

STANOVENÍ OLOVA NA STŘÍBRNÝCH KOMPOZITNÍCH ELEKTRODÁCH S VYUŽITÍM EFEKTU „UNDERPOTENTIAL DEPOSITION“

TOMÁŠ NAVRÁTIL^a a MIOSLAV KOPANICA^b

^aÚstav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, ^bUNESCO Trace Element Satellite Center at Charles University in Prague, Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 2030, 128 43 Praha 2
e-mail: Navratil@jh-inst.cas.cz

Došlo dne 20.XI.2001

Klíčová slova: stříbrné kompozitní elektrody, voltametrie, efekt „underpotential deposition“

Úvod

Vzhledem k přísným ekologickým a bezpečnostním předpisům, zaváděným jak ve světě, tak i v České republice, které budou zakazují nebo podstatným způsobem komplikují používání rtuťových elektrod, je velká pozornost věnována vývoji tuhých nertuťových elektrod. Jednou z možných variant jsou kompozitní kovové elektrody, tzn. elektrody vytvořené ze směsi minimálně jednoho izolátoru a jednoho vodiče.

Ke stanovení kovů anodickou rozpouštěcí voltametrií (ASV) v oblasti velmi nízkých koncentrací s použitím kovových elektrod je možné využít jevu, při kterém dochází k vylučování měřeného kovu z povrchu tuhé elektrody při potenciálu pozitivnějším, než je hodnota určená Nernstovou rovnice pro reverzibilní děje. Tento děj je v literatuře nazýván efektem „underpotential deposition“ (UPD). Projevuje se tím, že voltamogram získaný při měření ASV obsahuje pík u negativnějšího potenciálu, jehož poloha odpovídá Nernstovu potenciálu, a který odpovídá anodickému rozpouštění téměř celého množství vyloučeného kovu, a u pozitivnějšího potenciálu pík odpovídající anodickému rozpouštění monovrstvy vyloučeného kovu^{1–4}.

Anglický termín „underpotential deposition“ nemá v češtině zařízený přesný ekvivalent. Jeho název by se snad dal opisem přeložit jako „vylučování při nižší potenciálové hodnotě“ nebo „nízkopotenciálové vylučování“ nebo „podpotenciálové vylučování“. Zatímco anglický termín „UPD“ effect nerozlišuje mezi katodickým a anodickým směrem, v českém ekvivalentu by bylo třeba pro anodický směr nahradit výraz „vylučování“ nejspíše slovem „rozpouštění“.

Experimentální část

Přístroje

Pro voltametrická měření byl užit počítačem řízený Eco-Tribo Polarograf PC ETP s příslušenstvím (Polaro-Sensors, Praha)^{5,6} se softwarem Polar Pro v. 4.0 pro Windows 95/98/Me. Jako referenční byla užita 1 M argentochloridová elektroda oddělená od roztoku solným můstkem a jako pomocná platinová elektroda (obě Elektrochemické detektory, Turnov).

Záznamy byly prováděny metodou cyklické, d. c. nebo diferenční pulsní voltametrie (DPV). Měření probíhalo při pokojové teplotě 293 ± 2 K. Pokud byl odstraňován vzdušný kyslík, byly analyzované roztoky vybublaný dusíkem o čistotě 99,999 % (Linde Technoplyn, Praha).

Chemikálie

Stříbrný prášek pro konstrukci elektrod (čistota 99,9 %, J. Matthey, Inc., U.S.A.) měl zrnitost 5–10 μm . Jako pojivo byl používán ceresin nebo Dentakryl® či Superakryl plus® (Spofa, Praha). Grafitový prášek (Merck, Praha) měl zrnitost pod 50 μm . Standardní roztoky byly připraveny ředěním standardních roztoků o koncentraci 1 g. l^{-1} a čistotě p.a. (Analytika, spol. s.r.o., Praha) redestilovanou vodou. Také všechny ostatní použité chemikálie (kyseliny, základní elektrolyty) byly čistoty p.a. a k jejich případnému ředění byla užita redestilovaná voda.

Konstrukce elektrod

Bylo testováno několik druhů elektrod (pracovní označení A, B a C), které se lišily jak složením, tak geometrickým uspořádáním.

Jako pouzdro pro elektrody byl používán váleček zplexiskla o délce 90 mm a vnějším průměru 12 mm; průměr aktivní plochy činil 1 nebo 2,5 mm. Elektrický kontakt byl vytvořen měděným drátkem, jenž byl vsunut do vrstvy práškového grafitu nasýpaného na horní stranu kompozitního materiálu.

Typ A sestával z 25 % stříbrného prášku a zbytek byl tvořen ceresinem. Do zahřátého, tekutého ceresinu se vmíchávalo práškové stříbro. Směs byla za horka homogenizována a posléze byl polotuhý kompozit vpraven do vyhřátého (60 °C) elektrodového pouzdra. Taktéž připravená disková elektroda byla ponechána volně na vzduchu, dokud nedošlo ke ztuhnutí kompozitního materiálu³.

