jednoho adsorpčního centra jednou CO částí molekuly. Toto porovnání není úplně přesné, protože jsme použili polykrystalickou platinovou elektrodu, avšak dostatečně demonstrovuje reálnou možnost užití adsorpce kyseliny mravenčí pro kalibraci nejen elektrochemické části experimentálního



Obr. 4. Křivky časové závislosti faradaického (a) a iontového (b) proudu pro $m/z = 44$ při elektrochemické oxidaci kyseliny mravenčí (0,01 M); adsorpční cela, 5 min, $v = 22,3 \text{ mV.s}^{-1}$

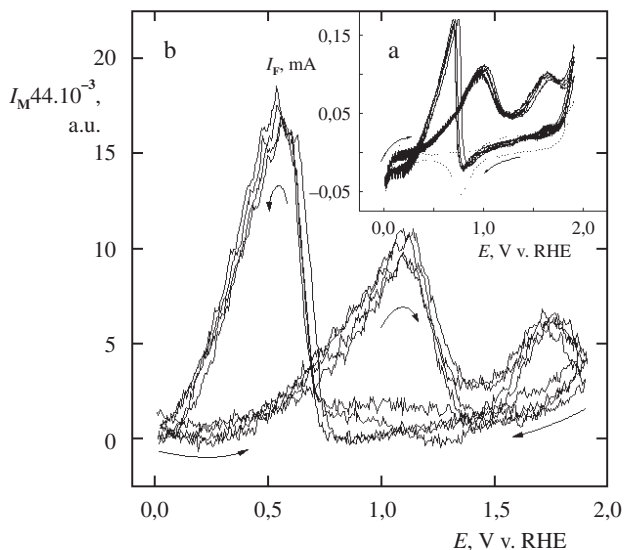


Obr. 5. CV (a) a MSCV (b) ($m/z = 44$) křivky elektrochemické oxidace kyseliny mravenčí (0,01 M); adsorpční cela, 5 min, $v = 22,3 \text{ mV.s}^{-1}$; plná CV křivka odpovídá čistému základnímu elektrolytu

zařízení. Určení povrchové koncentrace kyseliny mravenčí a odhad úplné transformace veškerého naadsorbovaného množství na oxid uhličitý nám dovolují kalibrovat odezvu hmotnostního spektrometru, to jest určit konstantu úměrnosti mezi hmotnostním proudem (v a.u.) a koncentrací CO_2 v proudu produktů, které prostupují přes membránu z elektrochemické cely do iontového zdroje po nebo během elektrochemického procesu.

