

OD OSCILOGRAFICKÉ POLAROGRAFIE STŘÍDAVÝM PROUDEM K CHRONOPOTENCIOMETRICKÉ ROZPOUŠTĚCÍ ANALÝZE

ROBERT KALVODA

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8

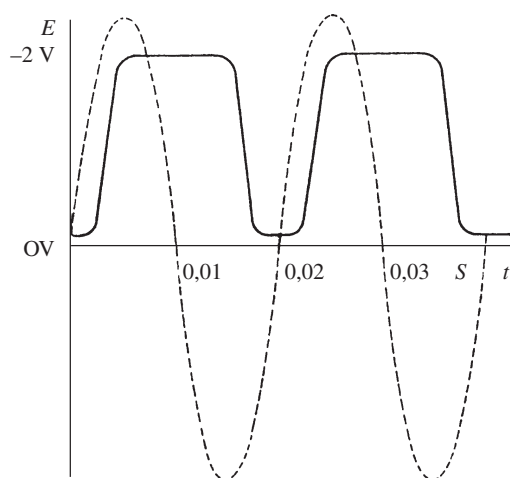
Došlo dne 6.VI.2001

Klíčová slova: oscilopolarografie, chronopotenciometrie

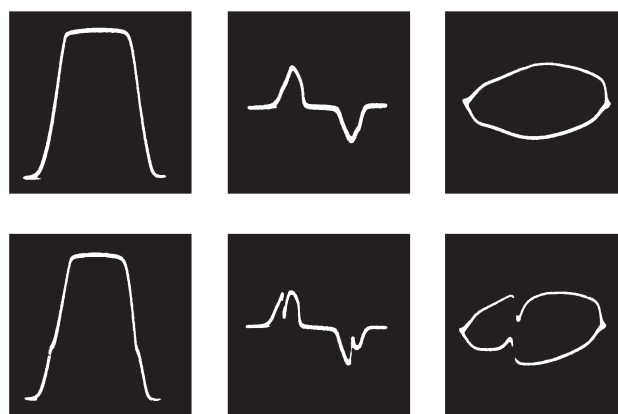
V elektroanalytické chemii jsou pro svoji citlivost hojně používány metody pracující s předchozím elektrolytickým nebo adsorpčním nahromaděním stanovované látky na povrchu elektrody s následným rozpouštěním takto vzniklého amalgámu nebo depositu. K měření elektrického signálu během rozpouštěcího procesu se vedle voltametrie používá také chronopotenciometrie, při níž se sledují časové změny potenciálu (nebo odvozené funkce) měrné elektrody v závislosti na koncentraci analyzované látky: nejčastěji je při této druhé metodě sledován průběh dt/dE proti E , a to jak při rozpouštěcí chronopotenciometrii anodické, tak i adsorpční. Křivky znázorňující tuto závislost jsou tvarově podobné křivkám zaznamenaným pulzními metodami ve voltametrii, a to zejména píkem na ose potenciálové, jehož výška je funkcí koncentrace analytu. V souvislosti s těmito chronopotenciometrickými postupy budíž uvedena škola S. Bruckensteina, D. Jagnera a Wenrui Jina – podle monografie J. Wanga¹. O voltametrických metodách pojednává např. spis².

Určitým předchůdcem zejména chronopotenciometrických metod je bezesporu tzv. oscilografická polarografie střídavým proudem zavedená Heyrovským* (cit.³). Od první publikace J. Heyrovského³ popisující „oscilografickou polarografii“ uplynulo šedesát let (viz příloha), proto si tuto metodu poněkud ve vzpomínkách připomeneme. Profesor Heyrovský se tehdy snažil polarizací rtuťové kapkové elektrody střídavým proudem o kmitočtu 50 Hz obohatit poznatky klasické polarografie studiem reverzibility a kinetiky elektrodových dějů a vůbec studiem rychle probíhajících dějů. Původně sledoval při této metodě změny potenciálu elektrody v závislosti na čase, tedy průběh $E = f(t)$ (viz dnes již historický obr. 1). Mezní potenciály, mezi kterými na těchto křivkách dochází k rychlým potenciálovým změnám, jsou určeny elektrodovým dějem, kterého se zúčastňuje kation a anion základního elektrolytu. Je-li v roztoku nějaký depolarizátor, který mezi těmito mezními potenciály podléhá redukci (či oxidaci na sestupné větvi křivky), spotřebuje se část proudu k tomuto ději – teprve po vyčerpání depolarizátoru na povrchu elektrody se elektroda nabíjí na zápornější (při oxidaci na kladnější) potenciálové hodnoty (obr. 2). Zmíněné oscilopolarografické depolarizační efekty v podobě prodlev (označujících přechodový čas) nejsou

hlavně při koncentracích nižších než 10^{-3} mol.l⁻¹ dobře patrné, proto byla navržena derivace průběhu $E = f(t)$. Při galvanostatické polarizaci platí, že součet obou proudů procházejících elektrodou, tj. proudu nabíjecího a proudu elektrolytického, je roven celkovému vnucenému proudu, což znamená, že při depolarizaci elektrolytický proud vzrůstá na úkor nabíjecího proudu; to se projeví zářezem na křivce $dE/dt = f(t)$. Pro účely praxe byl posléze na návrh A. Ševčíka zaveden výhodnější průběh křivky $dE/dt = f(E)$. Jednotlivé typy zmíněných křivek jsou znázorněny na obr. 2 spolu s křivkami zaznamenanými po přidavku depolarizátoru do základního elektrolytu. Matematické zpracování problematiky polarizace elektrody střída-

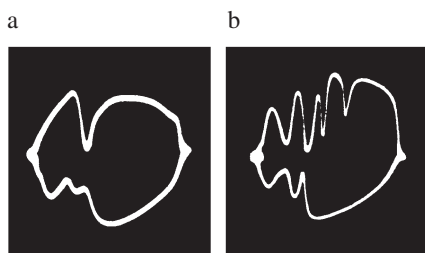


Obr. 1. Schematické naznačení vzniku křivky $E = f(t)$ při polarizaci rtuťové elektrody střídavým průběhem (průběh střídavého proudu čárkovaně)³



Obr. 2. Oscilogramy funkcí $E = f(t)$, $dE/dt = f(t)$ a $dE/dt = f(E)$; nahoře křivky 1 M-KOH, dole křivky 1 M-KOH s 10^{-3} M-PbO₂⁻ (cit.⁸)

* je ale nutno připomenout, že metoda oscilografické polarografie střídavým proudem by se podle terminologie IUPAC měla správně nazývat derivační cyklickou chronopotenciometrií



Obr. 3. Rozdílný vzhled křivek $dE/dt = f(E)$ 1.10^{-3} M nitrobenzenu v 1 M-KOH; a – při použití tryskové rtuťové elektrody, b – při použití rtuťové kapkové elektrody (cit.⁸)

vým proudem, a tedy teoretické základy oscilografické polarografie, podal K. Míčka⁴⁻⁶.

Oscilografická metoda dle Heyrovského se znatelnou měrou uplatnila i v chemické analýze, ať již proto, že vedle údajů získaných při katodické polarizaci jsou k dispozici i údaje o polarizaci anodické, nebo též proto, že lze mimo látek podléhajících elektrolytickým dějům sledovat i látky, které tím, že se adsorbují v určitém potenciálovém oboru a mění kapacitu elektrodové dvojvrstvy, ovlivňují typickým způsobem průběh křivky a případně skýtají typické zářezy na křivce. Tato měření, podobně jako sledování tzv. *artefaktů* (takto jsou označovány látky druhotně vzniklé na elektrodě periodickým opakováním katodického a anodického děje během doby trvání jedné kapky rtuťové kapkové elektrody) se vymykají z oboru působnosti klasické polarografie. Příklad křivky takových artefaktů je na obr. 3b. Redukcí nitrobenzenu na rtuťové kapkové elektrodě vzniká řada následných produktů⁷ (nitrosobenzen, fenylhydroxylamin, azoxybenzen, azobenzen, hydrazobenzen), projevujících se signály na křivce. Zde budiž připomenuto, že ony tzv. artefakty lze očekávat i v moderní cyklické voltametii na visící rtuťové elektrodě v důsledku neobnovovaného povrchu, zejména potom v případě organických sloučenin. Oscilopolarografická metoda měla dále poskytnout rychlou informaci o chování zkoumané látky pro výzkum prováděný klasickou polarografií⁸. Pro praktické použití, zejména rychlou kvalitativní a semikvantitativní analýzu anorganických a organických sloučenin byl zkonstruován přístroj „Polaroskop“, komerčně dodávaný v padesátých a šedesátých letech Závody průmyslové automatizace Praha. Osvědčil se při kontrole různých výrobních procesů, kdy poskytoval prakticky okamžitou informaci o průběhu reakce (příklady jsou uvedeny např. v cit.⁹). Dokonce byl vypracován identifikační systém nejrůznějších léčiv, který bylo možno provádět tímto přístrojem¹⁰.

Vraťme se však ještě k elektrochemické stopové – či rozpouštěcí – analýze, jejíž předchůdce lze právě ve shora zmíněné metodě nalézt. Podstatné zvětšení signálu bylo totiž možno pozorovat v oscilopolarografii, došlo-li k předchozímu elektrolytickému nahromadění kovu z roztoku do rtuti, např. vhodným nastavením proudových hodnot (zejména tzv. stejnosměrné složky, kterou se měnil poměr katodického a anodického polarizačního proudu) – což také zmiňuje práce¹¹, popisující využití portuťového stříbrného drátku coby pracovní elektrody. Reprodukovatelné a v praxi použitelné výsledky byly popsány zejména při použití stálé, tzv. kalíškové rtuťové elektrody¹²: Galvanostatickou polarizací stejnosměrným

proudem byla elektroda nejprve polarizována (v kyselých roztocích) na potenciál vylučování vodíku, které navíc zajistilo účinnou konvekci. Za přítomnosti iontů těžkých kovů v roztoku dochází na elektrodě k jejich redukci a vytvoření příslušné amalgámy. Přepnutím elektrody do režimu polarizace střídavým proudem dochází posléze k rozpouštění této amalgámy a postupnému snižování pozorovaného signálu. Toto byl vlastně ve své podstatě „anodický stripping“ sledovaný cestou chronopotenciometrickou.

Podobně adsorpční nahromadování, ať již anorganických či organických látek bylo rovněž pozorováno a využíváno již v oscilopolarografii se rtuťovou kapající elektrodou, zejména byla-li tato polarizována střídavým proudem několik vteřin po jejím mechanickém odtržení: během tohoto „klidového údobí“, kdy byla elektroda vlastně udržována na potenciálu „rozpojeného obvodu“ docházelo k onomu adsorpčnímu nahromadění^{13,14}, které se následně projevilo zvětšeným signálem dE/dt . Později byla metoda ještě zdokonalena vřazením několik sekund trvajících polarizačních konstantním potenciálem (odpovídajícímu maximu adsorpce) během klidového údobí¹⁵. Zcela logicky pak následovalo použití visící rtuťové elektrody nebo jiné elektrody o stálém povrchu. Tuto metodu bychom dnes zařadili do adsorpční rozpouštěcí chronopotenciometrie.

I tyto stopové analýzy založené na akumulaci sledované látky na elektrodě bylo možno velmi rychle provádět s již zmíněným přístrojem Polaroskop. Tolik budiž uvedeno pro rychlou informaci o této metodě. Bližší lze pak nalézt v cit.⁸.

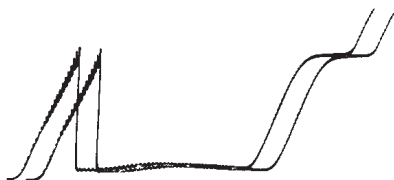
V současné elektroanalytické chemii jsou tedy používány následující metody založené na akumulaci analytu na elektrodě: při elektrolytické akumulaci se jedná o katodickou nebo mnohem častěji používanou anodickou rozpouštěcí voltometrii (CSV, ASV) nebo chronopotenciometrii (CSCHP, ASCHP), při adsorpční akumulaci je to potom adsorpční rozpouštěcí voltmetrie (AdSV) nebo chronopotenciometrie (AdSCHP). Obě metody, jak voltametrická tak chronopotenciometrická, jsou víceméně ekvivalentní. Nicméně transformace chronopotenciometrického přechodového času do funkce dI/dE v E skýtá určité výhody oproti voltametii zejména v oblasti citlivosti, což je způsobeno v ASCHP menším ovlivněním průběhu měřeného signálu povrchově aktivními látkami přítomnými v roztoku coby znečištění a v neposlední řadě i víceméně přímkovým průběhem křivky základního elektrolytu, nekopírující křivku závislosti diferenciální kapacity na potenciálu, jak tomu je u pulzních voltametrických metod, kde měřený signál je funkcí nejen koncentrace, ale také funkcí diferenciální kapacity elektrodové dvojvrstvy jevící právě onu citlivost na povrchově aktivní látky. Navíc je průběh této voltametrické křivky ovlivněn velkými změnami diferenciální kapacity při mezních pozitivních a negativních hodnotách potenciálu, z čehož mohou vyplynout komplikace při měření proudového signálu. V chronopotenciometrii lze také docílit větší selektivity či rozšíření potenciálového rozsahu směrem k záporným potenciálům¹⁶, na který lze elektrodu polarizovat v důsledku většího přepětí vodíku obnášející zhruba 150 mV, způsobeného patrně pomalou molalizací vodíku při rychlých změnách potenciálu elektrody při galvanostatických metodách v porovnání s metodami potenciostatickými. V citované práci¹⁶ je též na obr. 1 porovnán průběh rozpouštěcí křivky zaznamenaný metodou diferenční pulsní voltametrie a metodou chronopotenciometrickou (sledováním průběhu dI/dE proti E). K výhodám chronopotenciometrie přistupují také některé aparaturní

J. Heyrovský:

Použití oscilografu v polarografii.

(Předneseno na schůzi České společnosti chemické dne 25. dubna 1941.)

V polarografii, v níž zaznamenáváme křivky intenzity proudu a napětí při elektrolyse se rtuťovou kapkovou elektrodou, záleží daleko více než při jiné elektrolyse na době kyvu galvanometru, neboť pozorujeme proud měnící se podle rytmu odkapávání rtuť. Po odkápnutí jest povrch elektrody nejmenší, odpor největší a intenzita proudu tudíž nejmenší, při maximálním povrchu kapky jest pak intenzita prou-

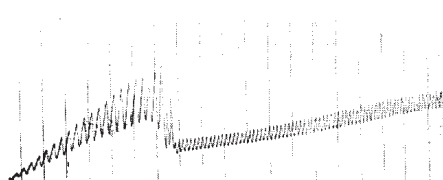


Obr. 1.

Křivka intenzity a napětí roztoku 0,001 n KCl obdržená (dvojmo) s galvanometrem o době kyvu 4,5 sec.

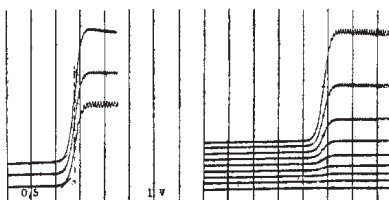
kalia při potenciálu $-2,0$ V (od 1 n-kalomelové elektrody).

Zpomalujeme-li kapání rtuť, objevují se oscilace zřetelněji (obr. 2). Na polarogramu vidíme polarografickou vlnu kadmia, jež je charakterisována konstantním potenciálem „půlvlny“ ($-0,63$ V). Pozorujeme, že během vzrůstu vlny jest potenciál při vzrůstající elektromotorické síle téměř konstantní, naproti tomu



Obr. 3.

Polarografická křivka vyvařené vody se stopou kyslíku, obdržená s galvanometrem o době kyvu 1,7 sec.



Obr. 2.

Polarografická vlna zředěných roztoků CdCl_2 obdržená s galvanometrem o době kyvu 4,5 sec.; vlevo při různé rychlosti kapání rtuť.

du největší. Proto zaznamenává galvanometr, podle své doby kyvu, větší nebo menší oscilace na křivkách. Podle účelu, k němuž polarografických měření používáme, volíme zreátkové galvanometry o kratší nebo delší době kyvu. Tak k účelům analytickým hledíme co možná zmenšit oscilace, aby se obdržela hladká křivka udávající střední proud (obr. 1). Takový galvanometr má dobu kyvu asi 4 až 5 vteřin. Polarogram znázorňuje závislost intenzity na napětí při elektrolyse roztoku 0,001 n-KCl na vzduchu. Maximum je způsobeno adsorpcí redukcujícího se kyslíku vzdušného v nehomogenním elektrickém poli, jež vzniká při odkápnutí kapky, a polarografická vlna je způsobena vylučováním

versibility příslušných elektrodových pochodů, na př. u cínu dvojmocného a u chinhydronu. U iontů Sn^{II} pozorujeme na katodické fázi jen redukcii a na anodické jen oxydaci; zpětné pochody těchto reakcí jsou irreversibilní. Z louhu se vylučuje reversibilně olovo, zinek však se



Obr. 16.

Oscilografické spektrum katodické fáze amoniakálního roztoku 0,001 n CdCl_2 .

za $\frac{1}{50}$ vteřiny vůbec nevyloučí, ačkoliv na obyčejných polarogramech je jeho vylučování na

Obr. 4. Faksimile upravené první stránky práce J. Heyrovského³

aspekty¹⁷. Pokud se pak týká rychlosti obou metod, může být tento efekt vzhledem k času nutnému k přípravě vzorku více-méně zanedbatelný. Jistého, někdy ovšem sporného urychlení přípravy vzorku před měřením, lze v chronopotenciometrii docílit vynecháním procesu odstraňování kyslíku z roztoku (ostatně totéž platí pro voltometrii při použití mikroelektrod). Při práci v nepufrovaných neutrálních základních roztocích však nutno počítat s nepříznivým efektem alkalizace povrchu elektrody v důsledku vzniku OH^- iontů redukcí kyslíku.

Z uvedeného vyplývá, že chronopotenciometrická metoda je často pro sériové analýzy výhodnější než metoda voltametrická, což je také patrné z počtu výrobců uvádějících na trh potenciometrické stripping analyzátoři, a to často se senzory pro jednorázová použití. Budiž ale uvedeno, že nejnovější typ analyzátoru stop olova v krvi fy ESA (Chelmsford MA, USA) používající senzory na jednorázové použití pracuje na principu anodické rozpouštěcí voltetrie (detaily a srovnání s AAS viz cit.¹⁸). Je tedy každopádně doporučitelné mít k dispozici

přístroj umožňující použití obou metod, jak voltametrických (případně i polarografických), tak i chronopotenciometrických (např. fy Polaro-Sensors, Praha), aby bylo možno zvolit metodu optimální¹⁹.

A poznámka závěrem

Při přípravě tohoto rukopisu se autor nemůže ubránit dojmu, že již „zapomenutá“ metoda oscilografické polarografie střídavým proudem patrně předběhla svou dobu, o čemž ostatně svědčí i současné práce čínských autorů²⁰, kteří metodu neustále modifikují se snahou ji tím „oživit“. Navíc může být tato metoda stále inspirativní pro aplikace polarografie/voltametrie či chronopotenciometrie v analytické chemii.

LITERATURA

1. Wang J.: *Analytical Electrochemistry*. Wiley-VCH, New York 1994.
2. Vydra F., Štulík K., Juláková E.: *Electrochemical Stripping Analysis*. E. Horwood, Chichester 1976.
3. Heyrovský J.: Chem. Listy 35, 155 (1941).
4. Micka K.: Z. Phys. Chem. 206, 345 (1957).
5. Heyrovský M., Micka K., v knize: *Electroanalytical Chemistry* (Bard A. J., ed.), str. 193. Marcel Dekker, New York 1967.
6. Heyrovský J., Kalvoda R.: *Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom*. Akademie-Verlag, Berlin 1960.
7. Volke J.: Chem. Zvesti 14, 807 (1960).
8. Kalvoda R.: *Technika oscilopolarografických měření*. SNTL, Praha 1963.
9. Kalvoda R.: *Techniques of Oscillographic Polarography*. Elsevier, Amsterdam 1965.
10. Faith L., Dušinský G.: *Identifikácia liečiv a jedov*. Osveťa, Martin 1975.
11. Papoušek D.: Chem. Listy 48, 1251 (1954).
12. Kalvoda R.: Chem. Listy 51, 696 (1957).
13. Kalvoda R., Macků J.: Chem. Listy 49, 1565 (1955).
14. Kalvoda R.: Chem. Listy 49, 1631 (1955).
15. Kalvoda R., Budnikov G.: Collect. Czech. Chem. Commun. 28, 838 (1963).
16. Tomschik M., Havran L., Paleček E., Heyrovský M.: *Electroanalysis* 12, 274 (2000).
17. Štastný M., Lepší P.: Rev. Sci. Instrum. 70, 3439 (1999).
18. Shannon M., Rifai R.: Amb. Child Health 3, 249 (1997).
19. Kalvoda R.: *Electroanalysis* 12, 1207 (2000).
20. Shuping B., Sidan D., Hong Gao : J. Electroanal. Chem. 390, 1 (1995).