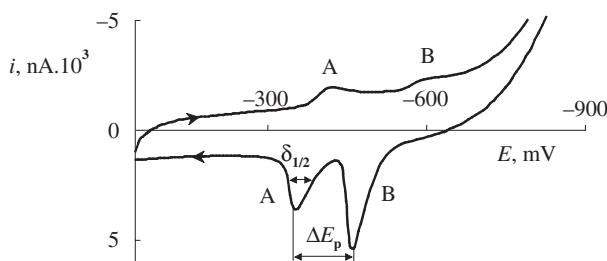
Kompozitní elektroda typu B byla vyrobena smícháním 75 hm.% methakrylátové pryskyřice (stomatologický materiál Dentakryl®) s 25 hm.% stříbrného prášku. Směs byla homogenizována v misce, čímž došlo k vytvoření plastické kompozitní hmoty. Ta byla ponechána 5 minut na vzduchu a poté byla vtláčena do elektrodového těla. Vše bylo ponecháno 6 hodin v klidu, aby mohl proběhnout polymerizační proces³.

Kompozitní elektroda typu C byla obdobou typu B, ale stříbrného prášku bylo pouze 20 %, směs však byla navíc obohacena o 20 % grafitového prášku³.

Elektrodový povrch u elektrody typu A byl relativně měkký, a proto k jeho leštění stačil bílý papír. Ostatní typy B a C byly po přípravě broušeny na smirkovém papíře o různé zrnitosti a nakonec na alumině o zrnitosti 0,3 μm .

Theoretický popis efektu „underpotential deposition“

V katodickém směru voltametrického měření na kovové (či grafitové) elektrodě při potenciálu o něco pozitivnějším, než odpovídá potenciálu vypočtenému dle Nernstovy rovnice, se začne povrch elektrody pokrývat monovrstvou redukované formy analytu (např. kovového olova) (obr. 1, pík A). Tento



Obr. 1. Cyklický voltamogram olovnatých iontů ($c_{\text{Pb}^{2+}} = 50 \text{ mg.l}^{-1}$) v 0,1 M-KCl na stříbrné kompozitní elektrodě: A – monovrstevné píky, B – objemové „bulk“ píky, $\delta_{1/2}$ – pološířka a ΔE_p – relativní potenciálový posun

jev, nazývaný efektem UPD, je založen na silné interakci mezi atomy vylučovaného kovu a substrátu, tj. materiálem elektrody. Po kompletním monovrstevném pokrytí (bez přítomnosti specificky adsorbovaných iontů cca $\theta \approx 0,2$, kde θ je poměr skutečně obsazených a obsaditelných míst na povrchu elektrody¹) se začne vytvářet další vrstva. Její tvorbě odpovídá negativnější, tzv. objemový nebo-li „bulk“ pík (obr. 1, pík B). Rozdíl mezi tvorbou monovrstvy na povrchu elektrody a objemových vrstev je v tom, že při tvorbě monovrstvy jsou vylučované ionty v přímém kontaktu s materiálem elektrody. U objemového píku již není prakticky žádný kontakt mezi materiálem elektrody a nově usazovanými atomy (ty se zachycují na již vytvořenou monovrstvu ze stejných atomů).

V anodickém směru je postup přesně opačný. Při nernstovském potenciálu dochází nejprve k rozpuštění „bulk“ nebo trojrozměrné vrstvy (obr. 1, pík B), a teprve při pozitivnějším potenciálu se rozpustí jako poslední monovrstva (obr. 1, pík A).

Monovrstevný pík se nepopisuje svou absolutní pozicí na potenciálové ose, nýbrž relativní pozicí vůči objemovému píku ($\Delta E_p = E_r - \text{ML}E_r(\theta)$, kde E_r značí polohu objemového píku a $\text{ML}E_r(\theta)$ potenciál monovrstevného píku) a jeho pološířkou ($\delta_{1/2}$), tj. šířkou píku v polovině jeho výšky^{1,4}.

Polohu monovrstevného píku $\text{ML}E_r(\theta)$ je možno vyjádřit modifikací klasické Nernstovy rovnice:

$$E_r = E_0 + RT/zF \ln (a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}) \quad (1)$$

kde $a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}$ jsou aktivity oxidované/redukované látky a E_r představuje Nernstův potenciál. Předpokládejme, že pro aktivitu látky v monovrstvě a_{ML} platí: $a_{\text{ML}} = f_{\text{Me}} \theta$ pro $0 \leq \theta < 1$ a $a_{\text{ML}} = f_{\text{Me}} = 1$ pro $\theta > 1$, kde θ je povrchové pokrytí a f_{Me} aktivitní koeficient iontu kovu v objemové vrstvě. Po dosazení do rovnice (1) obdržíme vztah (2), pomocí nějž lze vypočítat polohu monovrstevného píku.

$$\text{ML}E_r(\theta) = E_0 + RT/zF \ln \frac{c_{\text{Me}^{2+}} f_{\text{Me}^{2+}}}{\theta f_{\text{Me}}} > E_r \quad (2)$$

kde $f_{\text{Me}^{2+}}$ značí aktivitní koeficient iontů kovu v roztoku, f_{Me} je aktivitní koeficient iontu kovu v objemové vrstvě a $c_{\text{Me}^{2+}}$ je koncentrace iontu kovu v roztoku.

