

## POSTAVENÍ POLAROGRAFIE A VOLTAMETRIE NA RTUŤOVÝCH KAPKOVÝCH ELEKTRODÁCH V MODERNÍ ANALYTICKÉ CHEMII

**JIRÍ BAREK** mi technikami. Právě v

*UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Karlova univerzita, Albertov 2030, 128 40 Praha 2, e-mail: Barek@prfdec.natur.cuni.cz*

*Tento článek je věnován 75. výročí objevu polarografie.*

Došlo dne 18.IX. 1997

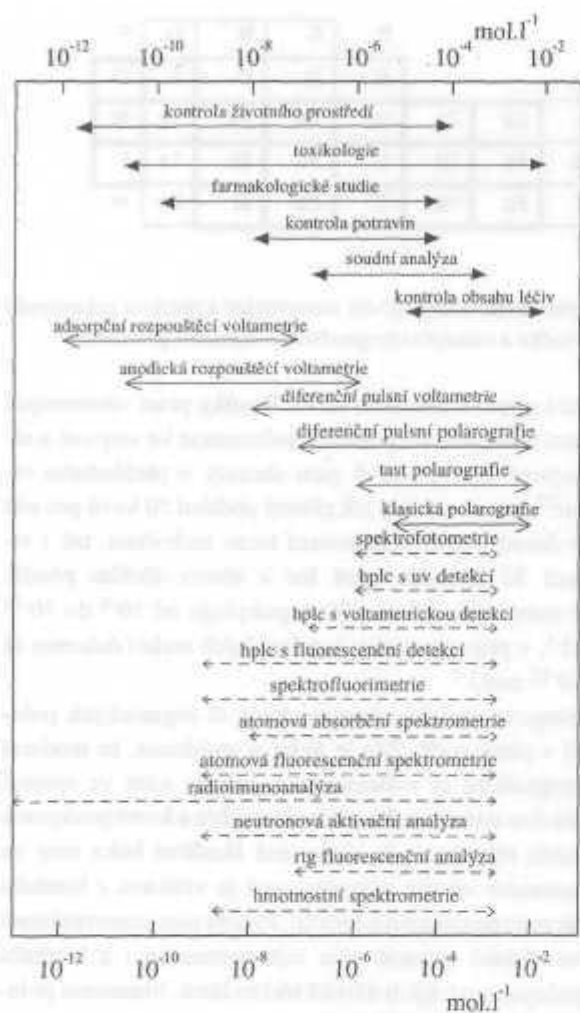
### Obsah

1. Úvod
2. Výhody a nevýhody polarografie
3. Volba vhodné metody
4. Závěr

### 1. Úvod

Když před 75 lety vyšel v našem časopise článek Jaroslava Heyrovského nazvaný *Elektrolýza se rtuťovou kapkovou katodou*<sup>1</sup>, jistě nikdo netušil, že se otevřela nová, mimořádně významná kapitola moderní analytické chemie. Bouřlivý rozvoj polarografie, jenž nastal zejména po sestavení prvního polarografu<sup>2</sup>, který patřil k vůbec prvním analytickým přístrojům s automatickou registrací měřené závislosti, vyvrcholil 26. října 1959, kdy se Švédská akademie věd rozhodla udělit profesorovi Heyrovskému za metodu polarografické analýzy Nobelovu cenu. Tisíce prací vzniklých v tomto období zajistili polarografii trvalé místo v instrumentální analytické chemii. Ve čtyřicátých a padesátých letech patřila polarografie k nejcitlivějším analytickým metodám, široce používaným ke stanovení velkého množství anorganických i organických látek v koncentračním rozmezí  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  mol.l<sup>-1</sup>. V šedesátých letech však význam klasické polarografie jako analytické metody poklesl, neboť její citlivost a selektivita přestaly vyhovovat neustále rostoucím požadavkům praxe, z níž byla postupně vytlačena nově vznikajícími spektrometrickými a chromatografickými