R. Kalvoda (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **From AC Oscillographic Polarography to Chronopotentiometric Stripping Analysis**

AC oscillographic polarography according to Heyrovský, which started 60 years ago, can be considered as a forerunner of contemporary voltammetric and chronopotentiometric stripping methods, especially in solution analysis.

DÁVKOVANIE VEĽKÝCH OBJEMOV V KAPILÁRNEJ PLYNOVEJ CHROMATOGRAFII S INJEKTOROM S PROGRAMOVATEĽNOU TEPLOTOU ODPAROVANIA

EVA KORENKOVÁ^a, EVA MATISOVÁ^b
a JAROSLAV SLOBODNÍK^a

^aEnvironmental Institute, Okružná 784/42, 972 41 Koš, ^bKatedra analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Došlo dne 19.III.2001

Kľúčové slová: kapilárna plynová chromatografia, dávkovanie veľkých objemov, injektor s programovateľnou teplotou odparovania, LC-GC analýza

Obsah

1. Úvod
2. Typy odparovacích komôriek
3. Techniky dávkovania veľkých objemov do odparovacej komôrky s programovateľnou teplotou odparovania (PTV)
 - 3.1. PTV s deličom solventu
 - 3.2. PTV bez deliča solventu
 - 3.3. PTV bez deliča a s pretekaním pár solventu
 - 3.4. PTV v adsorpčno-termálne desorpčnom móde
 - 3.5. Dávkovanie do systému horúca odparovacia komôrka–predkolóna–ventil pre skorú elimináciu pár
4. Aplikácie
5. Záver

1. Úvod

Dávkovanie veľkých objemov vzorky v kapilárnej plynovej chromatografii zohráva v posledných rokoch významnú úlohu pri analýze organických stopových látok v rôznych maticiacich. Okrem zníženia medzí detekcie a možnosti zjednodušenia prípravy vzorky rôzne techniky dávkovania veľkých objemov umožňujú aj čoraz rozšírejšie spájanie kvapalinovej chromatografie s plynovou chromatografiou. V praxi sa používajú tri základné techniky dávkovania veľkých objemov: dávkovanie do „on-column“ injektora spojeného s predkolónou bez stacionárnej fázy, dávkovanie cez slučku a dávkovanie do odparovacej komôrky. Základné princípy a aplikácie prvých dvoch techník boli spracované v prehľadových prácach^{1,2}. Dávkovanie do slučky je obmedzené len na analýzu vyššie vrúcich analytov. Techniky využívajúce predkolónu bez stacionárnej fázy sú veľmi presné, ale nedajú sa použiť na analýzu vzoriek s vysokou koncentráciou neprchavých interferujúcich komponentov, alebo vzoriek rozpustných v solventoch s obmedzenými zmáčacími schopnosťami (zmes organických rozpúšťadiel s vodou). Takéto vzorky sa musia dávkovať do odparovacej komôrky. Vzorka sa dávkuje do studeného injektora (pri teplote pod teplotou varu rozpú-

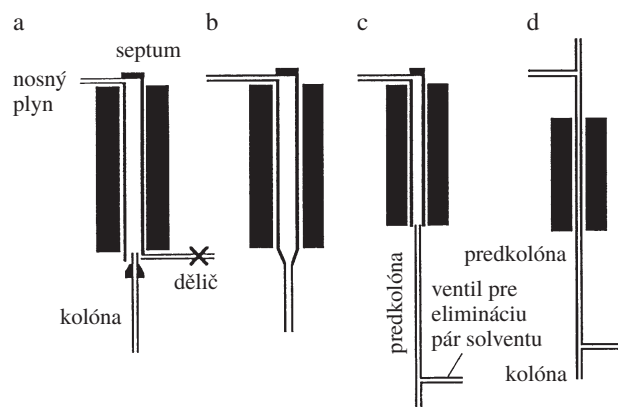
šťadla), alebo do horúceho injektora. K odparovaniu solventu a k separácii analytov od solventu dochádza buď v tej istej časti injektora, alebo sú jednotlivé kroky od seba priestorovo oddelené. Odparovacia komôrka môže byť plnená vhodným sorbentom na zvýšenie jej zadrživacej kapacity pre kvapalinu. Rôzne typy odparovacích komôriek, použitie rôznej počiatovej teploty injektora pri dávkovaní, rôzne spôsoby odstránenia solventu a separovania solventu od analytov umožňujú mnohé kombinácie pre dávkovanie veľkých objemov.

2. Typy odparovacích komôriek

Rôzne odparovacie systémy používané pre dávkovanie veľkých objemov sú porovnané a kriticky zhodnotené v prehľadovej publikácii³. Základné dizajnové prvky doteraz používaných odparovacích komôriek sú znázornené³ na obr. 1. a) Split/splitless injektor klasický alebo s programovateľnou teplotou odparovania (PTV) (obr. 1a) pozostáva zo sklenej trubičky a deliaceho výstupu (split outlet). Pri klasickom dávkovaní bez deliča (splitless) je počas dávkovania deliaci výstup zatvorený a vzorka sa spolu so solventom prenáša do kolóny. Po skončení prenosu slúži deliaci výstup na premývanie lineru.

Veľké objemy vzorky do klasického injektora so zatvoreným deliacim výstupom je možné dávkovať pomocou techniky, ktorá využíva pretekanie pár solventu cez výstup ofuku septa (splitless injection by the vapour overflow technique). Vzorka sa dávkuje do horúceho injektora, pričom dochádza k náhlemu splynutiu a pary solventu spolu s prchavými látkami vychádzajú cez otvorený ofuk septa (septum purge outlet).

Pri dávkovaní veľkých objemov do PTV injektora je teplota injektora pod teplotou varu solventu a solvent sa eliminuje cez otvorený deliaci výstup (PTV solvent split injection). Po skončení odparovania solventu sa deliaci výstup zatvorí a analyty sa prenášajú do kolóny zahriatim injektora.



Obr. 1. Konštrukcie odparovacích komôriek používaných v kapilárnej plynovej chromatografii; a – split/splitless injektor, b – priamy injektor, c – systém odparovacia komôrka–predkolóna–ventil, d – systém in-line odparovacia komôrka–predkolóna–ventil

b) Priamy injektor (direct injector) (obr. 1b) sa odlišuje od split/splitless injektora tým, že nemá deliaci výstup. Kolóna je priamo spojená s odparovacou komôrkou.

c) V systéme odparovacia komôrka–predkolóna–ventil pre elimináciu pár solventu (vapourising chamber–precolumn–solvent split) (obr. 1c) je odparovacia komôrka pripojená k predkolónu buď priamo (obr. 1b), alebo ako v „splitless“ móde (obr. 1a). Predkolóna je zakončená T-kusom, ktorý vedie nosný plyn/pary solventu buď do ventilu pre elimináciu pár, alebo do separačnej kolóny. Na rozdiel od systému a) separácia analytov od solventu sa uskutočňuje v predkolóne a nie priamo v odparovacej komôrke. To umožňuje dávkovanie vzorky do permanentne horúceho injektora bez programovania teploty. Predkolónu tvorí kus kapiláry bez stacionárnej fázy, môže byť zaradená aj zadržiavacia predkolóna so stacionárnou fázou, prípadne ich kombinácia.

d) Systém in-line odparovacia komôrka–predkolóna–ventil pre elimináciu pár solventu (obr. 1d) patrí medzi najdôležitejšie prevodníky na spojenie LC-GC. Na rozdiel od systému c) vyparovaciu komôrkou tvorí kus kapiláry, ktorá spája LC s GC (transfer line). Je to zvyčajne kapilára z taveného kremeňa s vnútorným priemerom 0,32 mm. Kapilára popri prenose LC frakcie a odparovacej komôrke plní zároveň funkciu predkolóny.

V tabuľke I je uvedený súhrn techník dávkovania (veľkých objemov) vzoriek pomocou opísaných odparovacích komôriek. Techniky sú zoradené do dvoch skupín:

- klasické techniky, pri ktorých je teplota injektora konštantná a zvyčajne vysoká, daná odparovaním analytov,
- PTV techniky, pri ktorých je počiatočná teplota injektora relatívne nízka, upravená na odparovanie solventu a po skončení dávkovania sa teplota programovateľne zvyšuje, aby sa odparili aj analyty.

V ďalšej časti opíšeme podrobnejšie len tie systémy s odparovacími komôrkami, ktoré umožňujú dávkovanie veľkých objemov vzorky.

Tabuľka I

Techniky dávkovania vzoriek pomocou odparovacích komôriek

Odparovacie komôrky s izotermickou teplotou odparovania

- Klasické dávkovanie s deličom (obr. 1a)
- Klasické dávkovanie bez deliča (obr. 1a)
- Dávkovanie bez deliča s pretekaním pár solventu^a (obr. 1a)
- Priame dávkovanie (obr. 1b)
- Dávkovanie systémom horúca odparovacia komôrka–predkolóna–ventil pre elimináciu pár solventu^a (obr. 1c)

Odparovacie komôrky s programovateľnou teplotou odparovania (PTV)

- PTV dávkovanie s deličom (obr. 1a)
- PTV dávkovanie bez deliča (obr. 1a)
- PTV priame dávkovanie (obr. 1b)
- PTV s deličom solventu^a (obr. 1a)
- Dávkovanie systémom PTV odparovacia komôrka–predkolóna–ventil pre elimináciu pár solventu^a (obr. 1c)

^a Techniky, ktoré umožňujú dávkovanie veľkých objemov

Odparovanie kvapaliny v horúcej komôrke môže spôsobiť nasledujúce problémy⁴:

- a) Oneskorené odparovanie (delayed evaporation) po nahromadení pravdepodobne prehriatej kvapaliny tvorí relatívne veľký objem pár v krátkom čase a spôsobuje tlakovú vlnu.
- b) Striekacie kvapaliny (shooting liquid) – neodparená vzorka prechádza počas dávkovania až do (pred)kolóny a zaplavuje ju, čo vedie k deformácii tvaru píkov. Vrstva pary oddeľuje kvapalinu od horúceho povrchu, takže kvapalina môže prechádzať cez naplnený liner takmer bez odporu. K striekaniu kvapaliny dochádza hlavne, keď sa kvapalina zhromažďuje na konci ihly striekačky, alebo kapiláry spájajúcej LC s GC, a potom kvapká na horúci povrch náplne. Aby sa tomu zabránilo, kvapalina sa musí privádzať priamo na povrch náplne.
- c) Zaplavenie odparovacej komôrky (flooding of the vapourising chamber) ešte neodparenou vzorkou. K tomu dochádza, keď sa celá komôrka ochladí na teplotu varu solventu (alebo rosného bodu zmesi plyn/para) v dôsledku nedostatočného prenosu tepla do zóny odparovania.
- d) V dôsledku odporu odparovacej komôrky voči eliminácii pár solventu je tlak pár solventu vyšší, ako tlak nosného plynu. Vtedy dochádza k spätnému toku pár solventu (backflow) do prívodného systému nosného plynu.

Tieto problémy sa dajú eliminovať vhodnou voľbou odparovacej komôrky⁴ (napr. kremenná kapilára, alebo odparovacie komôrky plnené sorbentom), alebo dávkovaním vzorky pri dostatočne nízkej teplote.

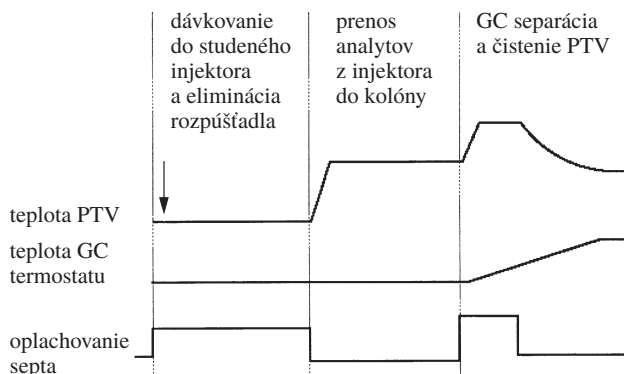
3. Techniky dávkovania veľkých objemov do odparovacej komôrky s programovateľnou teplotou odparovania (PTV)

Hlavnou prednosťou injektora s programovateľnou teplotou je možnosť dávkovania vzorky do „studeného“ injektora. Tým sa predchádza nielen problému diskriminácie vysokovrúcich analytov dobre známemu aj pri nástreku malých objemov, ale hlavne problémom spojeným s búrlivým odparovaním kvapaliny pri styku s horúcim povrchom injektora^{4,5}. Konštrukcia PTV injektora sa veľmi podobá na klasický „split/splitless“ injektor. Hlavný rozdiel medzi klasickým „split/splitless“ injektorom a PTV injektorom je kontrola teploty. V PTV injektore sa odparovacia komôrka môže rýchlo zahrievať alebo chlaďiť. Teplota sa zvyšuje priamym alebo nepriamym odporovým zahrievaním, zahrievacími blokmi, alebo predhriatym stlačeným vzduchom. Na chladenie sa využíva kvapalnú CO₂, alebo dusík a Peltierove články⁶.

Pre dávkovanie veľkých objemov pomocou PTV injektora existuje niekoľko techník, ktoré sú podrobnejšie opísané v prehľadovej publikácii⁶ a sú spracované v nasledujúcich podkapitolách.

3.1. PTV s deličom solventu (PTV in solvent vent mode)

Celý proces pozostáva z troch krokov: dávkovanie, eliminácia prevažnej časti solventu a prenos látok z injektora do kolóny. Relevantné parametre a ich zmeny v jednotlivých krokoch sú znázornené⁷ na obr. 2. Vzorka sa dávkuje pri teplote injektora pod teplotou varu solventu, zvyčajne medzi 0–50 °C pre bežne používané organické rozpúšťadla. Maxi-

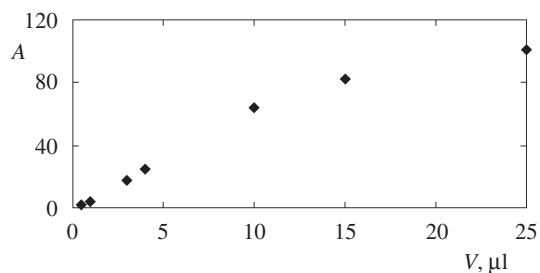


Obr. 2. Princíp dávkovania veľkých objemov do PTV injektora pracujúceho v móde s deličom solventu

málna retencia látok v lineri sa dosahuje nízkou teplotou (cold trapping) a zachytením v solvete (solvent trapping). Počas dávkovania a eliminácie pár solventu je deliaci ventil otvorený. Po takmer úplnej eliminácii solventu sa deliaci ventil zatvorí a analyty sa prenášajú do kolóny zahriatím injektora (splitless transfer). Po ukončení prenosu sa deliaci ventil opäť otvorí a teplota injektora sa zvýši na takú hodnotu, aby sa odstránili vysokovrúce zložky z matrice vzorky. Počas prenosu analytov je teplota kolóny pod teplotou varu solventu, aby sa uľahčilo zaostrenie analytov na vstupe do kolóny. V niektorých prípadoch môže byť výhodné využívať programovanie tlaku. Nízky vstupný tlak počas nástreku a eliminácie pár zvyšuje rýchlosť odparovania solventu, zatiaľ čo vysoký tlak urýchľuje prenos analytov z injektora do kolóny a znižuje termálny rozklad. Pri dávkaní veľkých objemov do PTV injektora pracujúceho v móde s deličom solventu, eliminácia solventu, ako aj separácia solventu a analytov, prebiehajú v injektore súčasne. Prchavé látky sa môžu odparovať spolu so solventom a unikajú cez otvorený deliaci ventil. Parametre, ktoré ovplyvňujú proces odparovania solventu a výťažnosť predovšetkým prchavých analytov, sú nasledovné^{8,9}: objem vzorky dávkaný jednorázovo, prípadne rýchlosť dávkovania vzorky, počiatková teplota v PTV, prítok nosného plynu cez deliaci ventil počas dávkovania, vstupný tlak, doba otvorenia deliaceho ventilu, veľkosť lineru a jeho tvar, prípadne typ sorbenta, ktorým sa plní liner. Ako je zrejme, veľký počet parametrov robí proces optimalizácie pomerne zdĺhavý.

Kapacita lineru určuje maximálny objem kvapaliny, V_{\max} ktorý je možné jednorázovo (at-once) dávkovať do lineru bez jeho zaplavenia a následného úniku kvapaliny cez deliaci ventil, teda strát prchavých aj neprchavých analytov v nej rozpustených. Kapacita lineru sa experimentálne určuje vizuálne, alebo meraním odozvy analytu v závislosti od dávkaného objemu pre „splitless“ dávkovanie do studeného injektora (obr. 3). Ako je zrejme z obr. 3, plocha píku hexadekánu lineárne narastá s dávkaným objemom až po 10–15 μl . Pre väčšie dávkané objemy sa začína zakrivovať v dôsledku preťaženia lineru. Zaplavená zóna vytvorená solventom presahuje dĺžku lineru, kvapalina preteká cez dno lineru a je unášaná nosným plynom cez deliaci ventil. V_{\max} je teda 10 μl .

PTV injektory sú zvyčajne vybavené úzkymi linerami s vnútorným priemerom okolo 1 mm. Takéto linery môžu zadržať



Obr. 3. Určenie kapacity lineru; použitý liner – „open baffled“ s vnútorným priemerom 2 mm, solvent – dichlórmetán, určený V_{\max} je 10 μl , A – plocha píku

len relatívne malé objemy kvapaliny⁷ (10–25 μl). Pri dávkaní väčších objemov vzorky je nevyhnutné kontrolovať rýchlosť dávkovania. Kapacita lineru sa dá zvýšiť použitím linerov s väčším vnútorným priemerom, alebo naplnením lineru vhodným sorbentom. Použitím lineru s vnútorným priemerom 2,3 mm naplneného sklenenou vatou (dĺžka stĺpca 4 cm) sa zvýšila jeho kapacita na 150 μl , ktoré je možné dávkovať naraz, bez kontroly rýchlosti⁸. Liner s väčším vnútorným priemerom a naplnený sorbentom spôsobuje dva problémy. Po prvé, kvantitatívny prenos analytov z injektora do kolóny trvá dlhšie a analyty sú vystavené dlhšiu dobu vyššej teplote, čo zvyšuje pravdepodobnosť ich tepelnej degradácie. Po druhé, aktívne miesta na sorbente môžu viesť k degradácii analytov, alebo k neúplnému prenosu neprchavých analytov. Pre výber vhodného lineru navrhli Mol a spol.⁸ nasledovné kritériá: 1) Na analýzu termolabilných látok sú vhodné linery s vnútorným priemerom cca 1 mm bez sorbentu; pri jednorázovom dávkaní je maximálny dávkaný objem do 20 μl , väčšie objemy je nutné dávkovať kontrolovanou rýchlosťou. 2) Na analýzu termostabilných látok sa môžu použiť linery s vnútorným priemerom 2,5–5 mm; objemy do 150 μl je možné dávkovať jednorázovo, ak je liner naplnený sorbentom, väčšie objemy vyžadujú dávkovanie kontrolovanou rýchlosťou. Dlhší čas potrebný na prenos látok z lineru s väčším vnútorným priemerom sa dá čiastočne kompenzovať zvýšením vstupného tlaku počas prenosu, s následným zvýšením rýchlosti prítoku nosného plynu a urýchlením prenosu látok z injektora do kolóny.