Další variantou popisu efektu UPD je termodynamický popis s využitím elektrochemických potenciálů. Pokud předpokládáme, že děje odehrávající se na elektrodě v objemové

vrstvě jsou popsány rovnicí (3) a děje v monovrstvě rovnicí (4),



a



a vyjádříme-li tyto děje pomocí elektrochemických potenciálů $\tilde{\mu}$ ($\tilde{\mu} = \mu + ze\varphi$, kde μ je chemický potenciál, z počet vyměňovaných elektronů a φ potenciál)



lze spojením výše uvedených rovnic obdržet rovnici

$$ze_{\text{ML}}E_r(\theta) - E_r = \mu_{\text{ML}}^\theta - \mu_{\text{metal}} \quad (7)$$

kde μ_{ML} značí chemický potenciál monovrstvy při daném pokrytí a μ_{metal} chemický potenciál bulku (trojrozměrné čili objemové vrstvy) kovu. Předností tohoto výrazu je fakt, že na obou stranách jsou přímo měřitelné veličiny, tj. energetický rozdíl mezi kovem v monovrstvě a v objemové vrstvě. Vztah neobsahuje žádnou závislost, jak na koncentraci adsorbovaného iontu či kovu, tak na složení a koncentraci elektrolytu.

Existuje ještě několik variant popisu efektu UPD, avšak jejich význam je čistě formalistický a žádný z nich nezahrnuje všechny vlivné parametry (koncentraci analytu, vlastnosti a koncentraci elektrolytu, specifické interakce iontů apod.).

Efekt UPD nezávisí na materiálu elektrody (polykrystalickém, monokrystalickém mechanicky či elektrochemicky předupraveném povrchu) a lze jej dokonce pozorovat i na uhlíku^{7–10}. Čím jemnější je struktura elektrody, tím je monovrstevný pík ostřejší a lépe vyvinutý. Nejhorší kvality záznamu je dosahováno na mechanicky leštěných elektrodách; na elektrochemicky upraveném povrchu je pík ostřejší a lépe vyvinutý. Nejlépe vyvinutý a nejsymetrický pík je pak pozorován na monokrystalické, elektrochemicky čištěné elektrode¹.

Relativní potenciálový posun ΔE_p je nezávislý jak na koncentraci vylučovaného iontu, tak na koncentraci základního elektrolytu (pokud nejsou v roztoku specificky aktivní anionty, např. halogenidy). Toto by samozřejmě neplatilo, kdyby se jednalo o absolutní polohu na potenciálové ose, avšak vzhledem k tomu, že jak monovrstevný, tak objemový pík jsou založeny na stejném ději, dochází k výměně stejného počtu elektronů a liší se pouze materiálem, na kterém probíhá vylučování (monovrstva olova na stříbrné elektrodě, resp. objemová vrstva olova na monovrstvě olova), je posuv obou píků na potenciálové ose stejný.

V případě, že v roztoku se nacházejí halogenidové (např. chloridové) ionty, začne se vytvářet monovrstva, která odpovídá obvyklému monovrstevnému pokrytí $\theta \approx 0,2$. Halogenidové ionty pak působí na „zhušťování“ této vrstvy, splývání naadsorbovaných ostrůvků na povrchu apod., takže je dosahováno pokrytí až $\theta \approx 0,5$. Pokud je tento proces komplikovanější (stupňovitý), projeví se to na voltametrickém záznamu jako

buď více „monovrstevných“ píků nebo na kalibrační křivce porušením její monotónnosti či tvaru.

Pro popis závislosti výšky či plochy píku na koncentraci, popř. době akumulace lze použít buď Langmuirovu nebo Frumkinovu isotermu, odkud může být získán nejen adsorpční, ale i interakční koeficient.

Výsledky a diskuse

Vliv složení a tvaru elektrod

Nevýhodou elektrod typu A byla nutnost jejich přípravy za zvýšené teploty. Jejich konzistence byla relativně měkká, a proto se i povrch poměrně rychle obrůšoval. Ačkoliv samotná přítomnost grafitu v materiálu kompozitní elektrody typu C neovlivňuje odezvu kompozitní stříbrné elektrody, zvýšená vodivost elektrody zlepšuje kvalitu zaznamenávaných křivek (oproti elektrodám typu B).

Testovány byly elektrody o průměru disku 1,0 mm a 2,5 mm. Ačkoli poměr ploch při těchto dvou rozměrech je přibližně 1:6, narůstá voltametrický signál odpovídající tvorbě monovrstvy téměř 10x, naproti tomu reproducibilnost záznamů se mírně zhoršuje.

Při dvojnásobném zvýšení obsahu stříbra v elektrodách typu C (z 20 na 40 hm.%) na úkor obsahu methakrylátové pryskyřice zůstává výška monovrstevného píku prakticky nezměněna, zatímco objemový pík se zvyšuje přibližně dvojnásobně (což odpovídá nárůstu počtu atomů stříbra v substrátu), a překrývá tedy monovrstevný pík.