této době však vznikají průkopnické práce Barkera v Anglii<sup>3</sup> a Osteryounga a Parryho<sup>4</sup> v USA, které položili základ tzv. „renesanci polarografické analýzy“ v sedmdesátých a osmdesátých letech<sup>5</sup>. V následujícím období vznikají další tisíce prací věnovaných využití moderních polarografických a voltametrických metod (normální a diferenční pulsní polarografie či voltametrie, anodická rozpouštěcí voltametrie, adsorpční rozpouštěcí voltametrie, atp.) ke stopové analýze anorganických i organických látek. Pulsní techniky, jejichž čtyřicátému výročí byl věnován článek<sup>6</sup>, přitom umožňovaly stanovení až do koncentrací  $10^{+7}$  mol.l<sup>-1</sup>, techniky s předběžným nahromaděním stanovované látky na povrchu pracovní elektrody až do koncentrací  $10^{-10}$  či  $10^{-12}$  mol.l<sup>-1</sup>. Klasická rtuťová kapková elektroda byla v analytických laboratořích postupně nahrazována statickou či visící rtuťovou kapkovou elektrodou a klasická DC polarografie jejími modernějšími variantami, které lépe splňují požadavky na co nejnižší mez stanovitelnosti (viz obr. 1). Zejména anodická rozpouštěcí voltametrie<sup>7</sup> a adsorpční rozpouštěcí voltametrie<sup>8</sup> přinesly podstatné zvýšení citlivosti a byly výrazným impulsem k dalšímu zvýšení vědeckovýzkumné a publikační aktivity. Osmdesátá léta bývají proto označována za dekádu zralosti polarografické analýzy v jejích moderních formách<sup>9</sup>. Celý tento vývoj je dokumentován i řadou přehledných referátů otištěných v našem časopise (viz např. 10-13)<sup>a</sup> věnovaných teoretickým základům i praktickým aplikacím moderních polarografických metod. Podrobný popis těchto metod lze najít v českých<sup>14,17</sup> i anglických<sup>18,21</sup> monografiích. Cílem tohoto článku je spíše krátké zamyšlení nad tím, jakou roli může sehrát polarografie a její moderní varianty v dnešních analytických laboratořích, kde je vystavena obrovská konkurenci širokého spektra moderních spektrometrických a separačních metod. Přestože polarografie je podle definice varianta voltametrie, při níž se používá klasická rtuťová kapková elektroda s obnovovaným povrchem jako pracovní elektroda, budeme v tomto článku věnovat pozornost všem voltametrickým technikám používajícím rtuťovou kapkovou elektrodu, ať už klasickou, statickou nebo visící. Při následujících úvahách vycházíme ze skutečnosti, že v současné době existuje celá řada komerčně dostupných, poměrně levných (od 200 000 Kč) počítačem řízených



Obr. 1. Rozsah použitelnosti různých analytických technik a koncentrační rozmezí sledovaná v různých oblastech chemické analýzy

přístrojů se spolehlivou statickou či visící rtuťovou kapkovou elektrodou. Ze zahraničních výrobců moderní polarografické instrumentace lze jmenovat Amel (Milano, Itálie), Bioanalytical Systems (West Lafayette, USA), Eco Chemie (Utrecht, Holandsko), EG&G PAR (Princeton, USA), Metrohm (Herisau, Švýcarsko) a Radiometer (Kodaň, Dánsko). (Posledně jmenovaná firma se spojila se známým francouzským výrobcem polarografů Tacussel.) Tradici výroby české polarografické instrumentace úspěšně převzala firma Polarosensors, Praha.

## 2. Výhody a nevýhody polarografie

Při volbě optimální analytické metody se vychází jednak z požadovaných analytických parametrů (citlivost, mez

stanovitelnosti, selektivita, správnost a reprodukovatelnost, atp.) a jednak z praktických charakteristik (rychlost, cena, atp.). Podíváme-li se z těchto hledisek na moderní polarografické metody můžeme za jejich hlavní výhody považovat:

A. Možnost stanovení širokého spektra anorganických, organických i organokovových sloučenin v neobyčejně širokém koncentračním rozmezí  $10^{-3}$ – $10^{-12}$  mol.l<sup>-1</sup> pomocí jediného přístroje, přičemž pořizovací i provozní náklady jsou podstatně nižší nežli u spektrometrických či chromatografických metod se srovnatelnými parametry, jejichž pole působnosti je navíc ve většině případů podstatně užší, jak co se týče koncentračního rozmezí tak i spektra stanovovaných látek.