Oxidace kyseliny mravenčí v objemu

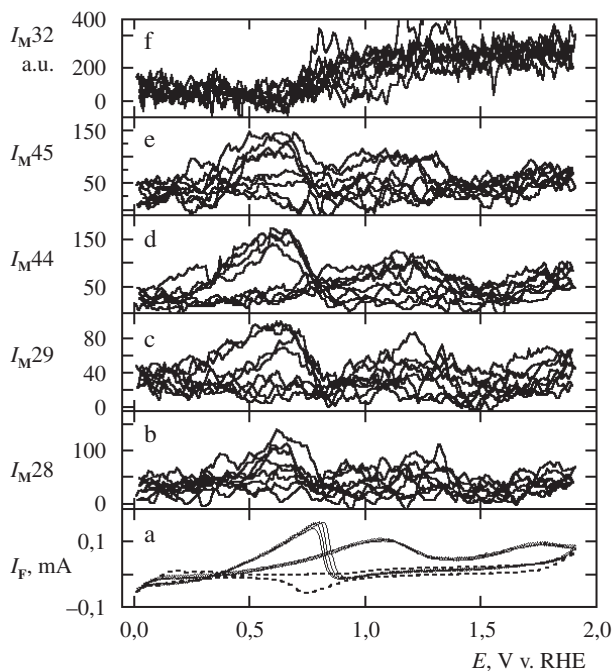
Na rozdíl od experimentu v adsorbované vrstvě, v „objemových“ experimentech, jak plyne z difuzní kontroly elektrochemických procesů, elektrochemické křivky (závislosti I_F na čase a CV křivky) a křivky časových průběhů hmotnostních proudů a příslušných MSCV křivek jsou odlišné, resp. komplikovanější. V anodickém skenu oxidace probíhá ve dvou potenciálových oblastech se dvěma proudovými píky. Jak je obvyklé, první oxidační proud začíná nárůstem kolem potenciálu 0,5 V a prochází maximem kolem 1 V. Tento proces probíhá v přibližně stejné potenciálové oblasti jako v případě oxidace v adsorbované vrstvě, což ukazuje obr. 6a. Druhý oxidační krok začíná na potenciálu kolem 1,3 V s maximem na 1,7 V (obr. 6b). Na rozdíl od oxidace v adsorbované vrstvě, byl v těchto podmínkách během katodické polarizace pozorován pouze malý katodický proud, což je patrné při porovnání CV křivek v přítomnosti a nepřítomnosti kyseliny mravenčí. Nicméně CV křivka při katodické polarizaci vykazuje široký oxidační proudový pík s maximem při 0,5 V. Tento oxidační proud dosahuje nulové hodnoty na hranici vylučování vodíku. MSCV křivka hmotnostního proudu pro m/z 44 (obr. 6b) vyjadřuje uvolňování oxidu uhličitého paralelně s CV křivkou v anodické i katodické větvi, pouze v blízkosti



Obr. 6. CV (a) a MSCV (b) ($m/z = 44$) křivky elektrochemické oxidace kyseliny mravenčí v difuzních podmínkách; CV křivky čistého základního elektrolytu (tečkovaná čára) a elektrolytu s 0,01 M roztokem kyseliny mravenčí v základním elektrolytu (plná čára) byly měřeny v průtokové celi (viz obr. 2, nádoba II) za konstantního průtoku $2 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ a rychlosti polarizace $v = 21,2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

vylučování vodíku je uvolňování CO_2 prodlouženo k méně pozitivnímu potenciálu. Předpokládáme, že první anodický oxidační krok je připisován oxidaci první části molekul kyseliny mravenčí, která se rychle naadsorbuje na povrch platínové elektrody. Tento proces je kontrolován difuzí. Po dosažení dostatečně pozitivního potenciálu dojde k oxidaci kyseliny mravenčí v objemu v druhém oxidačním procesu. Podobné chování je popsáno v práci Bittinsově-Cattaneově³³ pro elektrooxidaci ethanolu za podobných podmínek. Vedle signálu na hmotě 44 byly sledovány i další signály závislé na potenciálu. Na obr. 7b–f jsou zobrazeny výsledky naměřené v měřicím módu „full scan“ v porovnání s referentní CV křivkou (obr. 7a).

Avšak vzhledem k nízké citlivosti hmotnostního spektrometru v tomto měřicím módu jsou střední hodnoty iontových proudů mnohem menší a více zatíženy šumem. Jsou zde však také zřetelně patrné signály závislé na potenciálu pro m/z 28, 29 a 45 (vedle signálu na hmotě 44). Signál m/z 46 (molekulární pík kyseliny mravenčí) nebyl pozorován v souladu s předpokladem, že polární molekuly neprocházejí přes použitou membránu. Všechny zmiňované iontové proudy jsou souběžné s CV křivkou v prvním elektrooxidačním kroku v anodické větvi a s širokým oxidačním píkem v katodické větvi. Vedle těchto signálů jsme pozorovali potenciálově závislý signál na hmotě m/z 32, který měl odlišný tvar (viz obr. 7f). Není zřejmé, jestli je tento signál artefaktem, nebo má-li vztah k vývoji kyslíku vedle hlavních produktů elektrooxidace (oxid uhličitý a další produkty vzniklé ve stavu adsorpce).