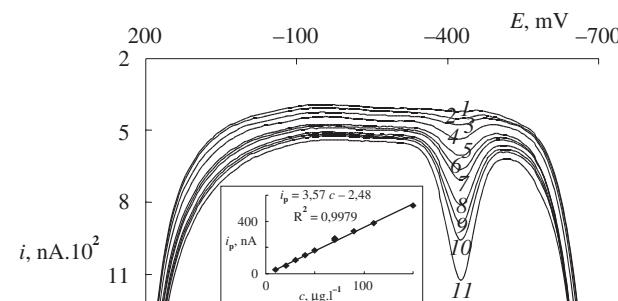
Z těchto důvodů byla veškerá další měření prováděna na elektrodách typu C o obsahu stříbra 20 hm.% a průměru aktivní plochy 2,5 mm.

Olovová kompozitní stříbrný elektrody

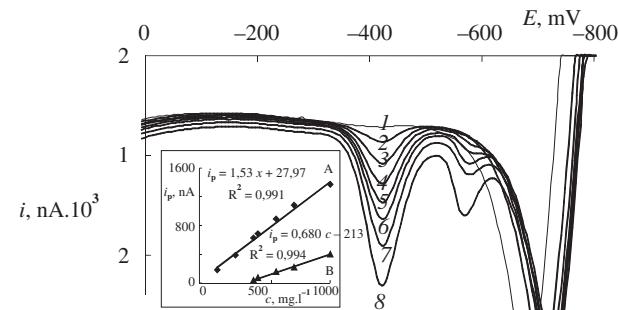
Jako příklad významného analytu, který je voltametricky stanovován v mnohých laboratořích, byly zvoleny olovnaté ionty. Pokud nebude uvedeno jinak, byla k měřením užívána elektroda typu C o průměru aktivní plochy 2,5 mm.

Nejprve bylo studováno stanovení nízkých koncentrací olova (5 až 150 $\mu\text{g.l}^{-1}$ při době depozice 200 s) v prostředí kyseliny chloristé metodou diferenční pulsní anodické rozpuštěcí voltametrii (DPASV). Toto stanovení je založeno na měření anodického píku u potenciálu přibližně -420 mV proti 1 M-Ag/AgCl elektrodě, který přísluší rozpouštění monovrstvy vyloučeného olova (obr. 2). Až do vytvoření úplného monovrstevného pokrytí elektrody narůstá výška tohoto anodického píku lineárně v závislosti na koncentraci olova, resp. době akumulace a má v uvedeném koncentračním rozmezí směrnici o hodnotě 3,57 $\text{nA.l}\cdot\mu\text{g}^{-1}$. Při nárůstu doby akumulace nebo zvyšování koncentrace olovnatých iontů se kromě anodického píku u potenciálu -420 mV objevuje i pík u potenciálu -570 mV. Tento negativnější pík odpovídá rozpouštění „objemové“ vrstvy, avšak jeho nárůst není lineární a nevhodí se pro analytické účely. Teprve při ještě vyšších koncentracích olova (150 až 1000 $\mu\text{g.l}^{-1}$, doba depozice 60 s) je závislost výšek obou píků na koncentracích olova opět lineární, ale směrnice příslušných koncentračních závislostí mají výrazně nižší hodnotu (pro monovrstevný pík u potenciálu

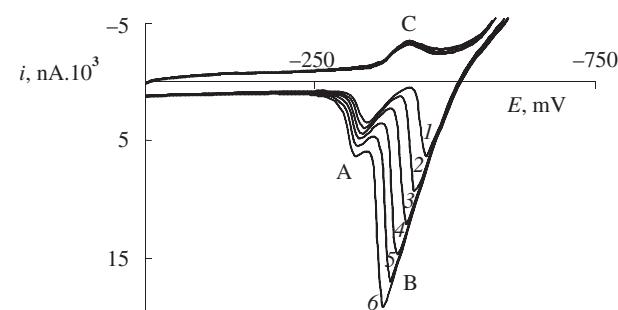
-420 mV je hodnota směrnice 1,53 $\text{nA.l}\cdot\mu\text{g}^{-1}$, pro objemový pík u potenciálu -570 mV pak 0,68 $\text{nA.l}\cdot\mu\text{g}^{-1}$) (obr. 3). Pokud ještě prodloužíme dobu akumulace nebo zvýšíme koncentraci olovnatých iontů v roztoku, zůstává výška monovrstevného (pozitivnějšího) píku prakticky konstantní, avšak lineárně roste pík „objemový“, u něhož roste i jeho pološířka, takže při velmi vysokých koncentracích (desítek až stovek mg.l^{-1}) tento prakticky zcela překrývá pík monovrstevný (obr. 4).



Obr. 2. DP voltamogram olovnatých iontů na stříbrné kompozitní elektrodě: 0,1 M-HClO₄, rychlosť polarizacie 20 mV.s⁻¹, $t_{acc} = 200$ s, koncentracie Pb²⁺ v $\mu\text{g.l}^{-1}$: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40, 5 – 50, 6 – 40, 7 – 50, 8 – 70, 9 – 90, 10 – 110, 11 – 150



Obr. 3. DP voltamogram olovnatých iontů na stříbrné kompozitní elektrodě: 0,1 M-HClO₄, rychlosť polarizacie 20 mV.s⁻¹, $t_{acc} = 90$ s, A – rozpouštění monovrstvy, B – rozpouštění objemové vrstvy, koncentracie Pb²⁺ v $\mu\text{g.l}^{-1}$: 1 – 0, 2 – 125, 3 – 250, 4 – 375, 5 – 400, 6 – 525, 7 – 650, 8 – 900