Ďalší parameter, ktorý je potrebné optimalizovať pri dávkaní veľkých objemov do PTV injektora, je čas potrebný na odparenie solventu, teda doba otvorenia deliča solventu. Predčasné zatvorenie deliča solventu spôsobuje rekondenzáciu veľkého množstva solventu na vstupe do kolóny s následnou deformáciou tvaru píkov eluujúcich na začiatku chromatogramu. Zatvorenie deliča príliš neskoro, po odparení aj posledných zvyškov solventu, spôsobuje neprimerané straty prchavých látok. Čas potrebný na elimináciu solventu, skôr ako sa začne prenos analytov do kolóny, závisí od rýchlosti odparovania solventu. Odparovanie solventu spôsobuje ochladenie lineru až o niekoľko desiatok stupňov (cooling effect), ktoré sa prejavuje hlavne v plných lineroch v dôsledku pomalého prenosu tepla zo stien lineru na miesto odparovania. Teplota v lineri klesá, až kým odparovanie nie je také pomalé, že ochladenie je kompenzované prenosom tepla zo stien lineru. Po úplnom odparení solventu teplota opäť vystúpi na pôvodnú teplotu PTV injektora. Stupeň ochladenia lineru závisí od

rýchlosti odparovania solventu, počiatočnej teploty PTV injektora, prietoku nosného plynu cez delič solventu a od vstupného tlaku⁸. Pokles teploty v lineri je výraznejší počas odparovania prchavých rozpúšťadiel, pri vyššej počiatočnej teplote PTV injektora a pri vyššom prietoku nosného plynu cez delič solventu. Na druhej strane, rýchlosť odparovania solventu klesá s rastúcim vstupným tlakom. Nárast rýchlosti odparovania solventu nie je proporcionálny s rastúcim prietokom cez deliaci ventil, respektíve s klesajúcim vstupným tlakom, pretože rýchlejšie odparovanie je čiastočne kompenzované silnejším chladením. Chladiaci účinok veľkého množstva odparujúceho sa solventu vedie k vzniku nielen axiálneho, ale aj pozdĺžneho teplotného gradientu v lineri³. Preto jedným z problémov PTV injektora pracujúceho v móde s deličom solventu je rovnomerné udržiavanie nastavenej teploty pozdĺž celej dĺžky lineru, čo je kritické hlavne počas dávkovania veľkých objemov kontrolovanou rýchlosťou.

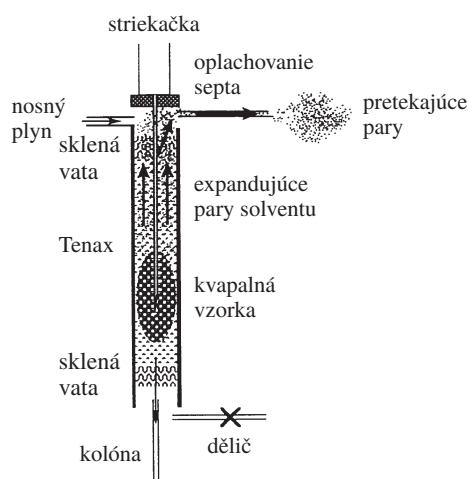
Optimalizácia kritických parametrov PTV injektora (počiatočná teplota injektora, prietok nosného plynu cez deliaci ventil, doba odparovania solventu, rýchlosť dávkovania), ako aj počiatočnej teploty GC termostatu je diskutovaná v cit.¹⁰

3.2. PTV bez deliča solventu (PTV in splitless mode)

Vzorka sa dávkuje pri teplote pod alebo blízko teploty varu rozpúšťadla korigovanej na daný tlak. Počas dávkovania je deliaci ventil zatvorený a solvent sa eliminuje cez analytickú kolónu. Prchavé látky, ktoré sa odparujú spolu so solventom, neunikajú cez deliaci ventil, ale sa koncentrujú v stacionárnej fáze separačnej kolóny, ktorej hrúbka narastá v dôsledku zmáčania solventom (phase-soaking effect). Prietok nosného plynu cez injektor je daný (a zhodný s) prietokom cez kolónu, čo v porovnaní s dávkovaním s deličom výrazne predlžuje čas potrebný na elimináciu solventu.

3.3. PTV bez deliča a s pretekaním pár solventu (PTV splitless overflow alebo Splitless large volume injection with vapour overflow)

Princíp dávkovania veľkých objemov vzorky týmto spôsobom do PTV injektora alebo do klasického „split/splitless“ injektora¹¹ je znázornený¹² na obr. 4. Vzorka sa dávkuje pri teplote vysoko nad teplotou varu rozpúšťadla do spodnej časti lineru naplneného vhodným sorbentom. Prietok nosného plynu je zastavený. Deliaci ventil je zatvorený a ventil na oplachovanie septa (septum purge) je široko otvorený. Cez ten unikajú expandujúce pary búrlivo sa odparujúceho solventu a prchavých analytov. V dôsledku náhleho odparovania solventu dochádza k zníženiu teploty v lineri a vytvárajú sa chladné miesta. Retencia látok v miestach odparovania solventu je výsledkom nízkej teploty a solvatácie¹³. Na konci odparovania sa teplota v lineri rýchlo zvyšuje na pôvodnú teplotu. Nosný plyn opäť začína prúdiť cez odparovaciu komôrku a začína sa prenos analytov z injektora do kolóny. Teplota kolóny sa udržiava aspoň 20 °C nad teplotou varu solventu (korigovaná na vstupný tlak), aby sa zabránilo zaplaveniu kolóny rekondenzujúcimi parami solventu¹². Použitie tejto techniky je obmedzené len na vyššie vrúce analyty, pretože počas odparovania unikajú cez ventil pre oplachovanie



Obr. 4. Dávkovanie veľkých objemov vzorky bez deliča s pretekaním pár solventu

septu spolu so solventom aj prchavé analyty. Táto metóda bola použitá aj na priame dávkovanie vodných vzoriek^{14,15}.

3.4. PTV v adsorpčno-termálnom móde (adsorption/thermal desorption alebo SPE/thermal desorption PTV)

Na rozdiel od predchádzajúcich troch techník sa táto metóda používa len na priame dávkovanie vodných vzoriek^{16,17}. Vodná vzorka vo forme kvapaliny sa pretláča vysokým prietokom nosného plynu cez liner naplnený vhodným sorbentom. Analyty sa adsorbujú podobne ako pri extrakcii na tuhej fáze. Kvapalina odchádza cez otvorený deliaci ventil. Aby sa zabránilo prieniku vody do kolóny, zavádza sa protiprúd nosného plynu od kolóny smerom k injektoru. Po vysušení sorbentu prúdom nosného plynu (dusíka) sa zachytené látky desorbujú zahriatím injektora a prenášajú prúdom nosného plynu do kolóny.

3.5. Dávkovanie do systému horúca odparovacia komôrka-predkolóna-ventil pre skorú elimináciu pár (hot vapourising chamber-precolumn-solvent vapour exit system)

Pri dávkovaní veľkých objemov vzorky do PTV injektora, pracujúceho v móde s deličom solventu (časť 3.1.), a pri dávkovaní do klasického „split/splitless“, alebo PTV injektora v móde bez deliča s využitím pretekania pár (časť 3.3.) prebieha odparovanie solventu a separácia solvent-solút súčasne v tej istej oblasti odparovacej komôrky. To kladie protikladné požiadavky na počiatočnú teplotu odparovacej komôrky. Účinné odparovanie solventu s následným chladiacim efektom vyžaduje vysokú teplotu. Na druhej strane, obmedzenie strát prchavých látok počas eliminácie solventu vyžaduje čo najnižšiu teplotu. Priestorové oddelenie týchto dvoch procesov, teda odparovania solventu a separácie solvent-solút, by

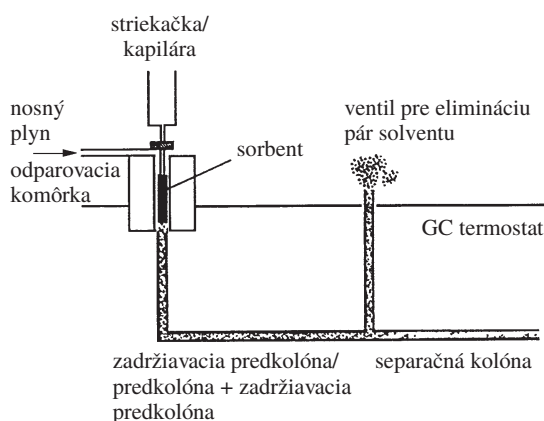
Tabuľka II
 Aplikácie dávkovania veľkých objemov vzorky do odparovacej komôrky v spojení s GC a LC-GC analýzou

Analyt	Vzorka	Príprava vzorky ^a	Objem dávkovaný do GC	Spôsob dávkovania	Detektor ^b	Medza detekcie	Cit.
Polárne N, P-obsahujúce pesticídy/organochlórované pesticídy	riečna voda	off-line SPE (C_{18}) extrakcia 1 l vody/off-line LLE 1 l vody petroleum éterom	60 μ l extraktu vody/100–400 μ l extraktu vody	PTV v SSM	NPD/ ECD	0,03–1 ng.l ⁻¹ v extrakte/0,005–0,025 ng.l ⁻¹ v extrakte	7
Polycyklické aromatické uhľovodíky	sedimenty	soxhlet extrakcia sedimentu hexán:acetón, 1:1	50 μ l extraktu sedimentu		MS-SIM	0,75 ng.g ⁻¹ sedimentu	
Mono-, dikarboxylové kyseliny, benzoové kyseliny a fenoly	voda, anaeróbné bakteriálne kultúry	5 ml LLE do <i>t</i> -butyl metyl éteru, <i>in-vial</i> metylácia 150 μ l extraktu	100 μ l; 70 μ l.min ⁻¹	PTV v SSM plnený sklenenou vatou	MS, „full scan“	0,04–0,1 μ mol.l ⁻¹	19
Alkylbenzény, chlórované benzény a fenoly, nitrobenzény, atrazín, fenatrin, trifluralin	voda	–	1000 μ l vzorky	PTV v SSM plnený Tenaxom	FID	–	20
Toluén, etylbenzén, <i>p</i> -dichlórbenzén, 1,2,4-trichlórbenzén, lindán, heptachlór	riečna voda, moč, sérum	predkoncentrácia 2,25 ml vody/0,5 ml moča/0,5 ml séra na „open-tubular trapping column“, desorpčia s CH_2Cl_2	75 μ l	PTV SSM	FID	ppt – nízka ppb	21
Nitro-pížmové zlučieniny, PCBs, organochlórované pesticídy	ľudský tuk	off-line extrakcia 1 g tuku zmesou voda/acetón/petroleum éter, GPC čistenie	12,5 μ l	PTV v SSM prázdny liner	AED	–	22
Mono-, di-, tributylcinitické zlučieniny	sedimenty a biomateriál	mikrovlhová extrakcia a derivatizácia	5–20 μ l	PTV v SSM plnený Tenaxom	QF AAS	5 ng.g ⁻¹	23
Triazíny, organochlórované a organofosforečné pesticídy	povrchová voda	–	1000 μ l vodnej vzorky	PTV v SSM plnený Tenaxom TA	MS-SIM	0,01 μ g.l ⁻¹	24
Atrazín, desetylatriazín, simazin, alachlór, metolachlór	morská voda	off-line SPE 200 ml vzorky	40 μ l; 1,7 μ l.s ⁻¹	PTV v SSM prázdny liner	EI-MS/MS, PCI-MS/MS	0,5–5 ng.l ⁻¹	25
385 pesticídov	ovocie a zelenina	off-line extrakcia, GPC čistenie	12,5 μ l	PTV v SSM, prázdny liner	AED	10 μ g.kg ⁻¹ ovocia, zeleniny	26

Tabuľka II – pokračovanie

Analyt	Vzorka	Príprava vzorky ^a	Objem dávkovný do GC	Spôsob dávkovania	Detektor ^b	Medza detekcie	Čit.
Fenylmočoviny a triazíny	voda	off-line LLE, 500 ml s 3×50 ml CH ₂ Cl ₂ , derivatizácia	100 µl, 500 µl; 90 µl.min ⁻¹	PTV v SSM, prázdny liner	iónová pasca	0,02–0,07 µg.l ⁻¹	27
Irgarol 1051 (s-triazín)	voda	off-line SPE 200 ml vzorky	40 µl; 1,7 µl.s ⁻¹	PTV v SSM, prázdny liner	MS/MS	0,1 ng.l ⁻¹	28
Triazíny, organofosforečné pesticidy, fenylmočoviny	voda	off-line LLE 20 ml vzorky	25–100 µl; 2,5 µl.s ⁻¹	„split-splitless“ injektor-predkolóna-SVE	ECD, NPD, FID	0,1 µg.l ⁻¹	29
Polycyklické aromatické uhľovodíky	cestné splašky	off-line mikroextrakcia 800 ml vody do 2 ml toluénu	70 µl	„split-splitless“ injektor plnený Chromosorbom W	MS-SIM	0,2–1,1 ng.l ⁻¹	30
Steroly	olivový olej	on-line RPLC-GC predeparácia zriedeného oleja	1050 µl LC eluentu MeOH:H ₂ O (75:25); 1400 µl.min ⁻¹	PTV SSM plnený Tenaxom TA (80–100 mesh)	FID	110–302 µg.l ⁻¹ oleja	31
Ftaláty	pitná a riečna voda	on-line RPLC-GC 10 ml vzorky	720 µl MeOH:H ₂ O (85:15); 100 µl.min ⁻¹	odparovacia komôrka-predkolóna-ventil pre elimináciu pár	MS „full scan“	0,005–0,010 µg.l ⁻¹	32
Triazíny	riečna voda	priame dávkovanie vzorky <i>in-vial</i> extrakcia <i>t</i> -butyl-metyléterom	500 µl; 10 µl.min ⁻¹ 300 µl; 250 µl.min ⁻¹	PTV v SSM plnený Tenaxom	NPD	0,01–0,02 µg.l ⁻¹ / 0,01–0,02 µg.l ⁻¹	9
Pesticidy	riečna voda	on-line RPLC-GC 50 µl vzorky	500–1400 µl MeOH: H ₂ O (70:30); 100 µl.min ⁻¹	PTV v SSM plnený Tenaxom TA	NPD	0,04–1,5 ng.l ⁻¹	33
Polycyklické aromatické uhľovodíky	pentán	–	120 µl	PTV v SSM plnený Chromosorbom W (60–80 mesh)	FID	–	34
Alkány	minerálny olej	zriedenie pentánom	100 µl	PTV v SSM plnený Chromosorbom W (60–80 mesh)	FID	–	35

^a LLE – extrakcia kvapalina–kvapalina, GPC – gélová chromatografia, PTV v SSM – injektor s programovateľnou teplotou odparovania pracujúci v móde s deličom solventu, SVE – ventil pre elimináciu pár solventu, RPLC-GC – kvapalinová chromatografia s obrátenými fázami v kombinácii s plynovou chromatografiou; ^b QF AAS – atómový absorpčný spektrometer s kremennou pieckou, EI – elektrónová ionizácia, PCI – pozitívna chemická ionizácia, MS – hmotnostný spektrometer, SIM – selektívne monitorovanie iónov, AED – atómový emisný detektor, ECD – detektor elektrónového záchytu, NPD – detektor na dusík a fosfor, FID – plameňovoionizačný detektor, PCBs – polychlórované bifenyly, TBME – *t*-butylmetyléter



Obr. 5. Schéma systému pre dávkovanie veľkých objemov vzorky pozostávajúceho z odparovacej komôrky, predkolóny a ventilu pre skorú elimináciu pár solventu

značne uľahčilo optimalizáciu. Schéma takéhoto systému, ktorý pozostáva z odparovacej komôrky so sorbentom, predkolóny, ventilu pre skorú elimináciu pár a analytickej kolóny, je znázornená³ na obr. 5. Vzorka sa dávkuje regulovanou rýchlosťou automatickým dávkovačom, alebo cez kapiláru spájať LC s GC. Odparovacia komôrka plnená sorbentom sa izotermicky zahrieva na 250–300 °C. Pri tejto teplote dochádza k súčasnému odparovaniu solventu aj analytov. Odparovacia komôrka môže byť buď klasický „split/splitless“ injektor, alebo PTV injektor. Injektor s programovateľnou teplotou by mohol byť výhodný hlavne pre analýzu tepelne labilných zlúčenín. Vysokovrúce vedľajšie produkty z matrice ostávajú adsorbované na sorbente, čím sa chráni predkolóna, resp. kolóna. Pary solventu sa eliminujú prúdom nosného plynu cez predkolónu a SVE ventil. Rekondenzáciou časti solventu v predkolóne sa dosiahne separácia solvent–solút a zaostrenie počiatočných zón analytov účinkom solvent efektu, zmáčania stacionárnej fázy solventom a rozdielneho pomeru stacionárnych fáz v predkolóne a separačnej kolóne. Pre solventy bez zmáčacích schopností alebo agresívne solventy sa dá rekondenzácii pár solventu v predkolóne zabrániť jednoduchým zvýšením teploty GC termostatu a menej selektívna separácia solvent–solút (nepriťomnosť solvent efektu) prebieha len v zadrživacej predkolóne (tj. v 2–3 m predkolóne so stacionárnou fázou) účinkom rozdielnej hrúbky stacionárnych fáz. V tomto prípade má eliminácia pár solventu v prúde nosného plynu dodatočnú výhodu (v porovnaní s elimináciou pár samoexpanziou), že zriedením pár nosným plynom sa znižuje rosny bod¹⁸. Teda teplota zadrživacej predkolóny sa môže úmerne znížiť, čím sa zvýši retencia látok v stacionárnej fáze a zlepši sa zaostrenie ich počiatočných zón.

4. Aplikácie

Technika dávkovania veľkých objemov s využitím PTV injektora v adsorpčno/termálne desorpčnom móde nie je vhodná pre dávkovanie veľkých objemov organických solventov. Z ostatných uvedených techník sa najviac využíva PTV s deličom solventu. Dávkovanie veľkých objemov s PTV v splitless móde je menej vhodné, pretože eliminácia solventu je

neprimerane dlhá, a dávkovanie do klasického „split/splitless“ injektora alebo do PTV injektora s pretakaním pár solventu sa dá aplikovať len na relatívne vysokovrúce zlúčeniny.

Niektoré aplikácie dávkovania veľkých objemov vzorky do odparovacej komôrky sú uvedené v tabuľke II.

5. Záver

Vo väčšine prípadov sa na dávkovanie veľkých objemov používa PTV injektor pracujúci v móde s deličom solventu. Veľkosť dávkovanej objemu závisí od rozmerov a plnenia linera a dá sa zvýšiť opakovaným jednorázovým dávkovaním, alebo dávkovaním s kontrolovanou rýchlosťou. Pozornou optimalizáciou parametrov počas eliminácie solventu (typ linera a sorbent, kryogenické chladenie injektora, prietok nosného plynu cez deliaci výstup, vstupný tlak) je možné redukovať straty prchavých látok. Systém odparovacia komôrka–predkolóna–ventil pre elimináciu pár solventu spája výhody dávkovania do „on-column“ injektora a do odparovacej komôrky. Na jednej strane nedochádza k stratám prchavých analytov, ktoré sa zachytávajú a koncentrujú účinkom solvent efektu v predkolóne bez stacionárnej fázy. V prípade, že solvent nezmača povrch predkolóny, alebo je agresívny, dá sa rekondenzácii solventu v predkolóne zabrániť jednoduchým zvýšením teploty GC termostatu. Vtedy menej selektívna separácia solvent–solút a retencia prchavých analytov prebieha v zadrživacej predkolóne. Na druhej strane vysokovrúce interferujúce komponenty z matrice vzorky neaktivujú predkolónu, keďže ostávajú zachytené na sorbente v odparovacej komôrke, ktorý sa môže podľa potreby meniť.

Súčasťou riešenia projektu 1/9126/02 (VEGA MŠ SR) je aj táto publikácia.

LITERATÚRA

- Korenková E., Matisová E., Slobodník J.: Chem. Listy 95, 528 (2001).
- Korenková E.: *Rýchla plynová chromatografia a predkoncentračné techniky, Bratislava 2000*, zborník príspevkov. CHTF STU, Bratislava 2000.
- Grob K., Biedermann M.: J. Chromatogr., A 750, 11 (1996).
- Boderius U., Grob K., Biedermann M.: J. High Resolut. Chromatogr. 18, 573 (1995).
- Mol H. G. J., Janssen H. G. M., Cramers C. A., Vreuls J. J., Brinkman U. A. T.: J. Chromatogr., A 703, 277 (1995).
- Engewald W., Teske J., Efer J.: J. Chromatogr., A 842, 143 (1999).
- Mol H. G. J., Althuisen M., Janssen H.-G., Cramers C. A.: J. High Resolut. Chromatogr. 19, 69 (1996).
- Mol H. G. J., Janssen H.-G., Cramers C. A.: J. High Resolut. Chromatogr. 18, 19 (1995).
- Mol H. G. J., Hendriks J. M., Janssen H.-G., Cramers C. A.: J. High Resolut. Chromatogr. 18, 124 (1995).
- Stan H. J., Linkerhägner M.: J. Chromatogr., A 727, 275 (1996).
- Kaufmann A.: Chromatographia 46, 275 (1997).
- Grob K., Brem S., Fröhlich D.: J. High Resolut. Chromatogr. 15, 659 (1992).

