

STANOVENIE KADMIA POMOCOU STRIEBORNEJ AMALGÁMOVEJ FILMOVEJ ELEKTRODY OBNOVITEĽNEJ MECHANIZMOM KLIKACIEHO PERA

*Nové pohľady na analytickú chemii**

KRISTÍNA ŠTAFUROVÁ, JÚLIUS GAJDÁR, JIŘÍ BAREK a JAN FISCHER

*Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Albertov 6, 128 43 Praha 2
stafurok@natur.cuni.cz*

Došlo 9.7.21, prijaté 5.8.21.

Kľúčové slová: obnoviteľná elektróda, strieborná amalgámová filmová elektróda, voltametria, kadmium, chloramfenikol

Úvod

Obnoviteľné strieborné amalgámové filmové elektródy (Hg(Ag)FE) boli vyvinuté ako alternatíva k ortuťovej elektróde a ortuťovej filmovej elektróde^{1,2}. Zlá citlivosť elektród môže byť spôsobená okrem iného pasiváciou povrchu elektródy. Pasivácia je spôsobená nahromadením oxidov na povrchu pracovnej elektródy, adsorpciou produktov redoxných reakcií, analytom samotným prípadne rôznymi organickými látkami vo vzorku a je častým problémom pri práci s pevnými elektródami. Na minimalizovanie negatívnych účinkov pasivácie sa využívajú čistiace procedúry³. Hg(Ag)FE sú založené na jednoduchšej mechanickej obnove strieborného amalgámového filmu na striebornom drôte opakovaným kontaktom drôtu s kvapkou tekutého strieborného amalgámu s využitím piestového mechanizmu.

Vývoj netoxických senzorov založených na amalgáme je spojený s úsilím obmedziť používanie kvapalnej ortuti v laboratóriách. Nové netoxické amalgámové elektródy založené na striebornom pevnom amalgáme boli predstavené v štúdiu⁴.

Hg(Ag)FE sú síce založené na kvapalnom amalgáme, avšak objem kvapalného strieborného amalgámu (približne

10 µl) môže byť využívaný po dobu niekoľkých mesiacov^{1,5,6}. Minimálny objem kvapalného amalgámu uzavretý vo svojom vlastnom oddelenom priestore s dlhou životnosťou robí z Hg(Ag)FE menej toxickú a „zelenšiu“ alternatívu k DME (dropping mercury electrode) a HMDE (hanging mercury drop electrode).

V práci² bola predstavená nová konštrukcia striebornej amalgámovej filmovej elektródy obnoviteľnej mechanizmom klikacieho pera RAE (retractable-pen-based renewable silver amalgam film electrode), ktorá bola využívaná pri meraniach v tejto práci.

Kadmium a ďalšie ťažké kovy sú považované za environmentálne polutanty s množstvom negatívnych efektov na organizmy a ľudské zdravie⁷. Ťažké kovy sú považované za nebezpečné dokonca i pri veľmi nízkych koncentráciách (úroveň ppb). Pre svoju vysokú citlivosť je preto pre ich stanovenie využívaná anodická rozpúšťacia voltametria na Hg(Ag)FE a amalgámových elektródach^{4,5,8–10}.

Experimentálna časť

Brittonov-Robinsonov (BR) pufoľ bol pripravený zmiešaním kyslej zložky (0,04 ml l⁻¹ kyseliny fosforečnej, octovej a boritej) a zásaditej zložky (0,2 mol l⁻¹ hydroxidu sodného) (všetko p.a. Lach-Ner, Česká republika). pH pufoľ bolo overené použitím Jenway 3510 pH-metru s Jenway kombinovanou sklenenou elektródou typu 924005 (Bibby Scientific Ltd, United Kingdom). 0,2 mol l⁻¹ roztok KCl (p.a. Lach Ner) bol použitý na akti-