Obr. 4. Vliv doby akumulace při $E_{fin} = -750$ mV na efekt UPD za přítomnosti chloridových iontů, cyklický voltamogram na stříbrné kompozitní elektrodě: $c_{\text{Pb}^{2+}} = 50 \text{ mg.l}^{-1}$ v 0,1 M-HClO₄ a 0,05 M-KCl, rychlosť scanu 25 mV.s⁻¹, doba akumulace v s: 1 – 1, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15, 5 – 20, 6 – 25, A – rozpouštění monovrstvy, B – rozpouštění objemové vrstvy, C – tvorba monovrstvy

Tabulka I

Test opakovatelnosti stanovení olovnatých iontů (80 mg.l^{-1}) na kompozitní stříbrné elektrodě. Průměr disku 2,5 mm, základní elektrolyt $0,1 \text{ M-HClO}_4 + 0,1 \text{ M-KCl}$

Veličina	Pokus			
	1	2	3	
Počet čisticích cyklů	0	20	0	
Celkový počet měření	12	11	12	
Čisticí potenciál E_{clean} [mV]	–	–	+250	
Čisticí čas t_{clean} [s]	0	0	13	
Vypuštěné měření č.	–	1, 2	–	1, 2
Výška píku I [nA]				
Aritmet. průměr výběru [nA]	1070	1077	1082	2201
$L_{1,2}$ [nA] _(0,95)	21	12	8	13
Medián [nA]	1080	1083	1084	2193
Směrodat. odchylka [nA]	32	18	11	18
Relat. směrodat. odch. [%]	2,96	1,66	1,01	0,81
Šikmost ^a	–1,79*	–1,40*	–0,02	0,57
Špičatost ^a	5,33*	4,70*	2,04	2,10

^a Body označené hvězdičkou jsou podle Deanova-Dixova i Grubsova testu jako odlehlé na hladině významnosti 0,95

Zajímavé je, že při katodické polarizaci je odezvou kompozitní stříbrné elektrody sigmoidální křivka i při rychlosti polarizace 100 mV.s^{-1} , což je možné vysvětlit tím, že se rozptýlené částice stříbra na povrchu kompozitní elektrody mohou chovat jako soubor mikroelektrod. Podobný efekt byl pozorován i při cyklické polarizaci kompozitní stříbrné elektrody v prostředí $0,1 \text{ M-KCl}$, kde byla pozorována jak katodická vlna, tak anodický objemový i monovrstevný pík (obr. 1).

Pro realizaci praktických analýz je významný poznatek, že měření prováděná za přítomnosti kyslíku se významně neliší od výsledků získaných po jeho odstranění proudem dusíku.

Stanovení olova metodou square wave anodické rozpouštěcí voltametrii s použitím stříbrné elektrody bylo popsáno Brandem a spolupracovníky; toto stanovení lze ovšem aplikovat pouze pro velice nízké koncentrace olova, kde měřený signál představuje anodický pík odpovídající anodickému rozpouštění monovrstvy olova¹¹.

Vliv UPD lze za určitých podmínek eliminovat použitím metody substraktivní anodické rozpouštěcí voltametrii, analytický signál je v tomto případě rozdíl mezi rozpouštěcím proudem získaným při měření roztoku vzorku s určitou dobou elektrolýzy a rozpouštěcím proudem získaným za stejných podmínek, avšak při nulové době elektrolýzy (vylučování). Touto metodou lze dosáhnout meze detekce až $0,02 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ mědi při použití rotující stříbrné elektrody¹².

Reprodukativnost a opakovatelnost měření

Jako každá pevná elektroda, i kompozitní stříbrná elektroda má hůře reprodukovatelný a obnovovatelný povrch ve srovnání se rtuťovou kapkovou elektrodou. Kromě snadného obnovení povrchu jemným přeleštěním na alumině lze aplikovat navíc ještě některé elektrochemické předúpravy, jako vložení čisticích cyklů nebo čisticího potenciálu před vlastní měření. Výsledky jsou shrnutы v tabulce I. Statistické výsled-

ky byly zpracovány z 12, resp. 11 opakování měření. Pokud nejsou vyloučeny (na hladině významnosti 0,95) první dva zaznamenávané výsledky (podle Deanova-Dixova či Grubsova testu¹³⁻¹⁴), nelze použít aritmetický průměr. Naproti tomu velmi dobré výsledky poskytuje medián.

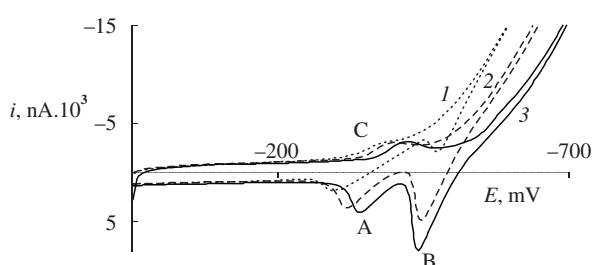
Jako nejlepší z možných elektrochemických předúprav se ukázalo zařazení 20 čisticích cyklů (+250 mV až –800 mV) nebo čisticího potenciálu +250 mV po dobu 13 s před začátkem měření. Relativní směrodatná odchylka výběru klesla oproti výběru bez předúpravy z 1,01 % na 0,84 %, resp. 0,81 % (vždy po vyloučení prvních dvou výsledků). Vzhledem k tomu, že zařazení čisticího potenciálu mírně zhoršilo interval spolehливosti z 8 na 13 nA, lze vydovit závěr, že pokud je k dispozici dostatek výsledků z opakování měření, není nutno zařazovat čisticí cykly ani potenciály.