13. Grob K., Brem S.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 15, 715 (1992).
14. Grob K., Fröhlich D.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 16, 224 (1993).
15. Grob K., Fröhlich D.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 17, 792 (1994).
16. Teske J., Efer J., Engewald W.: *Chromatographia* 46, 580 (1997).
17. Teske J., Efer J., Engewald W.: *Chromatographia* 47, 35 (1998).
18. Hyötyläinen T., Grob K., Riekkola M. L.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 20, 657 (1997).
19. Zapf A., Stan H. J.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 22, 83 (1999).
20. Mol H. G. J., Janssen H. G. M., Cramers C. A., Brinkman U. A. T.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 16, 459 (1993).
21. Mol H. G. J., Janssen H. G. M., Cramers C. A.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 16, 413 (1993).
22. Linkerhägner M., Stan H. J., Rimkus G.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 17, 821 (1994).
23. Szpunar J., Ceulemans M., Schmitt V. O., Adams F. C., Łobiński R.: *Anal. Chim. Acta* 332, 225 (1996).
24. Müller S., Efer J., Engewald W.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 357, 558 (1997).
25. Steen R. J. C. A., Freriks I. L., Cofino W. P., Brinkman U. A. T.: *Anal. Chim. Acta* 353, 153 (1997).
26. Stan H. J., Linkerhägner M.: *J. Chromatogr., A* 750, 369 (1996).
27. Charrêteur C., Colin R., Morin D., Péron J. J.: *Analysis* 26, 8 (1998).
28. Steen R. J. C. A., Leonards P. E. G., Brinkman U. A. T., Cofino W. P.: *J. Chromatogr., A* 766, 153 (1997).
29. Suzuki T., Yaguchi K., Ohnishi K., Yamagishi T.: *J. Chromatogr., A* 662, 139 (1994).
30. Kubinec R., Kuráň P., Ostrovský I., Soják L.: *J. Chromatogr., A* 653, 363 (1993).
31. Señoráns J., Herraiz M., Tabera J.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 18, 433 (1995).
32. Hyötyläinen T., Grob K., Biedermann M., Riekkola M. L.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 20, 410 (1997).
33. Perez M., Alario J., Vazquez A., Villén J.: *Anal. Chem.* 72, 846 (2000).
34. Magni P.: *Proceedings of the 20th International Symposium on Capillary Chromatography* (Sandra P., Rackstraw A. J., ed.). Riva del Garda 1998.
35. Magni P., Munari F., Trestianu S.: *Proceedings of the 20th International Symposium on Capillary Chromatography* (Sandra P., Rackstraw A. J., ed.). Riva del Garda 1998.

E. Korenková^a, E. Matisová^b, and J. Slobodník^a (^a*Environmental Institute, Koš*, ^b*Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic*): **Large-Volume Injection in Capillary Gas Chromatography Using PTV Injector**

The review deals with large-volume injection techniques in capillary GC employing classic split/splitless and programmable-temperature vapourisation chambers. The basic principles, advantages and limitations of large-volume injection using a programmable temperature vapouriser operating in the solvent vent mode, splitless large-volume injection with vapour overflow and a hot vapourisation chamber-precolumn-solvent vapour exit system are described. An overview of applications is given.

POLYFENOLOVÉ LÁTKY PIVA – PŘIROZENÉ ANTIOXIDANTY

JAROSLAV ČEPIČKA a MARCEL KARABÍN

Ústav kvasné chemie a bioinženýrství, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: Jaroslav.Cepicka@vscht.cz

Došlo dne 10.VIII.2001

Klíčová slova: polyfenoly, flavonoidy, antioxidanty

Obsah

1. Úvod
2. Chemická struktura přírodních polyfenolů piva
3. Reakce polyfenolů piva a jejich změny v technologii
4. Zdravotní a hygienické účinky polyfenolových složek piva
5. Závěr

1. Úvod

Pivo je oblíbený slabě alkoholický nápoj, který je pro svůj osvěžující charakter, příjemnou hořkou chuť a dietetické účinky velmi rozšířen u nás i v zahraničí. Jeho obliba se projevuje v celosvětovém růstu výroby.

Jedním z hlavních problémů pivovarského průmyslu je zajištění dostatečně vysoké trvanlivosti piva. Současný trend směřuje k prodeji piva v lahvích a plechovkách, což je důsledek změny životního stylu a extenzivnějšího exportu. Všeobecně se dnes požaduje až roční garantovaná trvanlivost. Vysoká trvanlivost piva neznamená pouze zachování čisti, která je dnes samozřejmým požadavkem, ale také udržení všech ostatních kvalitativních vlastností, jako je chuť, vůně, barva a pěnivost, a to během transportu i při následném skladování. Bohužel ani sebelepší systém výroby a kontroly nedokáže jednoznačně zaručit, že finální výrobek bude mít dobrou senzoryckou stabilitu.

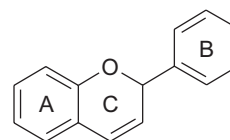
Jedny ze složek, které mají těsný vztah k popsaným kvalitativním znakům a stabilitě piva, jsou polyfenolové látky. Do piva se dostávají z ječmene, resp. sladu, chmele a chmelových výrobků jako přírodní složky, které dalekosáhle ovlivňují jeho senzorycké vlastnosti i celkovou trvanlivost.

Rostlinné polyfenoly jsou amorfni látky fenolické povahy, které jsou rozšířeny v nejrůznějších částech rostlin – v kůře, dřevě, listech, plodech, kořenech i v patologických útvech. Jsou charakteristické řadou zevních společných vlastností. Vyčiňují kůži, srážejí roztoky želatiny i alkaloidů, se železitými solemi dávají tmavé sraženiny, oxidují se v alkalickém prostředí atd. Jsou v rostlinné říši všudypřítomné, dodávají rostlinám charakteristické zbarvení, někdy příznačnou chuť plodům, ale nejčastěji jsou smyslově nevýrazné.

Jejich hlavními představiteli jsou flavonoidy, zahrnují se však mezi ně i kumarinové deriváty, chinony, ubichinony, štěpné produkty testinových kyselin, deriváty kyseliny chlorogenové a volné fenolové kyseliny.

2. Chemická struktura přírodních polyfenolů piva

Nejvíce zastoupenou skupinu polyfenolových složek piva představují flavonoidy, které patří do rozsáhlé skupiny rostlinných fenolů obsahujících v molekule dvě benzenová jádra spojená tříuhlíkatým řetězcem v uspořádání C₆-C₃-C₆ a jejichž struktura se odvozuje od skeletu heterocyklického flavanu (*I*).



I flavan

Uvedené polyfenoly se obvykle rozdělují do čtyř podskupin na chalkony, flavonoidy, flavonoly a anthokyanidiny¹. Chalkony jsou prvními intermediáty v biosyntéze flavonoidů vznikajícími reakcí mezi kyselinou kumarovou a třemi acetátovými jednotkami, katalyzovanou enzymem chalkonsynthasou (schéma 1). Další adice prenylu nebo geranylu mohou vést k prenylovaným chalkonům. Flavanonová struktura vzniká isomerací chalkonu enzymem chalkonisomerasou a její následná oxidace vede k flavanolům, kdežto redukce k flavanolům. Flavanolová polymerace může dále vést k dobře známým proanthokyanogenům. V tomto případě se vytváří vazba mezi C-8 kruhu A a C-4 prostředního můstku. Krátké polymery s méně než 10 jednotkami jsou obvykle označovány za oligomery, kdežto dlouhé řetězce polymerů jsou známy jako taniny².

Ze chmele se dostávají do piva navíc prenylované flavonoidy s prenylovým substituentem na kruhu A. Více než 80 % z nich tvoří xanthohumol, který přechází do piva v isomerované formě jako isoxanthohumol³.

Skupina flavanoidů je extrémně diverzifikovaná. Ve flavonech a iso flavonech je 2,3-dvojná vazba konjugovaná s 4-oxo funkcí, ve flavan-3,4-diolech jsou hydroxyskupiny na uhlících C-3 a C-4, ve flavan-3-olech je jen jedna hydroxyskupina v pozici C-3 a ve flavanonech je v pozici C-4 oxoskupina. B kruh se může také posunout do polohy C-3 nebo C-4, jak je tomu v případě isoflavonů a neoflavonů.

Do piva přecházející flavanoly ze chmele jsou reprezentovány hlavně flavan-3-oly katechinem (*II*) a anthokyanogeny (*III*) (cit.⁴). Autoři izolovali ze chmele odrůdy Bullion šest flavanoidních subfrakcí: monomery, dimery, trimery a tři polymerní frakce se zdánlivým polymeračním stupněm 3,76 až 11,7.

Z výsledků prezentovaných autory vyplynulo, že jednodu-

ché flavanoly (monomery, dimery a trimery) představují pouze menší díl chmelových flavanoidů. Nalezli dva monomery, katechin a epikatechin. Proanthokyanidin B1 (obsahující molekulu katechinu vázanou na epikatechin) a proanthokyanidin

B3 (dvě molekuly katechinu) tvořily většinu dimerové frakce, zatímco hlavním trimerem byl proanthokyanidin C2 (tři katechinové jednotky). Oligomerní frakce byla přítomna v největším množství a tvořila až 80 % flavanoidního extraktu chmele.

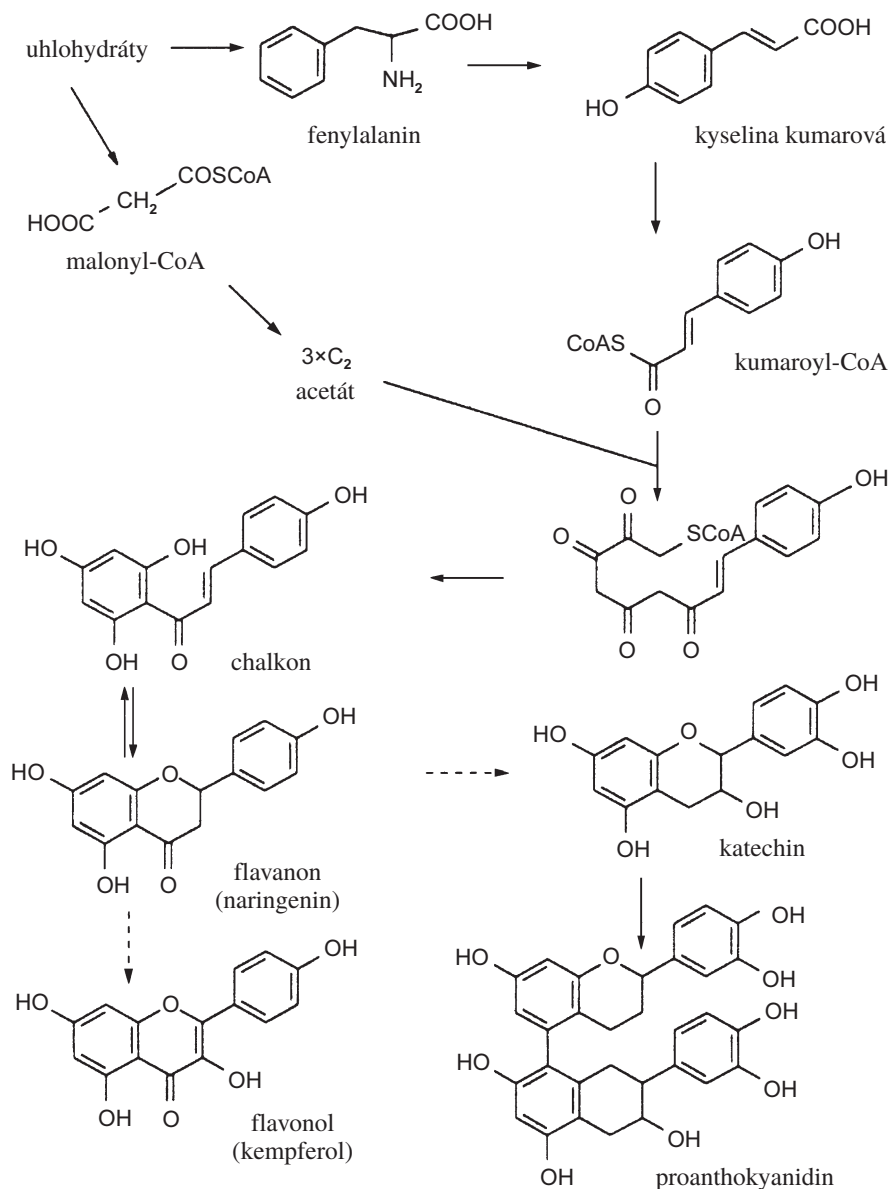
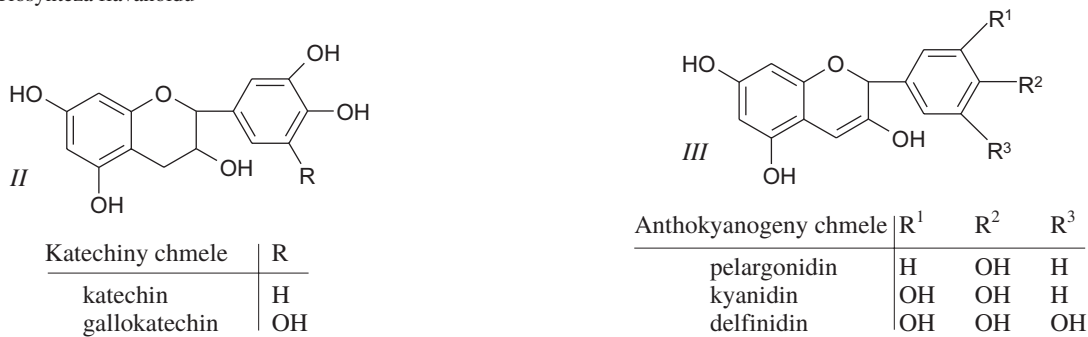


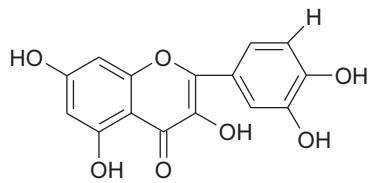
Schéma 1. Biosyntéza flavanoidů^{2,3}



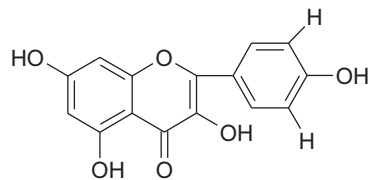
Flavanoly přicházejí do pivovarského procesu ze surovin převážně ve formě flavonolových glykosidů. Většina z nich byla identifikována jako mono-, di- a tri-glykosidy kvercetin (IV) a kempferolu (V) a bylo přítomno jen malé množství myricetinu. Čtyři hlavní zastoupené glykosidy byly kvercetin a kempferol- β -3-glukosidy a β -3-rutinosidy⁵.

Přestože chmelovar umožňuje extrakci 90 % flavonolových glykosidů, jsou nalézány ve velmi nízkých koncentracích jak v mladině, tak i v pivu. Přes jejich vysoké antioxidační účinky se předpokládá, že flavanoly jen málo přispívají k redukční síle chmele a mladiny. Čtyři hlavní glykosidy byly kvercetin, kempferol, β -3-glukosidy a β -3-rutinosidy^{6,7}. Podle VanSumere a spol.⁸ existuje velká variabilita v poměrech glykosidů u jednotlivých odrůd, což umožňuje identifikaci kultivarů.

Kumarinové deriváty jsou přímo ve chmelu, v ječmeni i ve sladu. Vyskytují se buď jako volné aglykony nebo jako glyko-



IV kvercetin



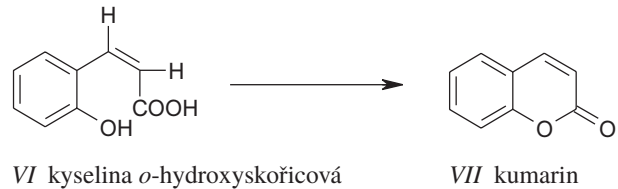
V kempferol

sidy, obvykle β -D-glukosidy^{9,10}. Jejich struktura je odvozena od laktónů *o*-hydroxykyselin, zejména kyseliny *o*-hydroxyskořicové (VI), resp. kumarinu (VII) (schéma 2).

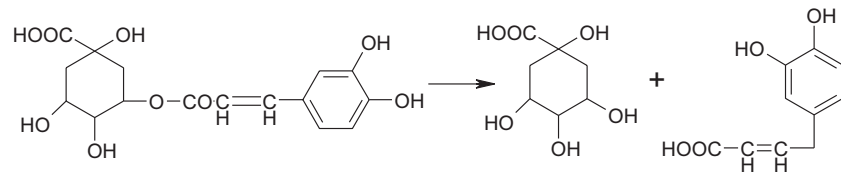
Chinony a ubichinony přecházejí do piva z ječmene a sladu pouze jako minoritní složky a jejich role je spojena s oxidoredukčními přeměnami¹¹. Deriváty kyseliny chlorogenové tvoří bohatou skupinu aromatických hydroxy- a methoxykyselin odvozených převážně od kyseliny chlorogenové (VIII), kyseliny kávové (X) (schéma 3) a kyseliny *p*-hydroxybenzoové (XI). Mohou snadno podléhat kondenzačním reakcím a oxidačním přeměnám na chinony, které se napojují na chemismus hnědnutí mladiny¹².

Aromatické kyseliny a stejné produkty testinových kyselin jsou představovány zejména kyselinou vanilinovou (XIV), ferulovou (XIX), syringovou (XV) a sinapovou (XX), které se vyskytují v klíčcích sladovaného ječmene i ve chmelu¹³. Do této skupiny polyfenolových látek patří i cukerné estery kyseliny gallové, častěji *m*-digallové a deriváty kyseliny ellagové (XXI), která je oxidačním produktem kyseliny gallové.

Z uvedeného přehledu je patrná široká diverzifikace polyfenolových složek přecházejících v průběhu pivovarského procesu do piva buď v nepozměněné, ale ještě častěji v pozměněné formě. Situace se stává navíc složitější tím, že důležitý zdroj polyfenolů piva, chmel, se v současné době stále více zpracovává ve formě chmelových výrobků (extraktů, pelet,

VI kyselina *o*-hydroxyskořicová

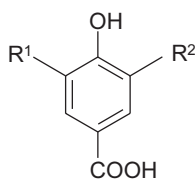
VII kumarin

Schéma 2. Tvorba kumarinu z kyseliny *o*-hydroxyskořicové

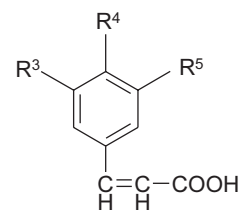
VIII kyselina chlorogenová

IX kyselina chinová X kyselina kávová

Schéma 3. Štěpení kyseliny chlorogenové



Deriváty kyseliny <i>p</i> -hydroxybenzoové	R ¹	R ²
XI kyselina <i>p</i> -hydroxybenzoová	H	H
XII kyselina protocatechová	OH	H
XIII kyselina gallová	OH	OH
XIV kyselina vanilinová	H	OCH ₃
XV kyselina syringová	OCH ₃	OCH ₃



Deriváty kyseliny skořicové	R ³	R ⁴	R ⁵
XVI kyselina skořicová	H	H	H
XVII kyselina <i>p</i> -kumarová	H	OH	H
XVIII kyselina kávová	H	OH	OH
XIX kyselina ferulová	H	OH	OCH ₃
XX kyselina sinapová	OCH ₃	OH	OCH ₃

hydrogenovaných a isomerovaných preparátů), při jejichž výrobě dochází ke změnám složení polyfenolových látek.

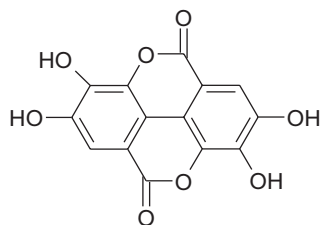
3. Reakce přírodních polyfenolů a jejich změny v technologii

V pivu je přítomna široká škála polyfenolových látek. Složky o nižší molekulové hmotnosti, představované zejména volnými aromatickými kyselinami, jsou přítomny v menší míře a méně se uplatňují v pivovarském procesu než složitější flavonoidy, zejména flavanoly a jim strukturálně podobné flavonoly.

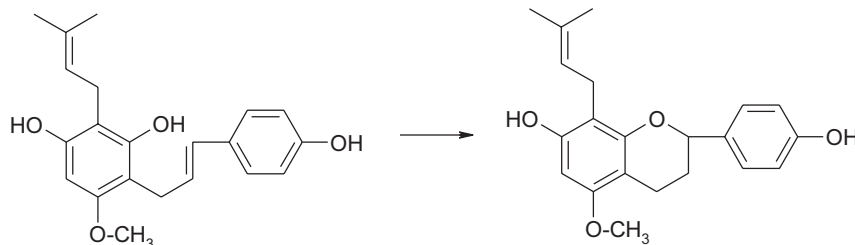
Toto jednoduché rozdělení potvrdil a upřesnil Ros^{14,15} v jedné z nejnovějších klasifikací polyfenolů vyskytujících se v pivovarském procesu. Polyfenolové látky rozdělil do dvou velkých skupin. První jsou fenolické kyseliny zahrnující deriváty kyseliny benzoové (ortho- i para-) a deriváty kyseliny skořicové (XVI). Do druhé podskupiny patří kyselina salicylová, kyselina gentisová, kyselina *p*-hydroxybenzoová (XI), kyselina protokatechová (XII), kyselina gallová (XIII), kyselina vanilinová (XIV) a kyselina syringová (XV). Do druhé podskupiny patří kyselina *p*-kumarová (XVII), kyselina kávová (XVIII), kyselina ferulová (XIX) a kyselina sinapová XX. Druhou velkou skupinou jsou flavonoidy. Ty jsou dále rozděleny na flavany (flavanoly a prokyanidiny), anthokyany a flavonoly.