Kristina Štafurová ukončila v červenci 2021 bakalárske štúdium Chemie na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze a nyní je studentkou magisterského studia analytické chemie tamtéž. Svoji bakalářskou práci vypracovala na katedře analytické chemie této fakulty v UNESCO Laboratoři elektrochemie životního prostředí. Patří k vynikajícím studentům s nadprůměrným zájmem o analytickou chemii a moderní elektroanalytické metody. Je spoluautorkou publikace v renomovaném časopise SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL (Q1, IF7,1) a získala zvláštní cenu poroty pro studenty bakalářského studia v celostátní soutěži o nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie „O cenu Karla Štulíka 2021“.

váciu RAE. Deionizovaná voda (odpor 18,2 M Ω cm, 25 °C) bola získaná systémom Millipore Milli-Q (Millipore, USA). Elektrody boli skonštruované zo strieborného drôtu (priemer $d = 0,5$ mm). Amalgám bol pripravený zmiešaním strieborného prášku ($\geq 99,9$ %, 2–3,5 μm , Sigma Aldrich) a tekutej ortute (99,999 %, Bome, Czech Republic). Septá ($d = 8$ mm, hrúbka 0,045 in. PTF/silicon, Supelco) a šrubovacia polypropénová vialka s viečkom (1,5 ml, vonkajší priemer \times výška: 12 \times 32 mm) boli použité na konštrukciu spodnej časti elektródy. Plastové klikacie pero bolo použité ako základný konštrukčný prvok elektródy. Animácia znázorňujúca funkciu striebornej amalgámovej filmovej elektródy obnoviteľnej mechanizmom klikacieho pera je na webu časopisu Chemické listy¹¹.

Všetky voltamogramy boli zaznamenané pomocou prístroja Eco-Tribo Polarograph kontrolovaným softvérom MultiElChem 2.4 a MultiElChem 3.2. (Polaro-Sensors, Česká republika). Elektrochemický článok zahŕňoval tri elektródy. Pracovnú RAE, Ag|AgCl|3 mol l⁻¹ KCl ako referenčnú elektródu (Elektrochemické detektory, Česká republika) a platinovú drôtenú elektródu ako pomocnú (priemer 0,4 mm, dĺžka 2 mm). Na porovnanie boli ako pracovné elektródy použité HMDE (plocha 1,21 mm², Eco-Trend Plus, Česká republika) a m-AgSAE (ortuťovým meniskom modifikovaná strieborná amalgámová elektróda, plocha 0,39 mm², Eco-Trend Plus, Česká republika).

Cyklická voltametria (CV) bola realizovaná pri rýchlosti skenu 100 mV s⁻¹. Parametre diferenčnej pulznej voltametrie (DPV) boli nasledovné: rýchlosť skenovania 20 mV s⁻¹, výška pulzu –50 mV, šírka pulzu 100 ms vrátane doby vzorkovania 80 ms. Výšky pík boli vyhodnocované z priamky spájajúcej minimum pred a po piku. Ku grafickému spracovaniu výsledkov bol využitý softvér Origin (OriginLab Corp. USA). Postup pre stanovenie kadmia bol prevzatý z práce⁴. Analyzovaný roztok bol pripravený pipetovaním daného množstva zásobného roztoku Cd(II) do 10ml odmernej banky a následným doplnením po rysku acetátovým pufrom o pH 4,8.

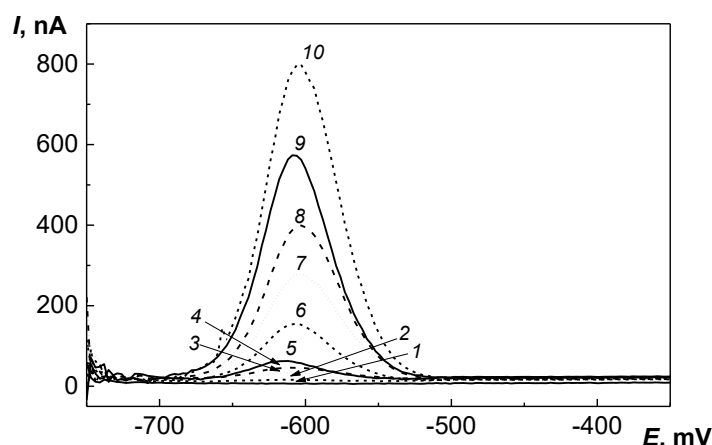
Pojem „obnova povrchu“ je spojený s pohybom drôtu cez amalgámovú kvapku vo vialke s nalepeným septom, čo vytvára nový čerstvý amalgámový film. Toto obnovenie je založené na prekliknutí pera dvakrát.