Vliv a niontu

Efekt underpotential deposition je nejméně ovlivňován specifickou adsorpcií aniontů ClO_4^- a F^- . Její vliv však roste v řadě: $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{I}^-$. Z těchto iontů se v reálných vzorcích nejčastěji a v nejvyšších koncentracích vyskytují chloridy (např. mořská voda), a proto byla právě na ně soustředěna největší pozornost.

V oblasti nízkých hodnot pH je pozorovatelný v katodické větví pouze jeden pík (obr. 5, pík C) a v anodické dva špatně vyvinuté píky (obr. 5, píky A a B). Po přidavku chloridových iontů do roztoku $0,1 \text{ M}$ kyseliny chloristé dochází vlivem specifické adsorpce ke snížení ΔE_p (vrcholy obou píků se přiblíží) a zároveň se oba píky podstatně zvyšují, jsou vyvinutější a lépe měřitelné.

Pokud pH dosáhne neutrálních hodnot (např. v $0,1 \text{ M-KCl}$), dochází k posunu proudu rozkladu základního elektrolytu směrem do negativnějších hodnot, takže jsou na katodické větví pozorovatelné místo jednoho píku dva. Jedná se o píky (případně spíše protažené do tvaru vlny, obr. 1), které korespondují svým anodickým protějškům, tj. pozitivnější (přib-



Obr. 5. Vliv chloridových iontů na efekt UPD: cyklický voltamogram na stříbrné kompozitní elektrodě: $c_{\text{Pb}^{2+}} = 50 \text{ mg.l}^{-1}$, A – rozpouštění monovrstvy, B – rozpouštění objemové vrstvy, C – tvorba monovrstvy, základní elektrolyt: 1 – 0,1 M-HClO₄, 2 – 0,1 M-HClO₄ + 0,005 M-KCl, 3 – 0,1 M-HClO₄ + 0,05 M-KCl

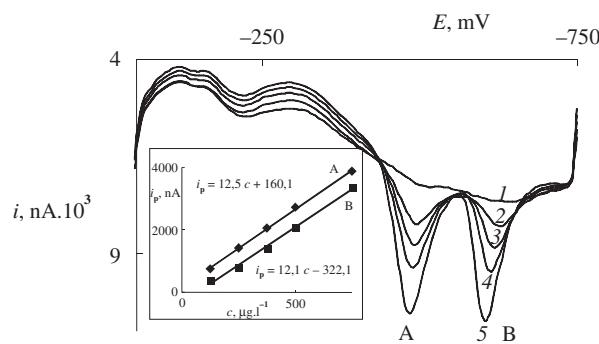
ližně u -400 mV) odpovídá tvorbě monovrstvy (pík A) a negativnější (přibližně u -600 mV) odpovídá tvorbě objemové trojrozměrné vrstvy (pík B). Z toho lze odvodit, že v katodickém směru v kyselém prostředí jediný měřitelný pík odpovídá monovrstevné tvorbě a tvorba trojrozměrného píku je skryta v rozkladu základního elektrolytu.

Podle teoretických předpokladů, výsledků obdržených v kyselém prostředí bez přítomnosti specificky adsorbujících se aniontů a všech dostupných literárních pramenů by měla při jisté koncentraci dosáhnout výška monovrstevného proudu své limitní hodnoty a se zvýšující se koncentrací analytu by již dále neměla růst a zvyšovat by se měl jen pík objemový (např. obr. 4). V rozporu s těmito předpoklady byly získány prakticky totožné směrnice ($12,1$ a $12,5 \text{ nA.l.}\mu\text{g}^{-1}$) u monovrstevného i u objemového píku v neutrálním prostředí $0,25 \text{ M-KCl}$ při sledování závislosti výšky píků na koncentraci olovnatých iontů v oblasti, kde by již mělo být dosaženo úplného monovrstevného pokrytí (obr. 6.). Je vysoko pravděpodobné, že příčinou tohoto jevu je specifická adsorpce chloridových iontů, která způsobuje následné zkompaktnování vytvářené monovrstvy a její zhušťování na vyšší než teoretické monovrstevné pokrytí (podle cit.¹ z cca $\theta \approx 0,2$ až na cca $\theta \approx 0,5$).