Obr. 7. CV (a) a MSCV křivky na potenciálu závislých iontových proudů pro fragmenty $m/z = 28$ (b), 29 (c), 44 (d), 45 (e) a 32 (f) při elektrochemické oxidaci kyseliny mravenčí v difuzních podmínkách; CV křivky čistého základního elektrolytu (tečkovaná čára) a elektrolytu s obsahem 0,01 M kyseliny mravenčí (plná čára) byly měřeny v průtokové celi (viz obr. 2, nádoba II) za konstantního průtoku $2 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ a rychlosti polarizace $v = 20,0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Oxidace *N,N*-dimethylformamidu (DMF) v objemu

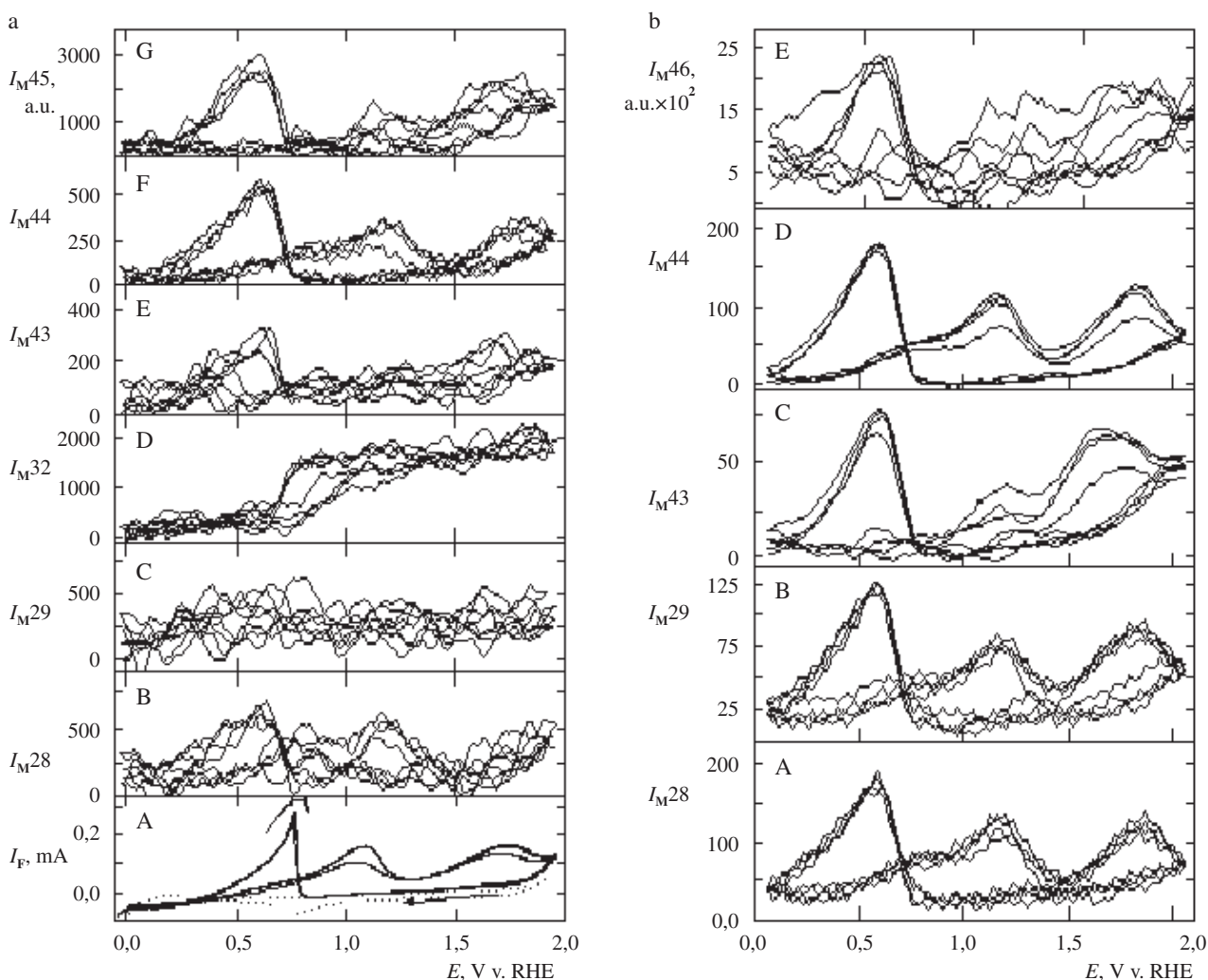
Podobně jako u kyseliny mravenčí, Wasmus a Vielstich³⁴ studovali DEMS experiment s DMF v objemu. Při zkoumání tohoto systému jsme byli motivováni snahou měřit paralelně potenciálovou závislost iontových proudů k získání komplexnějšího obrazu elektrooxidačního procesu DMF jako jednoho z nejčastěji používaných polárních rozpouštědel v elektrochemii nevodného prostředí.