Aktivácia elektródy bola uskutočnená jedenkrát za deň na začiatku meraní. Pozostávala z aplikovania potenciálu –2,2 V po dobu 600 s v 0,2 M KCl za prítomnosti kyslíku. Analógiou je aktivácia AgSAEs elektródy^{4,9,10}. Po aktivácii bola RAE podrobená v príslušnom elektrolyte 20 CV skenom (100 mV s⁻¹) alebo do stabilizácie zaznamenaných voltamogramov. Pred obnovením povrchu a následným meraním je potrebné dbať na to, aby zvyšková kvapalina bola z povrchu elektródy odstránená buničtinou.

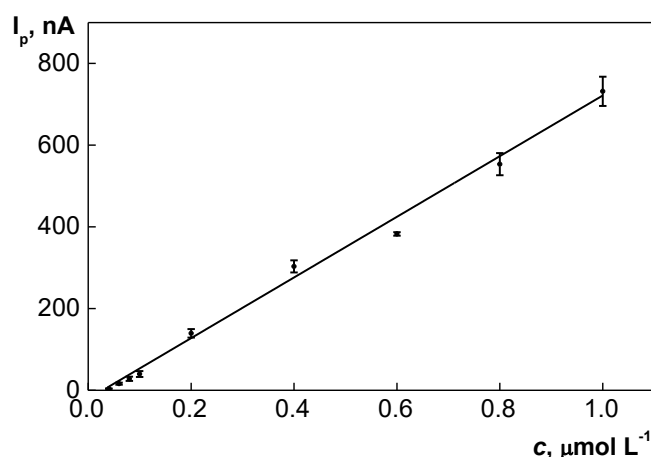
Výsledky a diskusia

Stanovenie kadmia

Aplikácie Hg(Ag)FE pre stanovenie ťažkých kovov už boli študované^{5,8}. Stanovenie kadmenných iónov anodickou rozpúšťacou voltametrou bolo využité na vyhodnotenie použiteľnosti RAE pre stanovenie elektrochemicky redukovateľných iónov kovov. Optimálne podmienky a parametre boli prevzaté z predchádzajúcich štúdií na m-AgSAE (cit.⁴). Akumulácia Cd(0) na amalgámovom filme bez predchádzajúceho obnovenia povrchu spôsobovala prudký vzostup anodického prúdu píku. Po zavedení obnovenia povrchu medzi jednotlivými meraniami píku prúdu nestúpala a RSD bola 8 % ($c=1$ $\mu\text{mol l}^{-1}$, $N=7$). Zavedením čistiacej procedúry pred každým meraním podľa cit.⁴ je možné dosiahnuť lepšie výsledky (RSD 5 %, $c=1$ $\mu\text{mol l}^{-1}$, $N=20$). V oboch prípadoch bol potenciál anodického píku dobre reprodukovateľný $E_p=(-600 \pm 3)$ mV. Obnova povrchu bola uskutočnená pred každým zvýšením koncentrácie regeneračným krokom aplikovaným pred každým meraním. Medza kvantifikácie (LOQ) bola 54 nmol l⁻¹



Obr. 1. Anodické rozpúšťacie DP voltamogramy kadmenných iónov na RAE. $E_{ac} = -750$ mV, $t_{ac} = 60$ s, Cd(II) ($c=0$ (1); 0,04 (2); 0,06 (3); 0,08 (4); 0,10 (5); 0,20 (6); 0,40 (7); 0,60 (8); 0,80 (9); 1,00 (10) $\mu\text{mol l}^{-1}$). Merané v 10 ml acetátového pufru o pH 4,8.