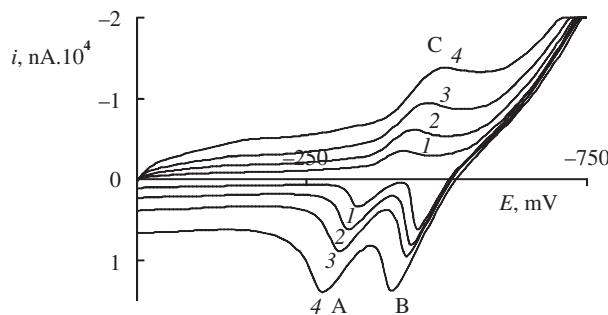
Výška voltametrického píku v katodickém směru v kyselém prostředí $0,1 \text{ M}$ kyseliny chloristé a $0,05 \text{ M-KCl}$ byla podle očekávání přímo úměrná odmocnině z rychlosti polarizace elektrod (obr. 7, pík C) ($i_p = 0,10v^{1/2} + 0,44$; $r = 0,990$; kde i_p je výška píku (nA) a v rychlosti polarizace (mV.s^{-1}) a r výberový koeficient) v rozsahu od 25 do 250 mV.s^{-1} . U objemového píku v anodickém směru byla pozorována velmi podobná závislost (obr. 7, pík B) ($i_p = 0,08v^{1/2} + 1,35$; $r = 0,996$) a obdobně i u píku monovrstevného (obr. 7, pík A) ($i_p = 0,08v^{1/2} - 0,15$; $r = 0,990$). Jak je patrné, směrnice těchto závislostí jsou v anodickém směru téměř identické a velmi málo odlišné od katodického směru. Dá se proto usuzovat, že řídícím dějem ve všech uvedených případech je difuze.

Vliv kationtů

Efekt underpotential deposition olovnatých iontů na stříbrných kompozitních elektrodách není tak výrazně ovlivňován přítomností kationtů jiných kovů, jako je tomu v případě aniontů. Pokud jsou k roztočení olovnatých iontů přidány ionty měďnaté, objeví se kolem 0 V proti 1 M argentochloridové referenční elektrodě v anodickém směru dobře vyvinutý roz-



Obr. 6. DP voltamogram olovnatých iontů na stříbrné kompozitní elektrodě v $0,25 \text{ M-KCl}$, rychlosť polarizace 20 mV.s^{-1} , $t_{\text{acc}} = 90 \text{ s}$, koncentrace Pb^{2+} v $\mu\text{g.l}^{-1}$: 1 – 50, 2 – 100, 3 – 150, 4 – 200, 5 – 300



Obr. 7. Vliv rychlosti polarizace na efekt UPD za přítomnosti chloridových iontů, cyklický voltamogram na stříbrné kompozitní elektrodě: $c_{\text{Pb}^{2+}} = 50 \text{ mg.l}^{-1}$ v $0,1 \text{ M-HClO}_4$ a $0,05 \text{ M-KCl}$, A – rozpouštění monovrstvy, B – rozpouštění objemové vrstvy, C – tvorba monovrstvy, rychlosť polarizace elektrod v mV.s^{-1} : 1 – 25, 2 – 65, 3 – 125, 4 – 250

pouštěcí pík měďnatých iontů, avšak „monovrstevný“ pík není ovlivněn prakticky vůbec, i když objemový pík je podstatně zmenšen a téměř zaniká v proudu rozkladu základního elektrolytu. Následný přídavek kademnatých iontů nemá téměř žádný vliv.

Naopak vzájemné ovlivňování iontů olova a cínu je možno použít pro voltametrické stanovení cínu za přítomnosti vysoké koncentrace olova.

Vliv povrchově aktivních látek

Narozdíl od voltametrie realizované na klasické visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE) přítomnost povrchově aktivních látek (PAL) nepůsobí na kompozitních stříbrných elektrodách rušivě. K roztočení $0,1 \text{ M}$ kyseliny chloristé a $0,05 \text{ M-KCl}$ a $80 \mu\text{g.l}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ byl přidáván triton X-100 až do koncentrace $10^{-3}\%$. V důsledku přídavků nedošlo ani ke zmenšení ani k deformaci monovrstevného píku, naopak byl naznamenán mírný nárůst (max. o cca 10 %) a zvýšení symetrie.

Analytické aplikace na reálných vzorcích

Analýzy reálných vzorků byly prováděny metodou DPV následujícím způsobem: ke vzorku se přidá známé množství

analytu, takže očekávaný výsledek leží nad mezí detekce metody a přitom měřený signál představuje pouze pík odpovídající anodickému rozpuštění monovrstvy.

Ověření možnosti uplatnění efektu UPD v analytické praxi bylo realizováno na dvou reálných vzorcích: 1) vzorek pitné vody odebraný z vodovodního potrubí na pracovišti autorů (Praha) 2) vzorek říční vody, odebraný z řeky Vltavy (u jejího pravého břehu v okolí Klecánka, tj. po průtoku Prahou). Oba vzorky byly analyzovány přímo, bez předúpravy či jakékoli mineralizace a bez odstraňování kyslíku.

Ke vzorku 23,5 ml pitné vody bylo přidáno 0,5 µg olovnatých iontů, 1 ml 1 M-HClO₄ a 0,5 ml 1 M-KCl. Analýza byla prováděna s užitím výše popsané elektrody typu C. Bylo zjištěno, že obsah olova ve vzorku (po odečtení přídavku olovnatých iontů) činí $11,3 \pm 1,5 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ (na hladině významnosti 0,95) a při analýze za použití klasické HMDE byla zjištěna koncentrace olova $12,1 \pm 0,5 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ (na hladině významnosti 0,95). Lze konstatovat, že výsledky se dobře shodují, intervaly spolehlivosti se překrývají a výsledek vyhovuje požadavkům kladeným na pitnou vodu¹⁵.