Výsledek elektrochemické oxidace DMF v objemu je velice podobný elektrooxidaci kyseliny mravenčí za podobných podmínek. V měřicím módu „full scan“ jsme pozorovali potenciálovou závislost iontových proudů m/z 28, 29, 32, 43, 44, 45 (obr. 8a). Signály pro hmoty m/z 28, 29, 43, 44 a 46 měřené v SIM módu jsou prezentovány na obr. 8b. Rovněž i v tomto případě jsme pozorovali potenciálovou závislost iontového proudu pro m/z 32 jako v případě oxidace kyseliny mravenčí

v objemu (obr. 8a-D). Další iontové proudy jsou souběžné s tvarem CV křivky a s tvarem MSCV křivky hlavní, nejintenzivnější, pro m/z 44.

Na základě porovnání naměřených relativních intenzit jednotlivých iontových proudů s hmotnostními spektry předpokládaných produktů³⁵ je možné formulovat následující závěry pro elektrooxidaci DMF na platinové elektrodě v kyselém prostředí:

- ion 28 (oxid uhelnatý anebo dusík) pravděpodobně náleží oxidu uhelnatému, protože poměr mezi iontovými proudy I_{M44} a I_{M28} je přibližně stejný jako pro kyselinu mravenčí,
- ion 44 (mimo CO_2 může být překrytý molekulárním píkem N_2O a částečně HCONH z fragmentace DMF) pravděpodobně náleží oxidu uhličitému, protože jsme při experimentu nepozorovali iontový proud na hmotě 30 (NO),
- ion 46 (obr. 8a-E) nenáleží kyselině mravenčí, která neprochází přes membránu, ale mohl by náležet NO_2 . Protože je však signál velmi nízký, odpovídající iontový proud



Obr. 8. CV (a-A) and MSCV křivky na potenciálu závislých iontových proudů měřených v módu „full scan“ (a-B, C, D, E, F, G) a v „SIM“ módu (b-A, B, C, D, E) elektrochemické oxidace DMF v objemu; CV křivky základního elektrolytu (tečkovaná čára) a elektrolytu obsahujícího DMF ($c = 0,01$ M, plná čára), měřeno v cele II, $v = 21,2$ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

- $m/z = 30$ (fragment NO_2) by byl pod detekčním limitem spektrometru,
- nepozorovali jsme signál na hmotě 73 (molekulární pík DMF) z toho důvodu, že se jedná o polární látku, která neprochází použitou membránou, odtud tedy můžeme vyloučit podíl iontových proudů hmot z fragmentace DMF (44, 42, 30, 28),
 - signály závislé na potenciálu pro m/z 45, 43 a 29 můžeme vysvětlit jako molekulární píky a fragmentační píky HNCO a HCO formamidu jako produktu elektrochemicky mediované fragmentace N-CH_3 vazeb s následnou hydrogenací na platinovém povrchu. Doprovázející signály m/z 44 a 29 jsou skryty v celkových signálech těchto hmot,
 - stanovisko k signálu m/z 32 závislému na potenciálu (obr. 8a-D) již bylo uvedeno ve spojitosti s oxidací kyseliny mravenčí v objemu.