B. V řadě případů je možné jedinou analýzou stanovit více anorganických či organických sloučenin, pokud se jejich půlvolnové potenciály či potenciály píků dostatečně liší.

C. Lze stanovit nejen celkové množství prvků, ale i jeho speciaci (chemickou či redox), tj. v jaké formě je tento prvek ve zkoumaném vzorku přítomen, což je mimořádně důležité z hlediska jeho biologické dostupnosti či toxických nebo ekotoxických účinků. Jako příklad chemické speciace lze uvést určení labilních a inertních frakcí komplexů Cu, Pb, Cd, Zn, Mn, Cr, Tl, Sb či Bi. Podobně lze snadno získat informaci o redox speciaci, např. o poměru Fe(III)/Fe(II), Cr(VI)/Cr(III), Tl(III)/Tl(I), Sn(IV)/Sn(II), Mn(IV)/Mn(II), Sb(V)/Sb(III), As(V)/As(III), Se(VI)/Se(IV), V(V)/V(IV) nebo U(VI)/U(IV), kterou nám např. atomová absorpční spektrometrie poskytnout nemůže.

D. Z teoretického hlediska je významné, že u polarografických a voltametrických metod je to přímo molekula analytu, která přijímá či odevzdává elektron a je tudíž bezprostředním zdrojem elektrického proudu jakožto měřeného signálu. (U spektrometrických metod se zpravidla jedná o zprostředkovaný proces, při němž dochází k perturbaci molekuly analytu, která má za následek emisi či absorpci záření, které je teprve sekundárně vhodným systémem převáděno na měřený elektrický signál.)

E. Moderní polarografická či voltametrická instrumentace značně zvyšuje rychlost stanovení a nabízí možnost jeho automatizace. Dnes běžně dostupné visící rtuťové kapkové elektrody výrazně snižují spotřebu rtuti a omezují nutnost manipulace s větším množstvím tohoto toxického kovu.

F. V neposlední řadě je nutno připomenout, že polarografie či voltametrie představují v řadě případů nezávislou alternativu pro stanovení extrémně nízkých koncentrací řady anorganických i organických analytů, která často může úspěšně doplnit informace získané moderními spektrometrickými či separačními metodami. Tato skutečnost nabývá na významu v souvislosti se stále častějšími legis-

Li	Be											B	C	N	O	F
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu									

Obr. 2. Prvky stanovitelné různými polarografickými a voltametrickými technikami (prvky stanovitelné klasickou polarografií jsou uvedeny v rámečku, anodickou rozpouštěcí voltametrií v dvojitém rámečku a adsorpční rozpouštěcí voltametrií podtržené)

lativními požadavky na analýzu vzorků dvěma nezávislými technikami.

Mezi hlavní nevýhody patří z analytického hlediska následující skutečnosti:

a. Polarografické a voltametrické metody pochopitelně nedosahují a nikdy nebudou dosahovat selektivity moderních separačních metod. Proto nejsou a nikdy nebudou vhodné pro analýzu mnohasložkových směsí. K těmto účelům však lze v řadě případů s úspěchem využít kombinace mimořádné dělicí účinnosti moderních chromatografických technik s extrémně nízkou mezí stanovitelnosti polarografických či voltametrických technik, jakou představuje např. vysokoučinná kapalinová chromatografie s elektrochemickou detekcí. Omezenou selektivitu lze v některých případech částečně kompenzovat i kombinací moderních polarografických či voltametrických technik s předběžnou separací stanovené látky extrakcí, tenkovrstvou chromatografií nebo extrakcí tuhou fází.

b. Polarografické a voltametrické techniky, na rozdíl od řady zejména spektrometrických technik, zpravidla nelze snadno použít bez důkladné znalosti procesů, na nichž je stanovení založeno, což klade zvýšené požadavky na pracovníky analytických laboratoří. Další využívání těchto technik v praxi bude tudíž vyžadovat i dobrou přípravu analytických chemiků, ať už středoškolských či vysokoškolských, v této oblasti.