Obdobným způsobem byl analyzován vzorek říční vody. V případě užití kompozitní elektrody bylo dosaženo výsledku $7,1 \pm 0,8 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ (na hladině významnosti 0,95) a při analýze za použití klasické HMDE $8,0 \pm 0,3 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ (na hladině významnosti 0,95). I v tomto případě se výsledky dobře shodují, intervaly spolehlivosti se překrývají a výsledky vyhovují požadavkům¹⁶. Fakt, že voda z vodovodního kohoutku obsahuje více olova než voda po průtoku Prahou (i když rozdíl je velmi malý a oba výsledky jsou hluboko pod stanovenou horní hranicí^{15–16}), je možno vysvětlit několika faktory – ve vzdálosti několika set metrů od místa odběru se na protějším břehu nachází čistírna odpadních vod a zároveň nelze vyloučit, že jistá část vodovodního potrubí v Praze je tvořena olověnými trubkami.

Závěr

Lze konstatovat, že použití kompozitních stříbrných elektrod skýtá velmi dobrou alternativu k použití rtuťových elektrod. Ačkoli jsou rtuťové elektrody jen velmi obtížně překonatelné v obnovitelnosti a reprodukovatelnosti povrchu a poměrně širokém potenciálovém měřicím rozsahu, citlivost kompozitních stříbrných elektrod při stanovení olovnatých iontů může být dokonce až 6x vyšší než u rtuťových, přičemž lze dosáhnout běžně mezi detekce v jednotkách $\mu\text{g.l}^{-1}$. Kalibrační křivky jsou lineární od jednotek $\mu\text{g.l}^{-1}$ až po stovky mg.l^{-1} . Stanovení olova není ovlivněno přítomností většiny běžných kationtů (kadmium, měď). Významný je pouze vliv halogenidových aniontů, avšak jejich přítomnost se projevuje spíše pozitivně (nárůst výšky písku a zvýšení symetrie). Mezi výhody patří i minimální vliv povrchově aktivních látek na analýzu. Příprava užívaných kompozitních elektrod je relativně snadná a podstatnou předností je i možnost provádět analýzy bez odstraňování kyslíku.

Autoři děkují za finanční podporu grantu GA ČR reg. č. 204/97/K084.

LITERATURA

1. Kolb M., v knize: *Advances in Electrochemistry & Electrochemical Engineering* (Gerischer H., Tobias C. W., ed.). *Physical and Electrochemical Properties of Metal Monolayers on Metallic Substrates*, sv. 11, str. 125. Wiley, New York 1978.
2. Navrátil T., Kopanica M.: Crit. Rev. Anal. Chem., v tisku.
3. Krista J.: *Dizertační práce*. Univerzita Karlova, Praha 2001.
4. Kopanica M., Navrátil T.: *US-CZ Workshop on Electrochemical Sensors, Prague 2001, 19.–22. June 2001*, Book of Abstracts (Barek J., Drašar P., ed.), str. 32. Česká společnost chemická, Praha 2001.
5. Polaro-Sensors, spol. s r. o.: *Metodiky k počítačovému Eco-Tribo Polarografu PC-ETP*. Polaro-Sensors, Praha 2001. <http://www.polarsen.cz>.
6. Polaro-Sensors, spol. s r. o.: *Manuál k počítačovému Eco-Tribo Polarografu PC-ETP*. Polaro-Sensors, Praha 2001. <http://www.polarsen.cz>.
7. Perone S. P.: Anal. Chem. 35, 2091 (1963).
8. Brainina K. Z., Zakharchuk N. F., Synkova D. P., Yudlevich I. G.: J. Electroanal. Chem. 35, 1965 (1972).
9. Morcos I.: J. Electroanal. Chem. 66, 250 (1975).
10. Vassos B. H., Mark H. B., Jr.: J. Electroanal. Chem. 13, 1 (1967).
11. Brand M., Eshkenazi I., Kirowa-Eisner E.: Anal. Chem. 69, 4660 (1997).
12. Bonfil Y., Brand M., Kirowa-Eisner E.: *J. Heyrovský Memorial Symposium on Advances in Polarography and Related Methods, Prague, 30. August–1. September 2000*, Book of Abstracts (Pospíšil L., ed.), str. 25. Česká společnost chemická, Praha 2000.
13. Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat*. Edice Plus, Praha 1994.
14. Eckschlager K.: *Chemometrie*. Karolinum, Praha 1991.
15. 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.
16. Nařízení vlády České republiky č. 82/1999 Sb., kterým se stanoví ukazatele a hodnoty přípustného znečištění vod. Sbírka zákonů 1999, částka 30, str. 2313.

T. Navrátil^a and M. Kopanica^b (^a*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, ^bUNESCO Trace Element Satellite Center, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague*): **Lead Determination on Silver Composite Electrodes Using the Effect of Underpotential Deposition**

The silver composite electrode prepared from silver and graphite powder and methacrylate resin is a suitable sensor for voltammetric measurements. The effect of underpotential deposition on the composite electrode can be utilized for analytical purposes, e.g. for determination of lead. By application of differential pulse anodic stripping voltammetry, lead can be determined in natural water without removing surfactants and dissolved oxygen.