Závěr

Pomocí metody diferenciální elektrochemické hmotnostní spektrometrie (DEMS) jsme sledovali elektrooxidaci kyseliny mravenčí jak v adsorbované vrstvě, tak i v objemu roztoku a elektrooxidaci *N,N*-dimethylformamidu. Z pozorovaných křivek časových závislostí iontových proudů pro zvolené ionty a elektrochemického proudu byly zkonstruovány MSCV křivky charakterizující potenciálově závislé procesy. V obou případech je dominantním procesem oxidace analytu vedoucí k uvolnění oxidu uhličitého. V případě oxidace v objemu je elektrooxidační proces komplexnější a zahrnuje elektrooxidaci produktů vytvořených během anodické polarizace při katodické polarizaci s produkcí těkavých produktů. V případě DMF, na rozdíl od kyseliny mravenčí, byl pozorován nový potenciálově závislý iontový proud, který může být vysvětlen štěpením vazby C–N a následnou desorpcí formamidu. V obou případech elektrooxidace v objemu roztoku jsme pozorovali potenciálovou závislost iontového proudu na hmotě $m/z = 32$, která má odlišný tvar od jiných signálů. Původ tohoto signálu není stále zcela objasněn a bude předmětem dalšího studia.

Tato práce byla podporována Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy v rámci programu Kontakt (ME 360 a TSR-004-99) a FRVŠ České republiky (FRVŠ 573/2001).

Autoři dále děkují prof. dr. Helmutu Baltruschatovi z univerzity v Bonnu za poskytnutí folie A a nezištnou pomoc při stavbě aparatury, firmě Schleicher & Schuel za poskytnutí folií B, C a D, firmě Tridelta Siper GmbH Dortmund za poskytnutí frity, Ing. Janu Dupákovi, CSc. z ÚPT AV ČR Brno, za svaření spojů elektronovým paprskem, panu Františkovi Macourkovi za technickou asistenci při měření s hmotnostním spektrometrem a panu Ludkovi Kučerovi za obrábění titanových komponent.

LITERATURA

1. Galus Z.: *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, 2. vyd. Ellis Horwood and PWN, New York 1994.
2. Dračka O.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 51, 288 (1986).
3. Dračka O.: *J. Electroanal. Chem.* 402, 19 (1996).
4. Trnková L., Dračka O.: *J. Electroanal. Chem.* 413, 123 (1996).
5. Kemula W.: *Roczniki Chem.* 26, 281 (1952).
6. Muller R. H. (ed.): *Optical Techniques in Electrochemistry, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, sv. 9. Wiley, New York 1973.
7. Conway B. E.: *Special Techniques in the Study of Electrode Processes and Electrochemical Adsorption in Techniques of Electrochemistry* (Yeager E. B., Salkind A. J., ed.), sv. 1. Wiley, New York 1972.
8. Kuwana T., Winograd N., v knize: *Electroanalytical Chemistry* (Bard A. J., ed.), sv. 7. Dekker, New York 1974.
9. Bard A. J., Faulkner L. R.: *Electrochemical Methods*. Wiley, New York 1980.
10. Heineman W. R., Hawkridge F. M., Blount H. N., v knize: *Electroanalytical Chemistry* (Bard A. J., ed.), sv. 13. Dekker, New York 1983.
11. Fischer O., Fischerova E., v knize: *Experimental Techniques in Biochemistry* (Brabec V., Walz D., Milazzo G., ed.), sv. 3. Brukhauser Verlag, Basel 1996.
12. Ketola R. A., Virkki V. T., Ojala M., Komppa V., Kotiaho T.: *Talanta* 44, 373, (1997).
13. Bruckenstein S., Gadde R. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 93, 793 (1971).
14. Brockman T., Anderson L. B.: *Anal. Chem.* 56, 207 (1984).
15. Kryesa G., Breidenbach G.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 301, 402 (1980).
16. Wolter O., Giordano C., Heitbaum J., Vielstich W.: *Proc. Symp. Electrocatalysis*, str. 235, The Electrochemical Society, Pennington 1982.
17. Wolter O., Heitbaum J.: *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 88, 2 (1984).
18. Iwasita T., Vielstich W., Santos E.: *J. Electroanal. Chem.* 229, 367 (1987).
19. Vielstich W.: *Proc. Symp. Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage* (Strinivasan S., Wagner S., Wroblowa H., ed.), str. 394. The Electrochemical Society, Pennington 1987.
20. Tegtmeier D., Heindrichs A., Heitbaum J.: *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 93, 201 (1989).
21. Wasmus S., Cattaneo E., Vielstich W.: *Electrochim. Acta* 35, 771 (1990).
22. Hambitzer G., Heitbaum J.: *Anal. Chem.* 58, 750 (1983).
23. Wilhelm S., Vielstich W., Buschmann H. W., Iwasita T.: *J. Electroanal. Chem.* 229, 377 (1987).
24. Wilhelm S., Vielstich W., Buschmann H. W.: *DECHEMA Monographie* 112, 113 (1988).
25. Bittins-Cattaneo B., Cattaneo E., Koenigshoven P., Vielstich W., v knize: *Electroanalytical Chemistry, A Series of Advances* (Bard A. J., ed.), sv. 17, str. 181. Dekker, New York 1991.
26. Baltruschat H., v knize: *Interfacial Electrochemistry, Theory, Experiment, and Applications* (Wieckowski A., ed.), str. 577. Dekker, New York 2000.
27. Eggert G., Heitbaum J.: *Electrochim. Acta* 31, 1443 (1986).
28. *Handbook of Chemistry and Physics*, 55. vyd. CRC Press, Boca Raton 1975.