Vzhledem k výše uvedeným skutečnostem by moderní polarografické a voltametrické metody neměly být chápány jako konkurent dnes převládajících metod separačních a spektrometrických ale spíše jako jejich - zvláště v určitých vymezených oblastech - velmi užitečný doplněk. Mezi tyto vymezené oblasti lze nepochybně zařadit:

/. Stopová analýza vybraných kovů v pitné, povrchové či mořské vodě. Moderní polarografické a voltametrické metody jsou použitelné ke stanovení většiny prvků periodického systému (viz obr. 2). Zvláště pitná a mořská voda představují vhodnou matici, v níž lze snadno stano-

vovat i stopová množství kovů. Desítky prací věnovaných použití adsorpční rozpouštěcí voltametrie ke stopové a ultrastopové analýze kovů jsou shrnuty v přehledném referátu<sup>22</sup>, kde je uveden jak přesný přehled 50 kovů pro něž bylo dosud popsáno stanovení touto technikou, tak i více než 30 ligandů, které lze k těmto účelům použít. Mez stanovitelnosti se přitom pohybuje od  $10^{-8}$  do  $10^{-12}$  mol.l<sup>-1</sup>, v případě využití katalytických reakcí dokonce až do  $10^{-12}$  mol.l<sup>-1</sup>.

//. Stopová analýza anorganických či organických polutantů v pitné vodě. Zde je třeba si uvědomit, že moderní polarografické či voltametrické metody nám ve spojení s metodou standardního přídatku rychle a levně poskytnou zejména informaci, že sledovaná škodlivá látka není ve zkoumaném vzorku přítomna, což je většinou z hlediska zadavatele postačující odpověď. Přitom mez stanovitelnosti je ve většině případů více než dostatečná i z hlediska případných toxických účinků těchto látek. Stanovení polutantů v povrchových či odpadních vodách vyžaduje zpravidla účinnou předběžnou separaci, avšak i v těchto případech bývá stanovení jedné konkrétní látky i v poměrně složité matici snadno proveditelné. Naproti tomu existence vlny či píku v odpovídající oblasti potenciálu nemusí být - vzhledem k řadě možných koincidencí - vždy jednoznačným důkazem přítomnosti hledané látky.

III. Stanovení léčiv či jejich metabolitů. Zatímco klasická polarografie je svou citlivostí omezena v podstatě na analýzu farmaceutických preparátů, kterou lze ve většině případů provést i poměrně jednoduchými spektrometrickými či chromatografickými metodami, její moderní modifikace jsou použitelné i ke stanovení stopových množství léčiv či jejich metabolitů v tělních tekutinách<sup>23,26</sup>. Opět zde platí, že pro stanovení jedné konkrétní látky (ať už výchozího léčiva či jeho metabolitu) lze často najít vhodnou kombinaci poměrně jednoduché předběžné separace (extrakce, tenkovrstvá chromatografie, extrakce tuhou fází) s dostatečně citlivým polarografickým či voltametrickým stano-

vením (nejčastěji diferenční pulsní polarografií či adsorpční rozpouštěcí voltametrií), umožňující stanovení jejich submikromolárních koncentrací i v tak složité matrici jakou je moč, krev či krevní plazma<sup>27</sup>.

IV. Stanovení pesticidů a regulátorů rostlinného či živočišného růstu. Moderní polarografické a voltametrické metody lze použít ke stanovení stop těchto látek jak ve vzorcích životního prostředí, které je jimi stále více kontaminováno, tak i v potravinách, nápojích, krmivech, atp.<sup>13</sup>.

V. Stanovení stopových množství anorganických i organických polutantů v různých složkách životního prostředí. Ve vybraných případech, uvedených např. v přehledném referátu<sup>28</sup>, představují moderní polarografické a voltametrické metody životaschopnou a užitečnou alternativu k dražším a často i časově náročnějším spektrometrickým či chromatografickým metodám.

VI. Stanovení stopových množství řady průmyslově významných organických látek (např. barviv a barvářských meziproductů<sup>29-31</sup>, povrchově aktivních látek<sup>32</sup>, výbušnin, agrochemikálií, monomerů a polymerů, atp.). Rovněž v této oblasti existuje řada konkrétních případů, kdy moderní polarografické metody mohou obstát i vedle metod spektrometrických a chromatografických.

Všechny výše uvedené příklady se vztahují na stanovení polarograficky aktivních látek. Přestože je popsána řada derivatizačních postupů, umožňujících zavedení polarograficky aktivní funkční skupiny do molekuly polarograficky inaktivní látky, derivatizace zpravidla snižuje citlivost a zvyšuje pracnost stanovení natolik, že je jen omezená naděje na jeho praktické používání.