V průběhu pivovarské technologie dochází k řadě chemických přeměn polyfenolových složek pocházejících z původních surovin, především v průběhu chmelovaru, kvašení, filtrace, a stabilizace koloidních vlastností piva. Neméně významnými změnami jsou procesy stárnutí piva, které se projevují snížením sensorické kvality dlouhodobě skladovaného piva. Jedná se o reakce hydrolytické, isomerační, kondenzační až polymerační a oxidoredukční.

Hydrolytické reakce vedou obvykle ke štěpení glykosidů



XXI kyselina ellagová



XXII xanthohumol

XXIII isoxanthohumol

Schéma 4. Isomerace xanthohumolu při chmelovaru¹⁶

na aglykony a odpovídající sacharidické složky a výrazně se v kvalitě hotového piva neuplatňují. Z isomeračních reakcí je nutno uvést především přeměnu xanthohumolu (XXII) na isoxanthohumol (XXIII) během chmelovaru¹⁶ (schéma 4).

Kondenzační až polymerační reakce se uplatňují především ve smyslu tvorby výšmolekulárních celků s vysokou srážecí aktivitou vůči bílkovinám extraktu piva. Tím dochází k tvorbě polyfenol-bílkovinných komplexů, které za určitých podmínek mohou vypadávat z roztoku, a tím vytvářet koloidní zákaly. Teorii vazeb polyfenolových látek na bílkoviny vypracoval Siebert a spol.^{17–20} Na základě studií modelových systémů v různých nápojích prokázali, že zákalotvorné polyfenolové složky mají dvě a více vazebných míst, kterými se váží na specifická místa zákalotvorných bílkovin, jejichž počet souvisí s obsahem aminokyseliny prolinu. Vazby polyfenolových složek na bílkoviny se uskutečňují na principu nekovaletních interakcí a tvorbou můstků mezi molekulami. Hydrofobní interakce se uplatňují ve větší míře než vodíkové můstky. Vazebná schopnost, specifita a dostupnost vazebných míst závisí na chemické a fyzikálně-chemické povaze polyfenolů. Důležitou roli v těchto procesech hraje i pH prostředí. Vhodnými stabilizačními postupy, dnes založenými především na adsorpci zákalotvorných prekurzorů na inertní filtrační materiály, lze tvorbu koloidních zákalů výrazně potlačit. Koloidní stabilizace piv se uplatňuje především při výrobě exportních piv s požadovanou dlouhodobou trvanlivostí a považuje se dnes za technicky vyřešenou.

Dosud nevyřešeným problémem pivovarské technologie však zůstává otázka sensorické stability piva, která přímo souvisí s oxidačně-redukčními procesy probíhajícími v pivu po naplnění do konzumního obalu. Uvedené procesy jsou souhrnně nazývány stárnutím piva a polyfenolové složky v něm hrají důležitou roli. Působením světla, tepla, kovových iontů, mechanického pohybu a dalších faktorů jsou iniciovány reakce, vedoucí ke tvorbě volných radikálů způsobujících autooxidaci polyneenasycených lipidických složek extraktu piva. To má za následek tvorbu těkavých karbonylových sloučenin odpovědných za nepříznivé chutové změny vyvolané širokou škálou karbonylových látek.

Tvorba karbonylových sloučenin probíhá několika různými mechanismy. Antioxidanty pak mohou působit jako „lapače“ volných radikálů a kyslíku a rovněž tak jako maskovací činidlo v důsledku tvorby chelátů s kovovými ionty. Polyfenoly a zejména flavanoidy jsou přitom považovány za nejúčinnější přirozené antioxidanty piva.

Irwin²¹ se spolupracovníky dospěli k závěru, že všeobecné ovlivnění chutové stability polyfenolovými látkami závisí na

absolutní i relativní koncentraci trihydroxy- i dihydroxy- flavanoidů v pivu. Bylo zjištěno, že trihydroxyflavany, např. prodelfinidin, mohou působit jako prooxidanty v mechanismu senzorkého stárnutí piva, zatímco dihydroxyflavany, např. katechin a prokyanidin B3 mohou chránit citlivé látky před oxidací a nejsou schopny vystupovat jako prooxidanty.

Biovin²² se spolupracovníky rovněž referuje o zcela jasné závislosti antioxidačních vlastností sladu, resp. sladiny na obsahu a skladbě polyfenolových látek. I podle těchto autorů tvoří polyfenoly hlavní přirozené antioxidanty piva a působí dvěma mechanismy, jako lapače volných radikálů a jako inhibitory aktivity lipoxygenas. Dále zjistili, že antioxidační účinnost sladu je závislá na odrůdě ječmene a technologii sladování.

Stárnutí piva se tak stává jedním z klíčových problémů pivovarského výzkumu a technologie. V současnosti se všeobecně uznává platnost radikálové teorie, podle níž se při stárnutí uplatňují zejména radikály organických i anorganických sloučenin, které podporují průběh radikálových procesů. Zvláštní význam při tom mají sloučeniny kyslíku, popř. jeho excitované stavy.

Polyfenolové složky piva mají silné antioxidační vlastnosti²³. Jsou např. schopny likvidovat hydroxylové radikály generované při fotolýze peroxidu vodíku, reagují s O_2^- a 1O_2 a s peroxyradikály, včetně terminace řetězové reakce během autooxidace mastných kyselin. Autoři zjistili, že aktivita flavonoidů klesá v pořadí myricetin > kvercetin > rhamnetin > naringenin > katechin > 5,7-dihydroxy-3',4',5'-trimethoxyflavon > kempferol > flavon. Aktivita vzrůstá s počtem hydroxylových skupin substituovaných na aromatickém kruhu B a přítomnost hydroxyly na C-3 a jeho glykosylace dále nezvyšuje „pohlčovací“ účinnost. Řada z přírodních polyfenolových složek je silnějšími antioxidanty, než jsou prokázány antioxidačně účinné vitaminy C, E a provitamin β -karoten.

4. Zdravotní a hygienické účinky polyfenolových složek piva

Přesný vliv polyfenolových složek piva na lidské zdraví se přisuzuje především jejich antioxidačním účinkům, které jsou schopny eliminovat negativní účinky volných radikálů v krvi. Souhrnně mají polyfenoly široké spektrum příznivých účinků na lidské zdraví, zahrnující účinky antioxidační, antikancerogenní, antimikrobiální, imunomodulační a protizánětlivé. Dále se účastní procesů regulace tlaku krve a hladiny glukózy v krvi²⁴.

Jestliže jsou antioxidační fenolické komponenty stále přijímány pravidelnou spotřebou nápojů obsahujících právě tyto látky, snižují kolektivně trombotické jevy, a tím přispívají ke zlepšení aterosklerózy a snížení výskytu onemocnění a úmrtnosti na nemoci cévní soustavy. Bylo zjištěno, že fenolické látky piva a červeného vína inhibují mědi katalyzovanou oxidaci LDL (nízkodenzitní lipoprotein), a tudíž mají vůči ní silné antioxidační účinky²⁴.

Ve chmelu a v pivu přítomné prenylované flavonoidy jsou schopny inhibovat oxidaci LDL, hrající klíčovou roli při vzniku aterosklerózy^{25,26}. Hlavní prenylchalon xanthohumol vykazuje vysokou antioxidační aktivitu při inhibici oxidace LDL, vyšší než α -tokoferol, ale nižší než flavonol kvercetin. V pivu se navíc nachází i jeho isomer isoxanthohumol s prokázaným

antikancerogenním potenciálem. Při blokování škodlivě působících enzymů je dokonce účinnější než xanthohumol¹⁷. Polyfenoly obsažené v pivu jsou schopny vázat LDL a VLDL (nízko- a velmi nízkodenzitní lipoprotein) v plazmě, a chránit je tak proti oxidaci *ex vivo*. Obdobné účinky vykazuje i ubichinon-10. Navíc se předpokládá, že xanthohumol je původcem oestrogenní aktivity²⁷.

Z uvedeného přehledu jsou zřejmé příznivé účinky polyfenolových složek piva na lidské zdraví. Na druhé straně nelze opominout v pivu obsažený alkohol, který naopak může být při přílišné konzumaci původcem řady zdravotních poškození. Zdraví prospěšná konzumace, tzv. řízené neboli moderované pití by nemělo přesáhnout podle různých zdrojů 0,5 až 1 litr denně, posuzováno však vždy s ohledem na celkový zdravotní stav konzumenta. Při konzumaci piva je doporučováno pít pivo během jídla, aby jeho vstřebávání bylo pomalejší a ochranný účinek delší.

5. Závěr

Přírodní polyfenolové složky piva pocházející z ječmene, sladu a chmele vykazují výrazné antioxidační účinky, které se projevují především v inhibici oxidačních přeměn lipidických složek, a tím blokováním procesů stárnutí chuti piva. Přiměřená konzumace piva je jedním z možných zdrojů přírodních antioxidantů a látek s prokazatelnými antisklerotickými, antikancerogenními, antimikrobiálními, antioxidačními, oestrogenními, imunomodulačními a protizánětlivými účinky.

LITERATURA

1. Rice-Evans C., Miller N. J., Paganga G.: Free Radical Biol. Med. 20, 933 (1996).
2. Stevens J. F., Miranda C. L., Buhler D. R.: J. Am. Soc. Brew. Chem. 56, 136 (1998).
3. Stevens J. F., Ivancic M., Hsu V. L., Deinzer M. L.: Phytochemistry 44, 1575 (1997).
4. McMurrrough I., Henningan G. P.: J. Inst. Brew. 90, 24 (1984).
5. McMurrrough I.: J. Chromatogr. 218, 683 (1981).
6. McMurrrough I., Henningan G. P., Malcolm J. L.: J. Agric. Food. Chem. 30, 1102 (1982).
7. Sägeser M., Deinzer M. L.: J. Am. Soc. Brew. Chem. 54, 129 (1996).
8. VanSumere C. F., Vande Castele K., Hutsebaut W., Everaert E., De Cooman L., Meulemans W.: EBC Monograph XIII, 146 (1987).
9. Moll M.: Brauwelt 124, 17 (1984).
10. Kretschmer K. F.: Brauwelt 135, 1372 (1995).
11. Vinson J. A., Jinhee J., Jihong Y., Dabbagh Y., Xiquan L., Mamdouh S., Proch J., Songhuai C.: J. Agric. Food. Chem. 47, 2502 (1999).
12. Marinova E. M., Yanishieva N. V.: J. Am. Oil Chem. Soc. 71, 427 (1994).
13. McMurrrough I., Roche G. P., Cleary K. G.: J. Inst. Brew. 90, 181 (1984).
14. Ros I.: Cerveza Malta 35(1), 38 (1998).
15. Ros I.: Cerveza Malta 35(2), 22 (1998).
16. Stevens J. F., Taylor A. W., Deinzer M. L.: J. Chromatogr., A 832, 97 (1999).

17. Siebert K. J., Troukhanova N. V., Lynn P. Y.: *J. Agric. Food Chem.* **44**, 80 (1996).
18. Siebert K. J., Carrasco A., Troukhanova N. V., Lynn P. Y.: *J. Agric. Food Chem.* **44**, 1997 (1996).
19. Siebert K. J., Lynn P. Y.: *J. Agric. Food Chem.* **45**, 4275 (1997).
20. Siebert K. J., Lynn P. Y.: *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **56**, 24 (1998).
21. Irwin A. J., Barker R. L., Pipats P.: *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **49**, 140 (1991).
22. Boivin P., Malanda M., Maillard M. N., Berset C., Richard H., Hugues M., Richard-Forget F., Nicolas J.: *Proc. EBC Congr., Brussels 1995*, str. 159.
23. Husain S. R., Gillard J., Gillard P.: *Phytochemistry* **26**, 2489 (1987).
24. Piendl A., Biendl M.: *Brauwelt Int.* **IV**, 310 (2000).
25. Miranda C. L., Stevens J. F., Ivanov V., MaCall M., Frei B., Deinzer M. L., Buhler D. R.: *J. Agric. Food Chem.* **48**, 3876 (2000).
26. Mosinger B.: *Cor Vasa* **36**, 171 (1994).
27. Keukeleire D., De Cooman L., Rong H., Heyerick A., Kalita J., Milligan S. R., v knize: *Plant Polyphenols*, 2. díl, str. 739. Kluwer Academic, New York 1999.

J. Čepička and M. Karabín (*Department of Fermentation Chemistry and Bioengineering, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Polyphenolic Compounds of Beer – Natural Antioxidants**

The review summarizes the current knowledge of beer polyphenols, their chemical structure and classification. Biosynthesis pathways of some polyphenolic compounds are also included. Great attention is devoted to chemical reactions, which take place during brewing technology, in relation to colloidal and sensory stability of beer. Further, the health prevention properties of beer polyphenolics are discussed.

POZNÁMKA K HODNOCENÍ VLIVU BAZICKÝCH ROZPOUŠTĚDEL

PETR PAVLÁT^a, JAN HLAVÁČ^b
a VOJTĚCH BEKÁREK^b

^aKatedra chemie, Vysoká škola báňská – Technická univerzita, tř. 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava, ^bKatedra organické chemie, Univerzita Palackého, 771 46 Olomouc

Došlo dne 4.X.2001

Klíčová slova: vliv prostředí, specifické interakce, bazicita rozpouštědel, IČ spektra

Úvod

Běžný postup posuzování způsobilosti chemických sloučenin k intermolekulárním interakcím s prostředím spočívá ve studiu jejich vlastností v řadě rozpouštědel, která se navzájem liší co do povahy a intenzity těchto intermolekulárních interakcí se studovanou látkou. Obvykle se tyto interakce rozdělují na nespecifické a specifické, přičemž v případech specifických jde nejčastěji o protondonorové a protonakceptorové interakce. Pro každý typ interakcí byla v minulém století pro rozpouštědla publikována řada kvantitativních charakteristik. Tak jsou známy charakteristiky polarizovatelnosti (nespecifické interakce) a charakteristiky bazicity a acidity (specifické interakce) velkého počtu rozpouštědel, a ty se pak používají pro zmíněné kvantitativní posuzování povahy a rozsahu interakcí studovaných chemických sloučenin. Na způsobilost aktivovaného komplexu k interakcím s prostředím se pak podobně usuzuje z vlivu prostředí na rychlost chemických reakcí. Přehledně je problematika vlivu prostředí na chemické vlastnosti a procesy zpracována v řadě monografií a přehledných referátů^{1–5} a v různém rozsahu je zmiňována i v učebnicích, především organické a fyzikální chemie^{6–8}.

Účelem této práce je zmínit jednu okolnost této problematiky, která může vést k rozporům při posuzování vlivu bazicity prostředí a je patrně jedním z důvodů někdy i velmi odlišných hodnot publikovaných charakteristik bazicity prostředí.

Výsledky a diskuse

Charakteristik bazicity rozpouštědel byla publikována řada, a to s rozpouštědly vyvolanými změnami v různých, nejčastěji spektrálních vlastnostech. Ze spektrálních metod byly použity především UV-VIS a IČ spektrometrie, u nichž je známa výrazná závislost excitační energie některých sloučenin na existenci vodíkové vazby. Použití spektrálních metod k nastavení charakteristik bazicity je založeno na dvou předpokladech. Prvním je, že bazicita rozpouštědla je v lineárním vztahu ke změnám vyvolaným ve spektrech vznikem vodíkové vazby mezi indikátorem bazicity a bazickým rozpouštědlem, a druhým pak, že vliv nespecifických interakcí na studo-

Tabulka I

Vliv prostředí na vlnočty valenční vibrace O–H vazby fenolu ($\nu_{\text{O-H}}$) a v jeho komplexech s difenyletherem (I), fenetolem (II), dibenzyletherem (III), dibutyletherem (IV) a tetrahydrofuranem (V) ($\nu_{\text{O-H...B}}$)

Rozpouštědlo	$\nu_{\text{O-H}}$ volná	$\nu_{\text{O-H...B}}$					G^a
		I	II	III	IV	V	
Hexan	3620	3505	3463	3394	3351	3355	44
Cyklohexan	3616	3502	3461	3387	3348	3346	49
Tetrachlorethen	3611	3498	3448	3376	3342	3331	64
Tetrachlormethan	3611	3492	3448	3374	3324	3323	69
Sirouhlík	3591	3491	3441	3370	3319	3317	74
Dichlormethan	3584	3480	–	3347	3281	3276	100
Chloroform	3598	3476	3425	3340	3272	3264	106
Bromoform	3578	3471	3415	3336	3265	3257	118
Plynný stav ^b	3654 ^c	3525	3490	3428	3408	3408	0

^a G – rozpouštědlová charakteristika dle cit.¹¹, ^b extrapolace metodou Allerhanda a Schleyera, ^c experimentální hodnota¹⁰

vanou vlastnost je stejný pro všechny komplexy vytvořené vodíkovou vazbou mezi rozpouštědly a studovanou látkou a pro studovanou látku, která je „volná“, tzn. vodíkovou vazbou nevázaná. První předpoklad je všeobecně akceptován, platnost druhého je diskutabilní, nutně se jeví jako odvážný a jeho neoprávněnost dokazují výsledky některých studií. Velmi instruktivní je v tomto ohledu práce Osawy a Yoshidy⁹, kteří proměřili vliv rozpouštědel interagujících pouze nespecificky na vlnočty valenční vibrace O–H vazby komplexů vytvořených mezi fenolem a jedenácti elektronodory. Z této práce jsou v tabulce I uvedeny vlnočty valenční vibrace O–H vazby fenolu ($\nu_{\text{O-H}}$) v n -komplexech s difenyletherem (I), fenetolem (II), dibenzyletherem (III), dibutyletherem (IV) a tetrahydrofuranem (V), změřené v osmi rozpouštědlech. V tabulce jsou dále uvedeny vlnočty valenční vibrace O–H vazby fenolu zjištěné v plynném stavu¹⁰ a v osmi rozpouštědlech, u nichž lze předpokládat pouze nespecifické interakce, rozpouštědlové charakteristiky G nespecifických interakcí rozpouštědel Allerhanda a Schleyera¹¹ a vlnočty valenční vibrace O–H vazby fenolu v těchto komplexech v plynném stavu získané Osawou a Yoshidou⁹ extrapolací metodou Allerhanda a Schleyera. Z tabulky I jsou patrné následující čtyři skutečnosti:

1. Se zvyšující se schopností uvedených osmi rozpouštědel k nespecifickým interakcím (zde hodnoceno G parametry Allerhanda a Schleyera) dochází k posunu valenční vibrace O–H vazby fenolu k nižším vlnočtům, a to jak pro „volnou“, tak pro v uvedených pěti komplexech vázanou OH skupinu.
2. Tento posun je pro různé komplexy různý. Nejnižší je pro komplex s difenyletherem, a to dokonce nižší než pro volný fenol, a nejvyšší, téměř třikrát vyšší než pro difenylether, je pro komplex s tetrahydrofuranem.

Tabulka II
Srovnání sedmi charakteristik bazicity pěti vybraných rozpouštědel

Rozpouštědlo	Taft-Kamlet	Swain	Koppel	Pytela			Gutmann	$\nu_{\text{O-H}}$ fenol ¹⁰
	β^4	B ¹⁷	B ¹³	BP ¹⁴	PB ¹⁵	PBC ¹⁶	DN ¹²	
Cyklohexan	0,00	0,06	0	-0,251	0,036	0,028	0,0	3616
Dibutylether	0,46	0,28	285	0,132	0,338	0,319	19,2 (Et ₂ O)	3336
Tetrahydrofuran	0,55	0,67	287	0,126	0,611	0,587	20,0	3287
Triethylamin	0,71	0,19	650	0,724	0,425	0,359	61,0	3100
Pyridin	0,64	0,96	472	0,373	0,772	0,694	33,1	3000

3. S předpokládaným zvyšováním energie vodíkové vazby mezi fenolem a těmito bazemi od difenyletheru k tetrahydrofuranu vzrůstá i rozdíl mezi vlnočtem valenční vibrace O–H vazby ve volném fenolu a fenolu v těchto komplexech. Tento rozdíl závisí také na rozsahu nespécifických interakcí a roste od fenolu v plynném stavu k roztokům v chloroformu.