29. Farbwerke Hoechst: Druckschrift „Hochstaflon TF“, Frankfurt 1972.
30. Brož P., Drbálková E., Janderka P., Sitko P., Vřešťál J.: Chem. Listy 94, 123 (2000).
31. Neckel A., v knize: *Thermochemistry of Alloys* (Brodowski H., Schaller H.-J., ed.), str. 221. Kluwer Acad. Press, New York 1989.
32. Damaskin B. B., Petrij O. A., Batrakov B. V.: *Adsorpcija organičeskich soedinenij na elektrodach*. Nauka, Moskva 1968.
33. Bittins-Cattaneo B., Wilhelm S., Cattaneo E., Bushmann H. W., Vielstich W.: Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 92, 1210 (1988).
34. Wasmus S., Vielstich W.: Electrochim. Acta 38, 185 (1993).
35. <http://webbook.nist.gov/>

P. Janderka, E. Drbálková, and J. Vřešťál (*Department of Theoretical and Physical Chemistry, Faculty of Science,*

Masaryk University, Brno): **The Utilization of the Membrane Input of Mass Spectrometer in Electrochemistry**

The principles of the on-line electrochemical cell – mass spectrometer connection and an overview of some theoretical and practical aspects of differential electrochemical mass spectrometry (DEMS) are given. DEMS is an experimental technique, which makes it possible to investigate electro-sorption, electro-oxidation and electrohydrogenation of substances like aromatic hydrocarbons and other low-molecular-weight organic compounds and reaction intermediates. We have demonstrated the use of our experimental set-up for detection, identification and observation in time of volatile and semivolatile species during electrochemical polarisation of working electrode. The measurements are presented as currents of ions of selected masses of the expected products as a function of working electrode potential. Simultaneously, the Faradaic current – potential curves were measured.

Zavedená farmaceutická firma v americkém vlastnictví
hledá pro své pracoviště v Praze

organického chemika

do výzkumných a vývojových laboratoří.

Zkušenosti se zvětšováním měřítka laboratorních
syntéz a dobrá znalost angličtiny podmínkou.

Žádosti s profesním životopisem zašlete na:

Interpharma Praha, a.s., Komořanská 955, 143 10 Praha 12
fax: 02/4025144, e-mail: interpharma@interpharma-praha.cz