Další podrobnější úvahy obhajující praktickou použitelnost polarografie a voltametrie v moderních analytických laboratořích lze nalézt v článcích<sup>33,34</sup>.

### 3. Volba vhodné metody

Při volbě optimální polarografické či voltametrické metody pro řešení daného analytického problému si musíme zvolit:

- Vhodnou pracovní elektrodu. Při práci se složitějšími matricemi, kde hrozí zvýšené nebezpečí pasivace jsou vhodnější elektrody s obnovovaným povrchem (klasická rtuťová kapková elektroda či statická rtuťová kapková elektroda). Naproti tomu při potřebě co nejvyšší citlivosti a nutnosti předběžné akumulace analytu na povrchu pracovní elektrody je nutné pracovat s rtuťovou filmovou elektrodou či visící rtuťovou kapkovou elektrodou.

- Vhodnou techniku. Pro přímá stanovení do koncentrací

- řádově  $10^{-7}$  mol.l<sup>-1</sup> se dnes nejčastěji používá diferenční pulsní polarografie, pro nižší koncentrace anodická rozpouštěcí voltametrie či adsorpční rozpouštěcí voltametrie.
- Vhodné prostředí a podmínky. Tisíce návodů na polarografické či voltametrické stanovení všech výše zmíněných typů látek lze najít bohaté řadě monografií, přehledných referátů i původních prací, z nichž jen nepatrný zlomek je citován v tomto článku. Za připomenutí stojí i řada firemních manuálů.

- Vhodné podmínky pro předběžnou úpravu vzorku. Předběžná separace či prekoncentrace stanovované látky je ve většině případů nezbytná. Je však nutno si uvědomit, že podobná předběžná příprava je zpravidla nutná i u spektrometrických či separačních metod.

- Vhodný způsob vyhodnocování výšky vlny či píku, konstrukce kalibrační závislosti, atp.

Rozhodně lze konstatovat, že k dnešnímu dni ve světové odborné literatuře existuje dostatek informací umožňující tato optimální rozhodnutí pro stanovení obrovského množství analytů a tím i možnost širokého používání moderních polarografických metod. Skutečnost, že frekvence používání těchto technik v moderní analytické laboratoři neodpovídá ani zdaleka jejich reálným možnostem a přednostem, by měla být motivací k účinnější propagaci těchto metod jak pro výrobce příslušné instrumentace, tak i pro ty vědeckovýzkumné pracovníky, pro které se polarografie během uplynulých 75 let stala osudem.

### 4. Závěr

Lze předpokládat, že další vývoj využití moderních polarografických a voltametrických technik v chemické analýze se bude odehrávat zejména v následujících oblastech:

V oblasti elektrod, které jsou rozhodující pro spolehlivost i citlivost polarografického stanovení, bude pokračovat vývoj spolehlivých statických i visících rtuťových elektrod, mini- a mikroelektrod s cílem zvýšit jejich spolehlivost a omezit spotřebu toxické rtuti. Pozornost bude jistě věnována i chemické modifikaci rtuťových elektrod vedoucí k vyšší citlivosti i selektivitě.

V oblasti přístrojové budou zkoumány nové formy potenciálového programu a zpracování proudové odezvy s cílem zvýšit citlivost, reprodukovatelnost a selektivitu těchto metod a snížit pořizovací a provozní náklady. Základním trendem v této oblasti bude bezesporu řízení polarografického experimentu a zpracování jeho výsledků

osobním počítačem, přičemž důraz bude kladen na „uživatelskou přátelskost“ používaného přístrojového i programového vybavení a na další možnosti automatizace vlastního měření i vyhodnocování výsledků.

V oblasti předběžné úpravy vzorku bude věnována pozornost kombinaci moderních polarografických a voltametrických metod s extrakcí, tenkovrstvou chromatografií, extrakcí tuhou fází, průtokovou injekční analýzou, vysokouúčinnou kapalinovou chromatografií, mikrodiálýzou, atp., s cílem zvýšit selektivitu stnovení.