4. Do posloupnosti vlivu nespécifických interakcí mezi rozpouštědlem a vytvořenými komplexy se dobře řadí i experimentální hodnoty vlnočtu valenční vibrace O–H vazby fenolu změřené v čistém dibutyletheru (3336 cm⁻¹) a tetrahydrofuranu (3287 cm⁻¹) (cit.¹⁰), uvedené v tabulce II, protože charakteristiky jejich nespécifických interakcí spadají pro dibutylether mezi cyklohexan a tetrachlorethen a pro tetrahydrofuran mezi sirouhlík a dichlormethan.

V čistém elektronodonorovém rozpouštědle je tedy změna ve vlnočtu valenční vibrace fenolické O–H vazby působena jednak vytvořením vodíkové vazby mezi OH vodíkem a molekulou tohoto rozpouštědla, ale dále i ovlivněním této vibrace vzniklého komplexu nespécifickými interakcemi s dalšími, okolními molekulami rozpouštědla. Obecně je tak nutno uvažovat, že vibrace O–H vazby v každém komplexu s konkrétním rozpouštědlem bude ovlivňována těmito nespécifickými interakcemi rozdílně. Aplikace metod pro zkoumání rozpouštědlových vlivů i odvozování charakteristik bazicity však apriori nepředpokládá, nebo spíše vůbec neuvažuje tuto možnost. Přitom se nedá vůbec přijmout častý povrchní argument o nesrovnatelně výraznějším vlivu specifických interakcí na většinu vlastností rozpuštěných látek ve srovnání s vlivem interakcí nespécifických. Toto rozdílné ovlivnění studované vlastnosti různých, na bázi vodíkové vazby vzniklých komplexů či asociátů nespécifickými interakcemi s molekulami rozpouštědla komplikuje hodnocení vlivu prostředí i z pohledu studovaných vlastností. Pro každou studovanou vlastnost může být poměr příspěvků nespécifických a specifických interakcí různý. Potíže působené těmito okolnostmi se projevují zejména při vyhodnocování vlivu rozpouštědel s relativně rozdílnými účinky nespécifických a specifických interakcí, zde bazicity. Takovými rozpouštědly jsou např. dvojice O-bazí dibutylether a tetrahydrofuran nebo N-bazí triethylamin a pyridin. V tabulce II je provedeno srovnání nejnámějších charakteristik bazicity těchto rozpouštědel, navržených různými autory. Vedle zmíněných rozpouštědel jsou pro srovnání uvedeny charakteristiky bazicity cyklohexanu jako standardního nebazického rozpouštědla. Srovnáním těchto sedmi škál pro uvedených pět rozpouštědel se jeví, že Gutmannovy DN parametry¹² obsahují nejnižší podíl vlivu nespécifických interakcí a že příspěvek

nespecifických interakcí v charakteristikách „bazicity“ stoupá postupně přes Koppelovy B (cit.¹³), Pytelovy BP (cit.¹⁴), Taftovy β (cit.⁴), Pytelovy PB a PBC (cit.^{15,16}) ke Swainovým B charakteristikám¹⁷, přičemž tyto Swainovy charakteristiky bazicity je možné považovat za charakteristiky nespécifických interakcí uvedených rozpouštědel. Za zmínku zde jistě stojí to, že Taft a spol.⁴ stanovili β parametr dibutyletheru z vlivu tohoto rozpouštědla na elektronová spektra jedenácti sloučenin, tedy jako průměrnou hodnotu z jedenácti hodnot, které byly v širokém intervalu 0,33–0,53. Z uvažovaných sedmi charakteristik bazicity byly Pytelovy charakteristiky stanoveny metodou multivariační analýzy 385 souborů dat o vlivu prostředí na různé vlastnosti. Autor zjistil s použitím čtyř- a tříparametrové rovnice dodnes nejlepší korelační účinnost takto získaných rozpouštědlových charakteristik a v případě PB a PBC parametrů konstatoval výrazný příspěvek polarity rozpouštědel v jejich hodnotách.

Přijatý model o vlivu bazických rozpouštědel na vlastnosti látek v roztoku, který uvažuje rozdílné ovlivnění vlastností asociátů vzniklých mezi solutem a molekulou elektronodonorového rozpouštědla nespécifickými interakcemi s tímto rozpouštědlem, jednak omlouvá pozorované odchylky či dokonce selhání těchto solvatochromních metod hodnocení vlivu prostředí, jednak ale může i zpochybnit závěry těchto studií, popř. i vyvolat otázku oprávněnosti těchto metod hodnocení vlivu prostředí. Na druhé straně se však nedomníváme, že by tato interpretace nemohla přinést do studií rozpouštědlových vlivů prováděných pomocí rozpouštědlových charakteristik pokrok, a to i co do nových informací o roztocích.

Závěr

Přehledné práce věnované hodnocení vlivu prostředí na chemické vlastnosti a procesy obvykle v závěru konstatují, že tato problematika není dosud uspokojivě zvládnuta, protože se často setkáváme s nečekanými výsledky i selháním existujících metod, nehledě na často výrazné rozdíly v rozpouštědlových charakteristikách doporučených různými autory. V tomto příspěvku jsme chtěli upozornit na jeden možný zdroj pozorovaných nesnází, a to v případě hodnocení bazicity prostředí. Apriorní předpoklad postupů užitých ke stanovení charakteristik bazicity rozpouštědel, že totiž vlastnosti solutu v asociátech vzniklých prostřednictvím vodíkové vazby mezi bazickými rozpouštědly a tímto solutem jsou ovlivňovány pouze energií vytvořené vodíkové vazby a že jsou aditivní

k vlivu nespecifických interakcí rozpouštědel na tyto vlastnosti solutu, je mylný. Jak ukazují diskutovaná experimentální data, každý mezi solutem a bazickým rozpouštědlem vzniklý asociát je rozdílně ovlivňován nespecifickými interakcemi se zbylým rozpouštědlem (jde o roztok tohoto asociátu v asociujícím rozpouštědle) a přirozeně je i odlišně ovlivňován ve srovnání s neasociovaným solutem. Tuto skutečnost dobře demonstruje srovnání charakteristik bazicity především u rozpouštědel lišících se schopností k nespecifickým interakcím, tak jak byly publikovány různými autory v minulých třiceti letech. Navržené charakteristiky bazicity tak obsahují větší či menší podíl příspěvku vlivu nespecifických interakcí. Tato skutečnost se přirozeně nevyhnula ani charakteristikám bazicity získaným statistickým zpracováním menších či velkých souborů dat a nelze ji vyloučit ani v případě charakteristik bazicity získaných ze studia elektrondonorových vlastností bazických rozpouštědel změřených v jediném rozpouštědle (např. Gutmannovy DN parametry). Nelze zde totiž vyloučit rozdílný rozsah nespecifických interakcí mezi tímto rozpouštědlem a vzniklými komplexy elektronaceptorového solutu s různými elektrondonorovými rozpouštědly.

LITERATURA

1. Reichardt C.: Chem. Rev. 94, 2319 (1994).
2. Bekárek V., Nevěčná T.: *Rozpouštědlové vlivy v chemii a jejich hodnocení*. Academia, Praha 1992.
3. Reichardt C.: *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Verlag Chemie, Weinheim 1988.
4. Kamlet M. J., Abboud J. L. M., Taft R. W.: Prog. Phys. Org. Chem. 13, 485 (1981).
5. Pytela O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 53, 1333 (1988).
6. Solomons T. W. G., Fryhle C. B.: *Organic Chemistry*. Wiley, New York 1998.
7. Brown W. H.: *Organic Chemistry*. Saunders College Publ., New York 1995.
8. Isaacs N. S.: *Physical Organic Chemistry*. Longman, Essex 1995.
9. Osawa E., Yoshida Z.: Spectrochim. Acta 23A, 2029 (1967).
10. Bellamy L. J., Williams R. L.: Proc. Roy. Soc. (London) A254, 119 (1960).
11. Allerhand A., Schleyer H.: J. Am. Chem. Soc. 85, 371 (1963).
12. Gutmann V.: *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*. Plenum Press, New York 1978.
13. Koppel I. A., Paju A. L.: Org. React. (Tartu) 11, 137 (1974).
14. Svoboda P., Pytela O., Večeřa M.: Collect. Czech. Chem. Commun. 48, 3287 (1983).
15. Pytela O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 54, 136 (1989).
16. Pytela O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 55, 634 (1990).
17. Swain C. O., Swain M. S., Powell A. L., Alunni S.: J. Am. Chem. Soc. 105, 502 (1983).

P. Pavlát^a, J. Hlaváč^b, and V. Bekárek^b (^aDepartment of Chemistry, Mining Technical University, Ostrava, ^bDepartment of Organic Chemistry, Palacký University, Olomouc):
A Note on the Evaluation of Medium Basicity

Problems that may be encountered in the application of solvent basicity characteristics in estimation of solute interactions are considered. A model of interactions of acid solutes with basic solvents through hydrogen bonding was developed and confirmed by experimental data on the solvent effect on O–H stretching vibration of phenol. The properties of the associates formed between acid solutes and basic solvents are differently affected by nonspecific interactions with the solvent and this is probably the proper source of problems in evaluation of medium effects.

TERITORIÁLNÍ PŘEHLED NEBEZPEČNÝCH CHEMICKÝCH LÁTEK A CHEMICKÝCH PŘÍPRAVKŮ V ČESKÉ REPUBLICE

OTAKAR J. MIKA^a a IVAN MAŠEK^b

^aISA Tech, s.r.o., Regionální pracoviště Brno, Kounicova 67a, 602 00 Brno, ^bÚstav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Fakulta chemická VUT Brno, Purkyňova 118, 612 00 Brno
e-mail: Otakar_Mika@email.cz, masek@fch.vutbr.cz

Došlo dne: 7.VII.2001

Klíčová slova: prevence závažné havárie, závažná havárie, nebezpečná látka, chemická látka, chemický přípravek, kumulativní účinek, synergický účinek, modelování následků havárií

Obsah

1. Úvod
2. Prevence závažných havárií v ČR a její legislativní vymezení
3. Časový harmonogram plnění zákona o prevenci závažných havárií
4. Kumulativní a synergické účinky
5. Účast veřejnosti a informovanost veřejnosti
6. Teritoriální přehled nebezpečných látek v České republice
7. Programové modelování a vyhodnocování následků závažných havárií
8. Závěr

1. Úvod

Průmyslová činnost přináší s pokrokem v uspokojování narůstajících potřeb lidstva i řadu negativních projevů. Jedním z nich je možnost vzniku závažné havárie, která může být spojena s únikem nebezpečných látek toxického, hořlavého nebo výbušného charakteru. Z historie je známa celá řada závažných průmyslových havárií, které měly nejrůznější negativní dopady na životy a zdraví lidí, na životní prostředí a na majetek. V 70. letech se v Evropě událo několik závažných havárií, které ovlivnily další dění na poli prevence závažných průmyslových havárií. Mezi tyto rozsáhlé, závažné a známé havárie můžeme počítat katastrofální explozi mraku a následný rozsáhlý požár v továrnách Nypro Flixborough ve Velké Británii (1974) a dvě závažné havárie v chemických závodech v italském Sevesu (1976) a italské Manfredonii (1978), které způsobily rozsáhlou kontaminaci okolí. Závažnou havárií s nejrůznějšími dopady byla havárie v indickém Bhopálu (1984), která způsobila především rozsáhlé ztráty na lidských životech a zdraví obyvatelstva žijícího v okolí.

Posledně jmenované události jsou všeobecně považovány za zásadní iniciátory k řešení systematické a účinné prevence závažných průmyslových havárií. V podmínkách Evropské

unie to pak bylo postupně vydání tzv. direktivy Seveso I a Seveso II, které do značné míry sjednotily přístupy vyspělých západoevropských zemí v oblasti zákonné prevence závažných havárií.

2. Prevence závažných havárií v ČR a její legislativní vymezení

Je všeobecně známo, že prevence je podstatně levnější než následné odstraňování následků. Odstraňování následků závažných průmyslových havárií bývá velmi náročné a zpravidla představuje vysoké přímé finanční ztráty, jakož i nepřímé finanční ztráty plynoucí z přerušení výroby. Nejzávažnějšími ztrátami jsou však oběti na lidských životech, resp. poškození lidského zdraví. Závažné jsou zpravidla také dopady na životní prostředí a majetek.

V našich podmínkách byla problematika prevence závažných průmyslových havárií řešena jen nesystematicky a některá opatření byla roztroušena v různých zákonech a právních normách, jako např. v zákoníku práce, v zákonu o zdraví lidu atd.

V České republice se vyrábí, zpracovává, manipuluje se s nimi nebo je uloženo velké množství toxických, hořlavých a výbušných látek, ve značných množstvích jsou takovéto látky přepravovány po silnicích, železnicích nebo produktovody. Jinými slovy, značná část infrastruktury vyrábí, skladuje a používá v technologických procesech chemické látky a přípravky jako výchozí produkty, meziprodukty anebo konečné produkty svých procesů. Celková množství výše uvedených látek jsou značná. Zvláštností je skutečnost, že nebezpečné látky jsou koncentrovány v řadě lokalit, nejčastěji pak ve velkých průmyslových aglomeracích. Na některých místech se nachází i několik skupin nebezpečných látek pohromadě a ve velkých množstvích.

Od počátku 90. let vznikla naléhavá potřeba postupně, ale systematicky harmonizovat náš právní systém s požadavky Evropské unie i v oblasti prevence a likvidace závažných havárií. V roce 1992 vydala vláda ČSFR pokyn Ministerstvu průmyslu a obchodu, aby vypracovalo zákonnou normu pro oblast prevence a likvidace závažných havárií v průmyslu. Návrh zákona doznal řadu pracovních variant. Postupně také došlo ke změně zpracovatele předlohy zákona, a to z Ministerstva průmyslu a obchodu na Ministerstvo životního prostředí. Předloha zákona byla také významně změněna, a to především v tom, že byla z návrhu zákona vypuštěna část „likvidace závažných havárií“.

Tato problematika byla zahrnuta do další legislativy, která byla v srpnu 2000 přijata v České republice, a jejíž platnost byla stanovena od 1. ledna 2001. Konkrétně jde o skupinu níže uvedených zákonů, které komplexně a systematicky řeší problematiku likvidace následků závažné havárie. Jsou to tyto zákony:

1. zákon č. 238/2000 Sb., o Hasičském záchranném sboru České republiky¹,
2. zákon č. 239/2000 Sb., o integrovaném záchranném systému²,

3. zákon č. 240/2000 Sb., o krizovém řízení (krizový zákon)³. Uvedené zákony jsou doplňovány prováděcími vyhláškami, které byly vydány v průběhu roku 2000 a 2001.

Nyní však obraťme pozornost k zákonu o prevenci závažných havárií. Po předepsaných procedurách včetně připomínkování byl návrh zákona o prevenci závažných havárií přijat dne 9.12.1999 pod označením zákon č. 353/1999 Sb.⁴ a byl publikován ve Sbírce zákonů, částka 111 ze dne 30.12.1999. Za povšimnutí stojí i fakt, že platnost tohoto zákona byla stanovena od 29.1.2000. Od tohoto data se tedy začínají odvíjet všechny zákonom stanovené termíny. Uvedený zákon se opírá o kritéria stanovená v tzv. direktivě Seveso II, neboli harmonizuje český právní systém s Evropskou unií v oblasti prevence závažných havárií. Předmětem zákona je stanovení systému prevence závažných havárií pro objekty a zařízení, v nichž je umístěna vybraná nebezpečná chemická látka nebo chemický přípravek v množství stejném nebo větším, než je množství uvedené v příloze č. 1 k tomuto zákonu⁴.

Zákon upravuje povinnosti provozovatelů, kteří vlastní nebo užívají objekt nebo zařízení, v němž je umístěna vybraná chemická látka nebo chemický přípravek, a upravuje způsob zařazení objektu nebo zařízení do příslušných skupin. Dále upravuje poskytování informací veřejnosti při prevenci závažných havárií a výkon státní správy na úseku prevence závažných havárií.

Jmenovaný zákon se odvolává ve svém textu na další právní normy, které byly postupně publikovány Ministerstvem životního prostředí a Ministerstvem vnitra. Tyto právní normy – jako prováděcí předpisy k zákonu č. 353/1999 Sb. – byly vesměs publikovány ve sbírce zákonů, částka 3, dne 27.1.2000 (cit.⁵⁻⁹). Z uvedeného je zřejmé, že celý proces tvorby zákona o prevenci závažných havárií a následných prováděcích předpisů byl velmi složitý a neobyčejně dlouhý.

Rozbor zákona č. 353/1999 Sb. a prováděcích předpisů by si vyžádal podstatně více místa, uvedme tedy jen hlavní termínovaná ustanovení zákona.

3. Časový harmonogram plnění zákona o prevenci závažných havárií

Zákonná ustanovení a jejich termínové plnění se nejlépe přiblíží na níže uvedeném zjednodušeném časovém harmonogramu. Zde uvedená zákoná ustanovení jsou vztažena především na provozovatele. Netýkají se státní správy ve smyslu zpracování níže citované dokumentace:

1. Oznámení o zařazení objektu nebo zařízení do skupiny A nebo B do 29.7.2000
2. Bezpečnostní program (BP) prevence závažné havárie (skupina A i B) do 29.1.2002
3. Bezpečnostní zpráva (BZ) (skupina B) do 29.1.2002
4. Vnitřní havarijní plán (skupina B) do 29.1.2002
5. Podklady pro vnější havarijní plán (skupina B) do 29.1.2002
6. Zákonné pojištění vykáskulovaných škod (skupina A i B) (do 100 dní od podepsání BP nebo BZ) asi do 9.5.2002

Uvedený harmonogram platí pro stávající objekty a zařízení. Je však pochopitelně řešena i situace nově budovaných objektů a zařízení. Nutno podotknout, že při hodnocení objektů a zařízení, kde jsou umístěny nebezpečné chemické látky a přípravky, musí provozovatel brát v úvahu „projektované množství látek“⁴.

4. Kumulativní a synergické účinky

Nově je dána povinnost okresním úřadům, aby hodnotily možnost vzniku kumulativních a synergických účinků vyplývajících z polohy blízkých objektů nebo zařízení a z druhu a množství v nich umístěných nebezpečných látek na svém území a tyto úřady mají možnost změnit zařazení provozovatele⁴. Mohou tedy převést provozovatele ze skupiny „nezařazen“ do skupiny A, a ze skupiny A do skupiny B, což je vždy úzce spjato s rozsahem, a tím náročností zpracování zákonem předepsané dokumentace. Zvláštní pozornost si zasluhují otázky řešící problematiku kumulativních a synergických účinků, a to hlavně proto, že tyto závažné otázky nejsou dosud legislativně řešeny a v současné době neexistuje v České republice dostatek praktických zkušeností s jejich kvalifikovaným posuzováním. Zákon č. 353/1999 Sb. (zákon o prevenci závažných havárií) ve své úvodní části definuje kumulativní a synergické účinky. „Kumulativní a synergické účinky jsou zvýšení rizika vzniku závažné havárie a závažnosti jejích následků v důsledku blízkosti dalšího objektu nebo zařízení, v němž je umístěna nebezpečná látka“⁴.

Jak již bylo uvedeno, citovaný zákon ve své hlavě II uvádí, že „okresní úřad vyhodnocuje možnost vzniku kumulativních a synergických účinků vyplývajících z polohy okolních objektů nebo zařízení a z druhu a množství v nich umístěné nebezpečné látky a na základě tohoto vyhodnocení určuje objekty a zařízení, jejichž vzájemná poloha zvyšuje riziko závažné havárie. Tuto skutečnost okresní úřad neprodleně sdělí právnické nebo fyzické osobě, která vlastní nebo užívá určený objekt nebo zařízení“⁴. Obecně je nutno konstatovat, že v současné době není k dispozici žádná směrnice či jiný prováděcí předpis, který by stanovil postup při posuzování kumulativních a synergických účinků.

Vydání právního předpisu pro vyhodnocení možnosti vzniku kumulativních a synergických účinků není sice v zákoně stanoveno, přesto je jednoznačné, že vydání takové normy je potřebné. Přitom se může jednat i o právní normu nižší síly, jako například metodický pokyn apod. V současné době však není jasné, zda k vydání nějaké normy dojde, a proto na ni nelze spoléhat, ale je nutno zahájit práci na vyhodnocování možnosti vzniku kumulativních a synergických účinků na základě konkrétních podkladů.

Pro přiblížení oblasti hodnocení vzniku kumulativních a synergických účinků jsou níže uvedeny některé obecné zásady, které je možné využít. Přesto je třeba zdůraznit skutečnost, že kvalifikované vyhodnocení možnosti vzniku kumulativních a synergických účinků se rozhodně neobejde bez modelování možných havarijních následků, a také to, že každý jednotlivý případ je zcela individuální, a je tedy potřeba jej podrobně studovat a následně vyhodnotit.