Obr. 2. Lineárny priebeh závislosti výšky DPV píku na koncentrácii kadmenných iónov s chybovými úsečkami ($r=0,9986$). Povrch bol obnovený pred každým meraním novej koncentrácie s regeneračným krokom pred každým skenom.

(6,1 ppb) s depozičnou dobou 60 s s lineárnym rozsahom do $1 \mu\text{mol l}^{-1}$. Zaregistrované DP voltampérogramy sú znázornené na obr. 1 a kalibračná závislosť na obr. 2.

Záver

Bola predstavená nová, jednoduchá konštrukcia RAE. Zároveň bolo preukázané, že RAE je vhodnou alternatívou k ortuťovým elektródam s použitím minimálneho množstva kvapalného amalgámu, ktoré je možné využívať niekoľko mesiacov. Nová konštrukcia RAE ponúka jednoduchú mechanickú obnovu povrchu založenú na mechanizme klikacieho pera.

Bolo dokázané, že mechanická obnova povrchu je efektívny a spoľahlivý spôsob riešenia pasivácie na povrchu elektródy alebo iných pamäťových efektov spôsobených kovmi ako Cd(II).

Tento výskum bol podporovaný grantom GAČR 20-0141 J a projektom SVV 260560. Autori ďakujú za technickú, materiálnu a intelektuálnu podporu firme Metrohm Česká republika, s.r.o (www.metrohm.cz).

LITERATURA

1. Bas B.: Anal. Chim. Acta 570, 195 (2006).
2. Gajdár J., Štafurová K., Barek J., Fischer J.: Sens. Actuators B Chem. 329, 0925-4005 (2020).
3. Lawrence N. S., Beckett E. L., Davis J., Compton R. G.: Anal. Biochem. 303, 1 (2002).

4. Yosypchuk B., Novotny L.: Electroanalysis 14, 1733 (2002).
5. Bobrowski A., Krolicka A., Bobrowski R.: J. Solid State Electrochem. 20, 3217 (2016).
6. Smarzewska S., Metelka R., Bas B., Vytras K.: Curr. Med. Chem. 25, 4138 (2018).
7. Gumpu M. B., Sethuraman S., Krishnan U. M., Rappan J. B. B.: Sens. Actuators B Chem. 213, 515 (2015).
8. Bas B., Kowalski Z.: Electroanalysis 14, 1067 (2002).
9. Danhel A., Josypcuk B.: Barek J., Fojta M.: Chem. Listy 110, 215 (2016).
10. Yosypchuk B., Barek J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 39, 189 (2009).
11. www.chemicke-listy.cz/files/2021_10.ppsx, staženo 5. 8. 2021.

K. Štafurová, J. Gajdár, J. Barek, and J. Fischer (UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Czech Republic): **Determination of Cadmium Using Retractable-pen-based Renewable Silver Amalgam Film Electrode**

A novel and simple construction of retractable-pen-based renewable silver amalgam film electrode (RAE) was tested for the determination of Cadmium(II). RAE is based on a mechanical renewal of the amalgam film achieved by using mechanisms found in common retractable ballpoint pen. The minimum amount of liquid amalgam allowing several months of use, in addition to portability, long-term

stability, simple renewal of the surface, and a wide cathodic potential window, make the RAE a suitable alternative to mercury and mercury film electrodes. Obtained limit of quantification (LOQ) for cadmium (II) was 54 nmol L^{-1} (6,1 ppb) in acetate buffer (pH 4.8).

Keywords: renewable electrode, silver amalgam film electrode, voltammetry, cadmium

Acknowledgements

This research was supported by the Grant Agency of the Czech Republic (Project 20-01417J) and it was carried out within the framework of Specific Charles University Research (SVV 260560). Technical, material, and intellectual support from Metrohm Czech Republic is gratefully acknowledged.