V oblasti elektrodových reakcí bude pokračovat studium mechanismů polarografické redukce, využití nevodných a smíšených prostředí, předběžné derivatizace anorganických i organických analytů. Pozornost bude nepochybně věnována i kombinaci biologických a elektroanalytických přístupů (např. voltametrická imunoanalýza atp.).

Přestože nelze předpokládat, že polarografie se vrátí na výsluní přízně analytických chemiků, které se těšila v období jejího vrcholného rozmachu, existuje nepochybně řada analytických problémů, které lze pomocí polarografie a jejích moderních variant často řešit snáze, levněji či rychleji nežli pomocí dnes převládajících metod spektrometrických či chromatografických.

*Autor děkuje za finanční podporu Grantové agentuře Univerzity Karlovy (grant 185/97/B-CH/PřF).*

## LITERATURA

- Heyrovský J.: Chem. Listy 16, 256(1922).
- Heyrovský J., Shikata M.: Rec. Trav. Chim. 44, 496(1925).
- Barker G. C, Gardner A. W.: Fresenius Z. Anal. Chem. 173, 79 (1960).
- Parry E. P., Osteryoung R. A.: Anal. Chem. 37, 1634(1965).
- Flato J. B.: Anal. Chem. 44, 75A (1972).
- Barker G. C, Gardner A. W.: Analyst 117, 1811 (1992).
- Vydra F., Štulík K., Juláková E.: *Rozpouštěcí polarografie a voltametrie*. SNTL, Praha 1977.
- Kalvoda R., Kopanica M: Pure Appl. Chem. 61, 97 (1989).
- Bond A. M.: *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*. Dekker, New York 1980.
- Kalvoda R.: Chem. Listy 72, 337 (1977).
- Kalvoda R., Kůta J.: Chem. Listy 74, 674 (1980).
- Barek J., Civišová D.: Chem. Listy 79, 785 (1985).
- Skopalová J., Kotouček M.: Chem. Listy 89, 270 (1995).
- Kalvoda R., Volke J., v knize: *Nové směry v analytické chemii* (Zýka J., ed.), sv. I, str. 35. SNTL, Praha 1983.
- Štulík K., Štulíková M., v knize: *Nové směry v analytické chemii* (Zýka J., ed.), sv. II, str. 39. SNTL, Praha 1984.
- Kalvoda R., v knize: *Nové směry v analytické chemii* (Zýka J., ed.), sv. IV, str. 89. SNTL, Praha 1988.
- Barek J., v knize: *Nové směry v analytické chemii* (Zýka J., ed.), sv. V, str. 38. SNTL, Praha 1989.
- Bond A. M.: *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*. Dekker, New York 1980.
- Smyth M., Vos J.: *Analytical Voltammetry*. Elsevier, Amsterdam 1992.
- Wang J.: *Analytical Electrochemistry*. VCH Publishers, New York 1994.
- Kalvoda R., v knize: *Instrumentation in Analytical Chemistry* (Zýka J., ed.), sv. 2., str. 54. Ellis Horwood, Chichester 1994.
- Paneli M. G., Voulgaropoulos A.: *Electroanalysis* 5, 355 (1993).
- Volke J.: *Bioelectroche. Bioenerg.* 10, 7(1983).
- Smyth W. F.: *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 18, 155 (1987).
- Patriarche G. J., Vire J. C: *Anal. Chim. Acta* 196, 193 (1987).
- Bersier P. M.: *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1, 475 (1983).
- Fogg A. G.: *Anal. Proc.* 1981, 387.
- Bersier P.: *Chem. Listy* 89, 742 (1995).
- Bersier P. M., Bersier J.: *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 16, 15(1985).
- Bersier P. M., Bersier J.: *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 76, 82(1985).
- Bersier P. M., Bersier J.: *Tr. Anal. Chem.* 5, 978 (1986).
- Lukaszewski Z.: *Electroanalysis* 5, 375 (1993).
- Bersier P.: *Anal. Proc.* 24, 44 (1987).
- Bersier P. M., Bersier J.: *Analyst* 114, 1531 (1989).

**J. Barek (UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague): Position of Polarography and Voltammetry on Mercury Drop Electrodes in Modern Analytical Chemistry**

The scope and limitations of polarographic and voltammetric techniques and their advantages and disadvantages in comparison to modern spectrometric and chromatographic techniques are discussed.