Obecné zásady jsou následující¹⁰⁻¹⁴:

- Pro hodnocení havarijních účinků se zpravidla používá tzv. konzervativní prognóza, což v technické praxi znamená, že se počítá s nejhorsí variantou vývoje havarijní události.
- Je třeba mít na mysli, že havarijní projevy mohou mít charakter požáru, výbuchu nebo úniku toxické látky; případná kombinace některých havarijních projevů je možná.
- Každý zdroj rizika je nutno individuálně analyzovat a hodnotit se znalostí všech významných technologických prvků a provozních podmínek (tlaky, teploty, průtoky, zvláštnosti používané technologie apod.).

- Silniční a železniční přeprava nebezpečných látek zvyšuje riziko havárie na zdrojích v okolí rizika u prakticky všech objektů a zařízení, kde jsou umístěny nebezpečné látky.
- Je třeba určit velikost konkrétního havarijního dopadu, který může způsobit zhoršení následků primární havárie. Jedná se o takové události, jako např. sekundární požár, roztržení zádrže nebo baňky působením tlakové vlny apod. Takovéto stanovení lze kvalifikovaně provést za použití modelovacích programů (např. tlaková vlna výbuchu, intoxikace osob, tepelné záření požárů apod.). Odhad poškození blízké technologie havarijními projevy je velmi obtížný, je schopen ho provést jen zkušený tým odborníků za aktivní účasti zkušených technologů objektů a zařízení, kde jsou nebezpečné látky umístěny.

5. Účast veřejnosti a informovanost veřejnosti

Účast veřejnosti je upravena při projednávání bezpečnostního programu a bezpečnostní zprávy, respektive jejich aktualizace. Dále je stanovena povinnost státní správě (okresním úřadům) informovat veřejnost v zóně havarijního plánování o riziku závažné havárie, včetně možných kumulativních a synergických účinků, o preventivních bezpečnostních opatřeních a o žádoucím chování občanů v případě vzniku závažné havárie. Podrobně se o tom zmiňuje Vyhláška MŽP č. 8/2000 Sb. (cit.⁷).

Tato zákonná ustanovení o účasti a informování veřejnosti částečně navazují na ustanovení zákona č. 123/1998 Sb., o právu na informace o životním prostředí a zákona č. 106/1999 Sb., o svobodném přístupu k informacím.

Veřejnost má jednak obecně „právo na informace“ (viz výše citované zákony), ale také potřebuje být informována o potenciálních rizicích nebo rizikových zařízeních. To proto, aby pochopila, proč se zpracovává vnitřní a vnější havarijní plán pro případ ohrožení nebo havárie, a jaké činnosti jsou v těchto situacích vyžadovány od veřejnosti¹⁰.

Ještě před vydáním výše citovaných zákonných norem se stalo dobrým zvykem, že největší provozovatelé v některých případech začali vydávat pro obyvatelstvo žijící v okolí jednoduché brožury nebo letáčky, kde se uváděla základní pravidla chování osob v případě vzniku závažné havárie. Tato neformální komunikace mezi provozovatelem a obyvatelstvem žijícím v okolí se zpravidla osvědčila, neboť nastolila vztahy důvěry a spolupráce. Naopak v případech, kdy taková komunikace vážla, to vyvolávalo řadu otázek, pochybností i značné nedůvěry ze strany občanů k provozovatelům. Dnešní legislativa neukládá provozovatelům žádnou zákonnou povinnost přímo ve vztahu k veřejnosti, ale pouze zprostředkovaně přes okresní úřady¹⁵.

Je však třeba podtrhnout, že pravidelné a systematické kontakty a jednání mezi provozovatelem a veřejností jsou skutečně reálnou platformou prevence závažné havárie a zároveň dokladem péče o životní prostředí. Většina dohadů a nedůvěry zmizí, když lidé v okolí podniku poznají, jak podnik pracuje, co vyrábí, jaké látky skladuje, s jakými látkami manipuluje, že má kvalifikované řídicí pracovníky, že má kvalitní havarijní plán, že plně realizuje potřebná bezpečnostní opatření apod.¹⁰

Provozovatelé by měli být ve vztahu k veřejnosti sami iniciativní a pravidelně připravovat srozumitelnou informaci pro veřejnost, které rozumí i laici. Při komunikaci mezi pro-

vozovatelem a veřejností je možné využít celé řady metod komunikace v místních podmínkách, jak je uvedeno níže. Velice užitečná a osvědčená je příprava, vytištění a distribuce informačních letáčků a brožur pro veřejnost v okolí podniku. Dále je možné zorganizovat prezentace s promítáním populárně-vědeckých filmů, případně příprava a provedení přednášek, seminářů nebo kulatých diskusních stolů. Vhodnými formami komunikace mezi provozovatelem a veřejností jsou různé typy exkurzí (např. pro školy, důchodce apod.) nebo dny otevřených dveří pro celou laickou veřejnost. Pro úplnost je třeba dodat, že pochopitelně musí probíhat komunikace provozovatele v různých formách i s místní státní správou, sdělovacími prostředky i dalšími subjekty, jako jsou různé dobrovolné spolky a sdružení. Velmi významná je promyšlená a pravidelná spolupráce se všemi druhy sdělovacích prostředků: místním tiskem, rozhlasem a televizí. V neposlední řadě je užitečná vlastní pravidelně obměňovaná a doplňovaná domovská stránka na internetu^{16,17}.

6. Teritoriální přehled nebezpečných látek v České republice

Podle důvodové zprávy k zákonu č. 353/1999 Sb. se odhaduje, že na území České republiky je asi 80 objektů a zařízení skupiny A a asi 30 objektů a zařízení skupiny B. Tento odhad byl přesně korigován zaslanyými oznámeními provozovatelů na příslušné okresní úřady. Oznámení provozovatele o zařazení do skupiny A nebo B je první zákonná povinnost, jejíž obsah je stanoven uvedeným zákonem, a zvláště jeho přílohou 2. Druh ani množství nebezpečné látky nesmějí být označeny za předmět obchodního tajemství.

Podáním jednotlivých oznámení vznikl úplný teritoriální přehled nebezpečných látek v České republice, a to ve struktuře: druh, množství a skupenství nebezpečných chemických látek a přípravků na území celého státu. V tomto souboru jsou obsaženy pouze limitní a nadlimitní množství jednotlivých látek podle množství, která jsou zákonem stanovena. Nesplnění této zákonné povinnosti – oznámení o zařazení do skupiny A nebo B – nebo uvedení nepravdivých údajů je velmi tvrdě penalizováno. Vzniklý souhrn údajů o zdrojích rizik a jejich rozmístění na území státu představuje velmi významný zdroj spolehlivých informací pro další rozvoj havarijního plánování a krizového managementu v České republice. Na druhé straně je však řada menších podnikatelských subjektů, které mají nebezpečné chemické látky nebo přípravky, nicméně v množstvích „podlimitních“ z hlediska zákona č. 353/1999 Sb. Pochopitelně i tato místa mohou představovat zdroj rizika. Zákon těmto provozovatelům ukládá pouze zpracovat protokolární prohlášení o tom, že nespádají do skupiny A nebo B ve smyslu zákona č. 353/1999 Sb. (cit.¹⁸).

7. Programové modelování a vyhodnocování následků závažných havárií

Ke kvalitnímu plnění požadavků zákona č. 353/1999 Sb. a následných prováděcích předpisů, případně dalších souvisejících zákonů vydaných v roce 2000, jako jsou zákony č. 238, 239, 240 (ale i jiné), je nutné uplatnit programové nástroje. Tento obecný požadavek vyplývá především z toho,

že zákon č. 353/1999 Sb. a jeho prováděcí předpisy stanoví přesně definovaný rozsah zpracování rozsáhlé bezpečnostní dokumentace, která musí být vesměs hotova do 29. ledna 2002.

Současné programové nástroje umožňují vytvoření kvalitní prognózy havarijních následků a zvláště pak ve spojení s různými geografickými informačními systémy představují silný a účinný nástroj pro kvalifikované modelování. Zpravidla se také vyznačují relativně vysokou věrohodností získaných výsledků. Programové nástroje řeší také prognózu havarijní události, o které je známo málo, nebo je nedostatek vstupních informací. Koncepčně se zpravidla používá konzervativního přístupu, neboli počítá se s nejhorším vývojem havarijní události za daných podmínek. Programové nástroje mají v sobě zabudovány také databáze nebezpečných látek s potřebnými fyzikálně-chemickými, toxikologickými a ekologicko-toxikologickými parametry¹⁸.

Je však nutné upozornit na skutečnost, že modely jsou schopny vypočítat korektní výsledek pouze v případě, že je problém správně definován a zadán a řešitel má dostatek odborných zkušeností pro kontrolu. Programové nástroje musí umožňovat vysoký uživatelský komfort a také bezproblémové využití přímo v krizových a havarijních situacích.

8. Závěr

Při splnění všech stanovených zákonných povinností bude počátkem roku 2002 zabezpečena podstatně kvalitnější ochrana civilního obyvatelstva v okolí jak průmyslových komplexů, tak i menších objektů a zařízení. Provozovatelé, kteří mají nebezpečné chemické látky a přípravky v nadlimitních množstvích, budou muset trvale a systematicky investovat do oblasti prevence závažných havárií a bezpečnosti svých objektů, zařízení a technologií. Čím dříve se s promyšlenými a zdůvodněnými investicemi do prevence havárií začne, tím lépe^{19–23}.

LITERATURA

1. Zákon č. 238/2000 Sb., o Hasičském záchranném sboru České republiky a o změně některých zákonů.
2. Zákon č. 239/2000 Sb., o integrovaném záchranném systému a o změně některých zákonů.
3. Zákon č. 240/2000 Sb., o krizovém řízení a o změně některých zákonů (krizový zákon).
4. Zákon č. 353/999 Sb., o prevenci závažných havárií způsobených vybranými nebezpečnými chemickými látkami a chemickými přípravky (zákon o prevenci závažných havárií).
5. Nařízení vlády č. 6/2000 Sb., kterým se stanoví způsob hodnocení bezpečnostního programu prevence závažné havárie a bezpečnostní zprávy, obsah ročního plánu kontrol, postup při provádění kontroly, obsah informace a obsah výsledné zprávy o kontrole.
6. Vyhláška MŽP č. 7/2000 Sb., kterou se stanoví rozsah a způsob zpracování hlášení o závažné havárii a konečné zprávy o vzniku a následcích závažné havárie.
7. Vyhláška MŽP č. 8/2000 Sb., kterou se stanoví zásady hodnocení rizik závažné havárie, rozsah a způsob zpracování bezpečnostního programu prevence závažné havárie a bezpečnostní zprávy, zpracování vnitřního havarijního plánu, zpracování podkladů pro stanovení zóny havarijního plánování a pro vypracování vnějšího havarijního plánu a rozsah a způsob informací určených veřejnosti a postup při zabezpečování informování veřejnosti v zóně havarijního plánování.
8. Vyhláška MV č. 25/2000 Sb., kterou se stanoví podrobnosti ke zpracování havarijního plánu okresu a vnějšího havarijního plánu.
9. Vyhláška MV č. 383/2000 Sb., kterou se stanoví zásady pro stanovení zóny havarijního plánování a rozsah a způsob vypracování vnějšího havarijního plánu pro havárie způsobené vybranými nebezpečnými látkami a chemickými přípravky.
10. UNEP: APELL – *Způsob předcházení nebezpečí velkých technologických havárií*. CEMC, Praha 1992.
11. Drogaris G.: *Major Accident Reporting System*. Elsevier, Brussels 1993.
12. Lees F. P.: *Loss Prevention in the Process Industries, Hazard Identification, Assessment and Control*, 2. vyd. Butterworths, London 1996.
13. IAEA: *Manual for the Classification and Prioritization of Risks Due to Major Accidents in Process and Related Industries* (IAEA-TECDOC-727 REV. 1). IAEA, Wien 1996.
14. TNO: *Methods for Calculation of Physical Effects*, (Yellow Book), 2. vyd. Committee for the Prevention of Disasters, Voorburg 1992.
15. Zapletalová-Bartlová I.: *Rescue Report 1999* (4), 14.
16. Zapletalová-Bartlová I.: *Rescue Report 1999* (5), 13.
17. Kopecký Z.: *Rescue Report 1999* (1), 7.
18. Dittrich F., Vaněček M.: *Praktické prognózy dopadů průmyslových havárií na obyvatelstvo*, sborník IV. mezinárodní konference Medicíny katastrof 2000.
19. Mašek I.: *Dizertační práce*. Vojenská akademie, Brno 2000.
20. Mika O.: *Současná prevence závažných havárií a její perspektivy v České republice*, sborník IV. mezinárodní konference Medicíny katastrof 2000.
21. Mašek I.: *Rescue Report 1999* (3), 4.
22. Mašek I.: *Rescue Report 1999* (1), 8.
23. Mika O.: *Rescue Report 2000* (2), 20.

O. J. Mika^a and I. Mašek^b (^a*Industrial Safety Assessment Technicians Co., Brno*, ^b*Institute of Chemistry and Technology of Environmental Protection, Technical University, Brno*): **An Overview of Hazardous Chemicals and Chemical Preparations in the Czech Republic**

The new legislation of the Czech Republic concerning prevention of major accidents in large factories and plants came into force on 29 January 2000. Some aspects of the synergistic and cumulative consequences of major accidents are discussed including several recommendations. Cooperation between authorities and the public on the local level is described, with some ideas of improving communication. The survey could be a basis for emergency planning and management in the Czech Republic.

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 plynných 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 plynných elektrochemických produktů navrhl Kryesa¹⁵ experimentální uspořádání, ve kterém je plynný 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 částic 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.

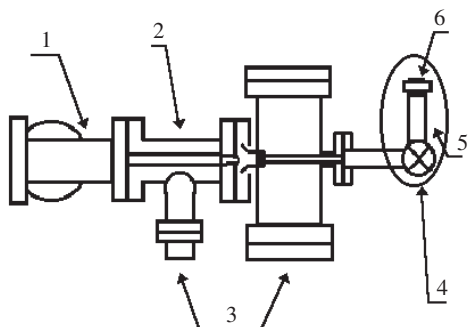
Parciální tlak p_i a iontový proud I_i dané složky systému jsou vzhledem k průchodu membránou úměrné její koncentraci v roztoku. Kvantitativní měření hmotnostním spektrometrem je relativní měření. Kalibrace a vlastní měření se tedy provádějí při stejném nastavení přístroje (C , T , E , $\sigma_i(E)$, 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).

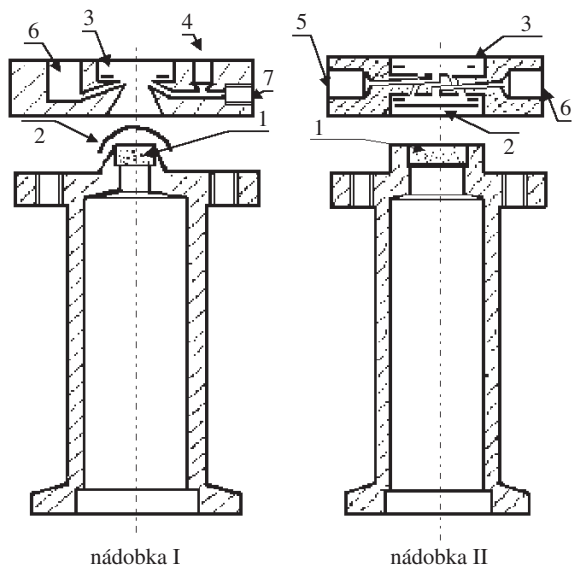
Experimentální část

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 – přívody k vakuovým pumpám, 4 – spojovací ventil, 5 – spojovací člen, 6 – elektrochemická nádobka



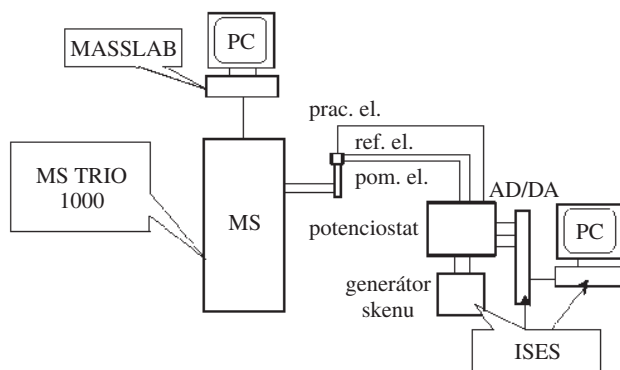
Obr. 2. Schéma elektrochemické adsorpční (I) a průtokové (II) nádoby, 1 – ocelová fritka, 2 – teflonová membrána, 3 – distanční teflonový kroužek, 4 – vstup elektrolytu, 5 – vstup elektrolytu a připojení protielektrody, 6 – výstup elektrolytu a připojení referenční elektrody, 7 – připojení protielektrody

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 fritka 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). Přívody 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 (vylučování 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.

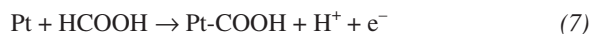
Oxidace adsorbátu zkoumané látky na povrchu pracovní elektrody byla provedena po 5 minutách adsorpční periody při potenciálu 0,35 V v nádobce typu I. Po adsorpční periodě následoval výplach pracovního prostoru a výměna roztoku za čistý základní elektrolyt. Experimenty v difuzních podmínkách (v objemu)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

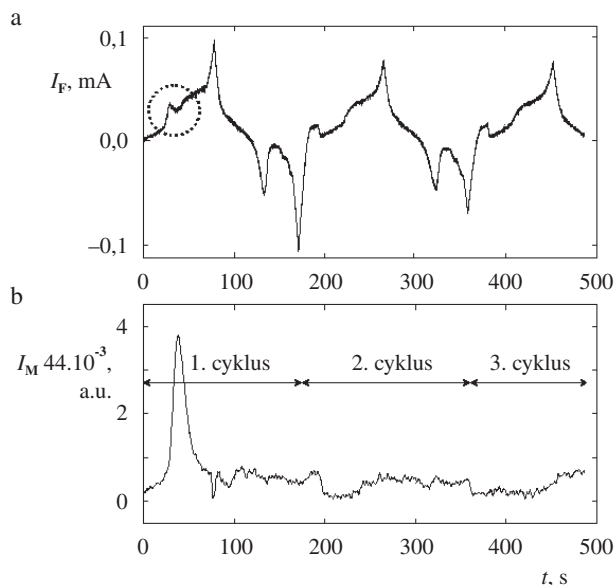
Adsorptivní oxidace kyseliny mravenčí

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

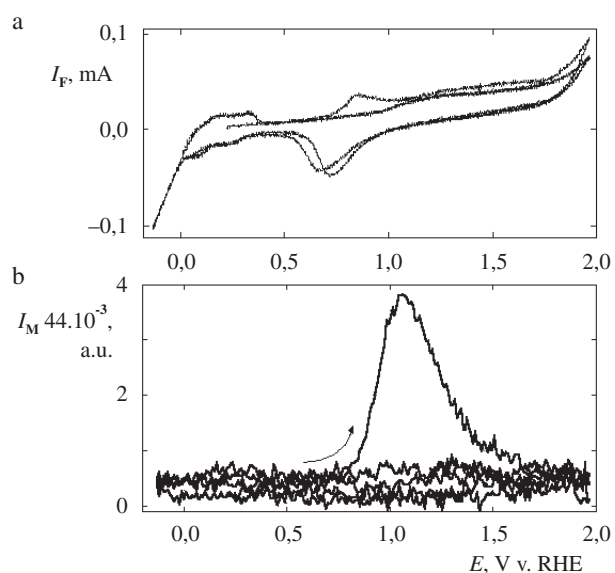


Druhý přenos může probíhat při jiném potenciálu, než při přímé oxidaci nebo při oxidaci v adsorbované vrstvě. Celková reakce zahrnuje přenos dvou elektronů na jednu molekulu kyseliny mravenčí. Ve srovnání s vysoce toxickým oxidem uhelnatým se kyselina mravenčí jeví jako dobrý standard pro testování a 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, $v = 22,3 \text{ mV.s}^{-1}$

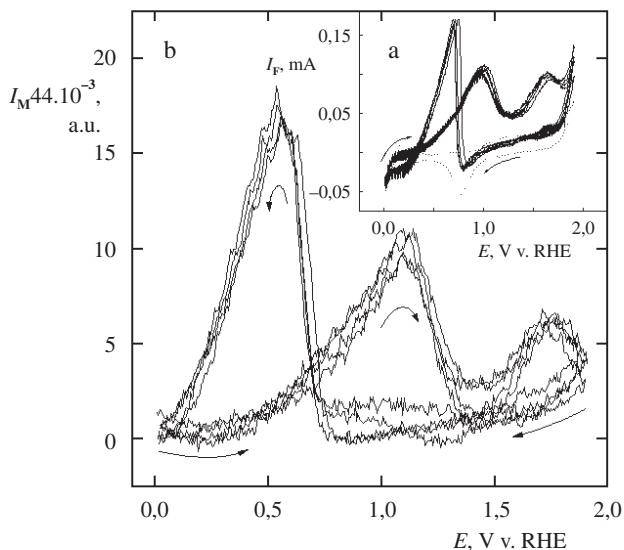


Obr. 5. CV (a) a MSCV (b) ($m/z = 44$) křivky elektrochemické oxidace kyseliny mravenčí (0,01 M); adsorpční cela, 5 min, $v = 22,3 \text{ mV.s}^{-1}$; plná CV křivka odpovídá čistému základnímu elektrolytu

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

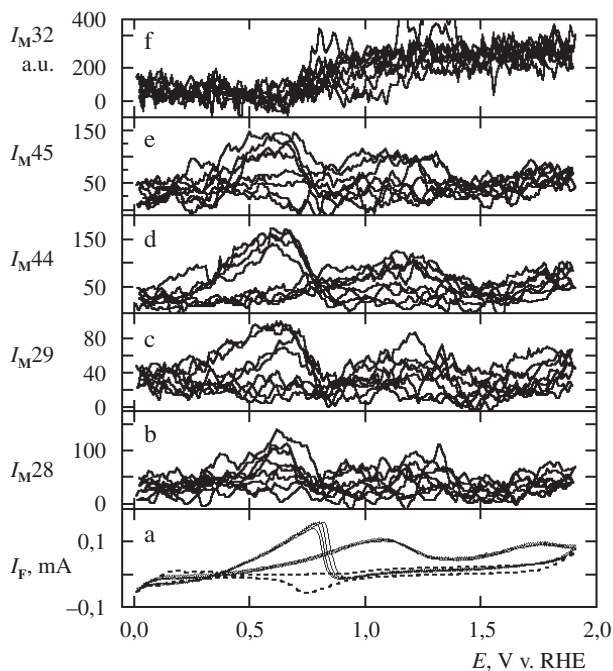
Na rozdíl od experimentu v adsorbované vrstvě, v „objemových“ experimentech, jak plyne z difuzní kontroly elektrochemických procesů, elektrochemické křivky (závislosti I_F na čase a CV křivky) a křivky časových průběhů hmotnostních proudů a příslušných MSCV křivek jsou odlišné, resp. komplikovanější. 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 cele (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 cele (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

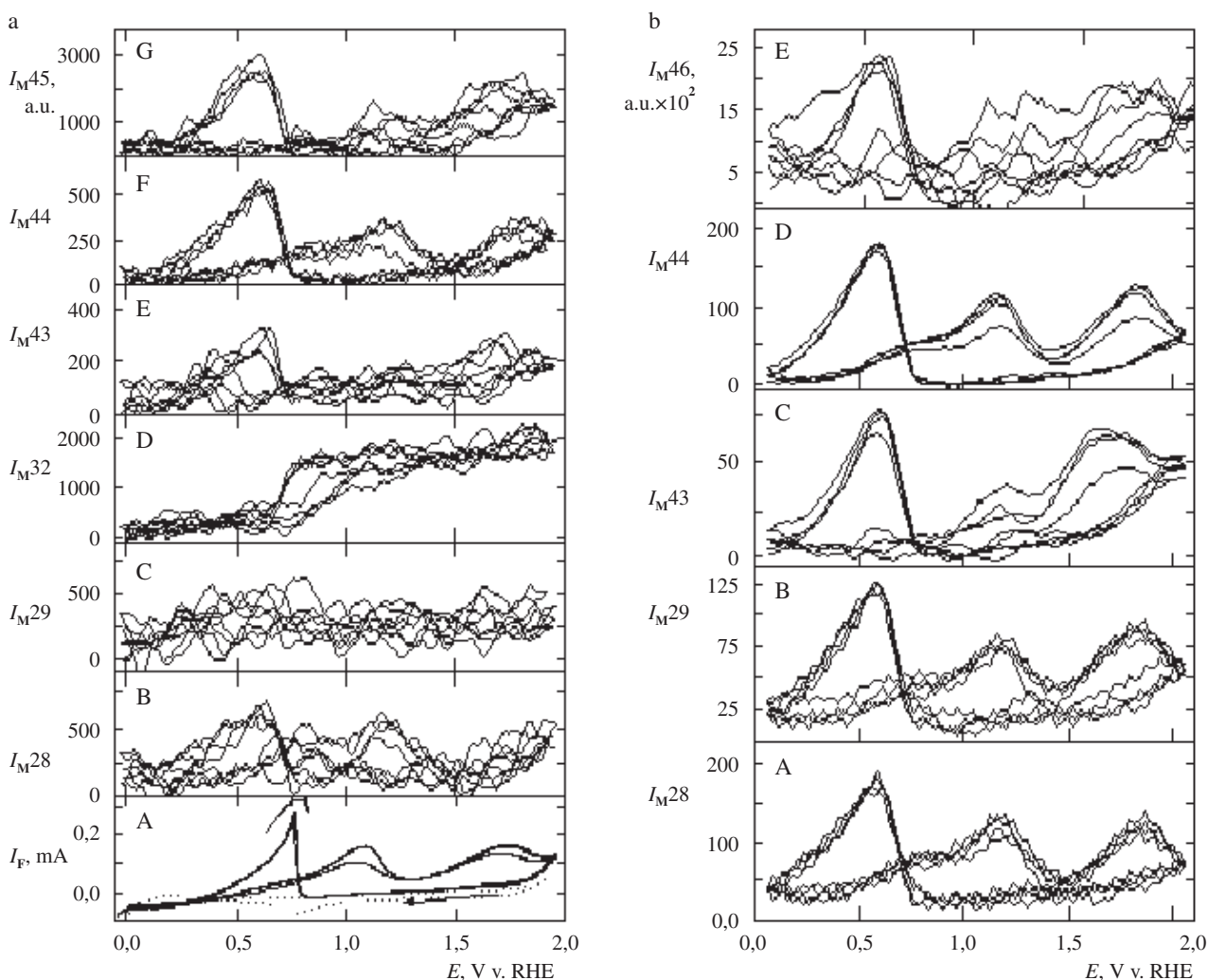
Podobně jako u kyseliny mravenčí, Wasmus a Vielstich³⁴ studovali DEMS experiment s DMF v objemu. Při zkoumání tohoto systému jsme byli motivováni snahou měřit paralelně potenciálovou závislost iontových proudů k získání komplexnějšího obrazu elektrooxidačního procesu DMF jako jednoho z nejčastěji používaných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

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

TOMÁŠ NAVRÁTIL^a a MILOSLAV 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, zavádným jak ve světě, tak i v České republice, které buď 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 rovnicí 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 kovu¹⁻⁴.

Anglický termín „underpotential deposition“ nemá v češtině zažitý 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 „rozpuštění“.

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 užitá 1 M argenochloridová elek-

troda 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 probíhala při pokojové teplotě 293±2 K. Pokud byl odstraňován vzdušný kyslík, byly analyzované roztoky vybublány 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 užitá 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 z plexiskla 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 nasypaného 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. Takto připravená disková elektroda byla ponechána volně na vzduchu, dokud nedošlo ke ztuhnutí kompozitního materiálu³.

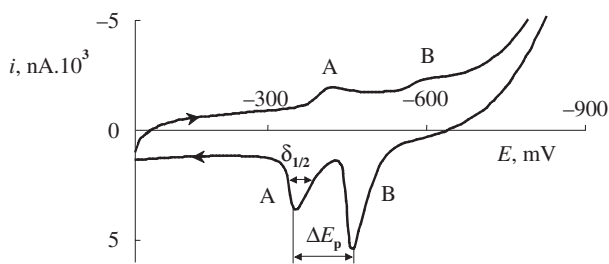
Kompozitní elektroda typu B byla vyrobena smícháním 75 hm.% methakrylátové pryskyřice (stomatologický materiál Dentakryl[®]) s 25 hm.% stříbrného prášku. Směs byla homogenizována v misce, čímž došlo k vytvoření plastické kompozitní hmoty. Ta byla ponechána 5 minut na vzduchu a poté byla vtlačena do elektrodového 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.

Teoretický 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 ($c_{\text{Pb}^{2+}} = 50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) v 0,1 M-KCl na stříbrné kompozitní elektrodě: A – monovrstvné 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 completním monovrstvném 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 rozpouštění „bulk“ neboli trojrozměrné vrstvy (obr. 1, pík B), a teprve při pozitivnějším potenciálu se rozpustí jako poslední monovrstva (obr. 1, pík A).

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

Polohu monovrstveného píku $E_{\text{ML}} E_r(\theta)$ 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. Předpokládáme, 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} aktivní koeficient iontu kovu v objemové vrstvě. Po dosazení do rovnice (1) obdržíme vztah (2), pomocí něž lze vypočítat polohu monovrstveného píku.

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

kde $f_{\text{Me}^{z+}}$ značí aktivní koeficient iontů kovu v roztoku, f_{Me} je aktivní koeficient iontu kovu v objemové vrstvě a $c_{\text{Me}^{z+}}$ 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 $\tilde{\mu}$ ($\tilde{\mu} = \mu + z e \phi$, kde μ je chemický potenciál, z představuje počet vyměňovaných elektronů a ϕ potenciál)

$$\tilde{\mu}_{\text{Me}^{z+}} + \tilde{\mu}_{e^{-}\text{metal}} = \mu_{\text{metal}} \quad (5)$$

$$\tilde{\mu}_{\text{Me}^{z+}} + \tilde{\mu}_{e^{-}\text{substrate}} = \mu_{\text{ML}} \quad (6)$$

Lze spojením výše uvedených rovnic obdržet rovnici

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

kde μ_{ML} značí chemický potenciál monovrstvy při daném pokrytí a μ_{metal} chemický potenciál bulk (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 uhlíku⁷⁻¹⁰. Čím jemnější je struktura elektrody, tím je monovrstvený 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 nejsymetričtější pík je pak pozorován na monokrystalické, elektrochemicky čištěné elektrodě¹.

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 monovrstvený, 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 monovrstvenému 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 voltametričtém 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 obrušoval. 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 10×, naproti tomu reprodukovatelnost 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.

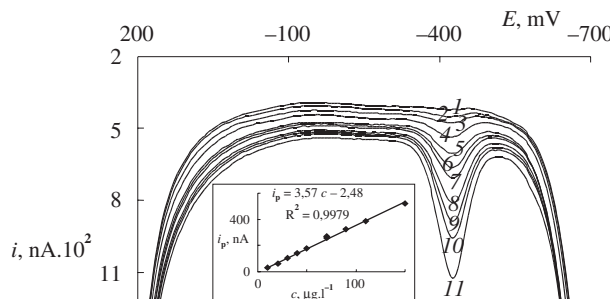
Z těchto důvodů byla veškerá další měření prováděna na elektrodách typu C o obsahu stříbra 20 hm.% a průměru aktivní plochy 2,5 mm.

Olovo na kompozitních stříbrných elektrodách

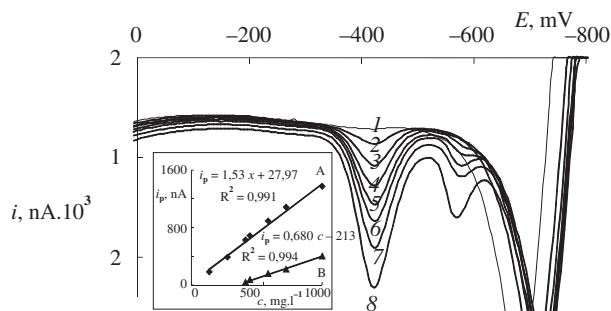
Jako příklad významného analytu, který je voltametricky stanovován v mnohých laboratořích, byly zvoleny olovnaté ionty. Pokud nebude uvedeno jinak, byla k měřením užívána elektroda typu C o průměru aktivní plochy 2,5 mm.

Nejprve bylo studováno stanovení nízkých koncentrací olova (5 až 150 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ při době depozice 200 s) v prostředí kyseliny chloristé metodou diferenčně pulsní anodické rozpouštěcí voltametrie (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 $\text{nA}\cdot\text{l}\cdot\mu\text{g}^{-1}$. 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 nehodí se pro analytické účely. Teprve při ještě vyšších koncentracích olova (150 až 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, 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

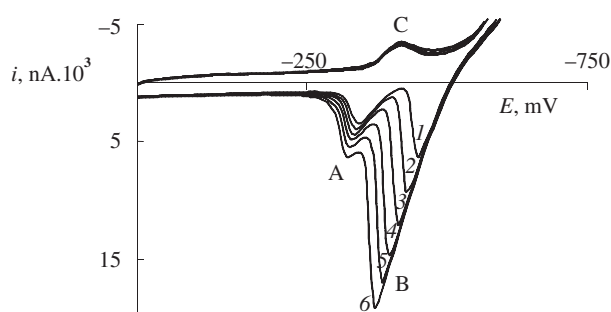
-420 mV je hodnota směrnice 1,53 $\text{nA}\cdot\text{l}\cdot\mu\text{g}^{-1}$, pro objemový pík u potenciálu -570 mV pak 0,68 $\text{nA}\cdot\text{l}\cdot\mu\text{g}^{-1}$) (obr. 3). Pokud ještě prodloužíme dobu akumulace nebo zvýšíme koncentraci olovnatých iontů v roztoku, zůstává výška monovrstevného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



Obr. 2. DP voltamogram olovnatých iontů na stříbrné kompozitní elektrodě: 0,1 M-HClO₄, rychlost polarizace 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $t_{\text{acc}} = 200$ s, koncentrace Pb^{2+} v $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$: 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, rychlost polarizace 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $t_{\text{acc}} = 90$ s, A – rozpouštění monovrstvy, B – rozpouštění objemové vrstvy, koncentrace Pb^{2+} v $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$: 1 – 0, 2 – 125, 3 – 250, 4 – 375, 5 – 400, 6 – 525, 7 – 650, 8 – 900



Obr. 4. Vliv doby akumulace při $E_{\text{fm}} = -750$ mV na efekt UPD za přítomnosti chloridových iontů, cyklický voltamogram na stříbrné kompozitní elektrodě: $c_{\text{Pb}^{2+}} = 50$ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ v 0,1 M-HClO₄ a 0,05 M-KCl, rychlost scanu 25 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 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 M-HClO₄ + 0,1 M-KCl

Veličina	Pokus								
	1			2			3		
Počet čistících cyklů	0			20			0		
Celkový počet měření	12			11			12		
Čistící potenciál E_{clean} [mV]	–			–			+250		
Čistící čas t_{clean} [s]	0			0			13		
Vypuštěné měření č.	–	1	1, 2	–	1	1, 2	–	1	1, 2
Výška píku I [nA]									
Aritmet. průměr výběru [nA]	1070	1077	1082	1400	1407	1413	2178	2192	2201
$L_{1,2}$ [nA] _(0,95)	21	12	8	21	15	9	38	22	13
Medián [nA]	1080	1083	1084	1408	1409	1409	2190	2191	2193
Směrodat. odchylka [nA]	32	18	11	31	21	12	60	32	18
Relat. směrodat. odch. [%]	2,96	1,66	1,01	2,21	1,52	0,84	2,74	1,48	0,81
Šikmost ^a	–1,79*	–1,40*	–0,02	–1,30*	–1,29*	0,93	–1,88*	–1,45*	0,57
Špičatost ^a	5,33*	4,70*	2,04	3,74	4,82*	2,70	5,67*	5,17*	2,10

^a Body označené hvězdičkou jsou podle Deanova-Dixova i Grubsova testu jako odlehle 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 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 voltametrie 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 rozpuštění monovrstvy olova¹¹.

Vliv UPD lze za určitých podmínek eliminovat použitím metody substraktivní anodické rozpouštěcí voltametrie, 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.

Reprodukovatelnost 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 čistících cyklů nebo čistícího potenciálu před vlastní měření. Výsledky jsou shrnuty v tabulce I. Statistické výsled-

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

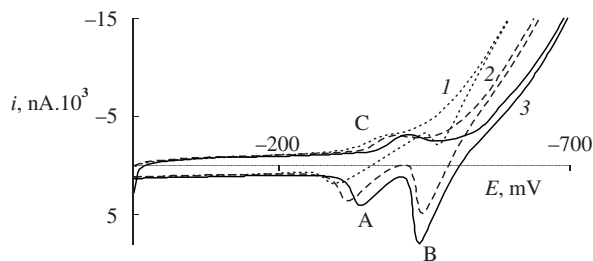
Jako nejlepší z možných elektrochemických předúprav se ukázalo zařazení 20 čistících cyklů (+250 mV až –800 mV) nebo čistícího potenciálu +250 mV po dobu 13 s před začátkem měření. Relativní směrodatná odchylka výběru klesla oproti výběru bez předúpravy z 1,01 % na 0,84 %, resp. 0,81 % (vždy po vyloučení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

Vliv aniontů

Effekt underpotential deposition je nejméně ovlivňován specifickou adsorpcí aniontů ClO₄[–] a F[–]. Její vliv však roste v řadě: SO₄^{2–} < Cl[–] < Br[–] < SCN[–] < 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 větvi 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 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 M-KCl), dochází k posunu proudu rozkladu základního elektrolytu směrem do negativnějších hodnot, takže jsou na katodické větvi 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

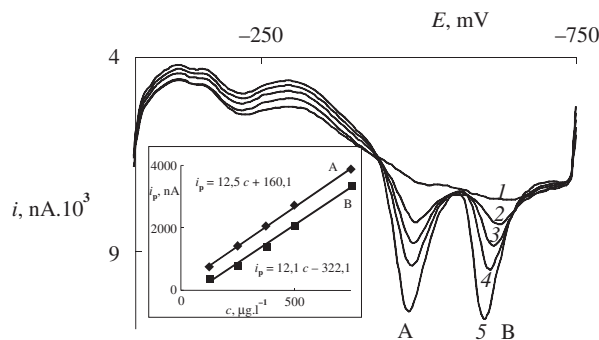
ližně u -400 mV odpovídá tvorbě monovrstvy (pík A) a negativnější (přibližně u -600 mV) odpovídá tvorbě objemové trojrozměrné vrstvy (pík B). Z toho lze odvodit, že v katodickém směru v kyselém prostředí jediný měřitelný pík odpovídá monovrstevné tvorbě a tvorba trojrozměrného píku je skryta v rozkladu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

Podle teoretických předpokladů, výsledků obdržných 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 zvyšující 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 vysoce pravděpodobné, že příčinou tohoto jevu je specifická adsorpce chloridových iontů, která způsobuje následné zkompatňování vytvářené monovrstvy a její zhušťování na vyšší než teoretické monovrstevné pokrytí (podle cit.¹ z cca $\theta \approx 0,2$ až na cca $\theta \approx 0,5$).

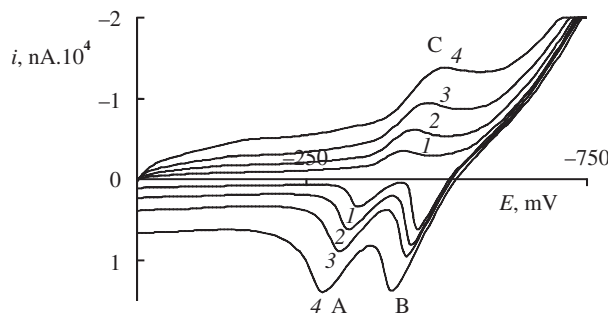
Výška voltametrického píku v katodickém směru v kyselém prostředí $0,1 \text{ M}$ kyseliny chloristé a $0,05 \text{ M-KCl}$ byla podle očekávání přímo úměrná odmocnině z rychlosti polarizace elektrod (obr. 7, pík C) ($i_p = 0,10v^{1/2} + 0,44$; $r = 0,990$; kde i_p je výška píku (nA) a v rychlost polarizace (mV.s^{-1}) a r výběrový korelační 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 řídicím 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 roztoku olovnatých iontů přidány ionty měďnaté, objeví se kolem 0 V proti 1 M argenticchloridové referenční elektrodě v anodickém směru dobře vyvinutý roz-



Obr. 6. DP voltamogram olovnatých iontů na stříbrné kompozitní elektrodě v $0,25 \text{ M-KCl}$, rychlost 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, rychlosti 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 kadmennatých iontů nemá téměř žádný vliv.

Naopak vzájemně 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 roztoku $0,1 \text{ M}$ 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 přidávků nedošlo ani ke zmenšení ani k deformaci monovrstevného píku, naopak byl zaznamenán 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 rozpouštění 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 Klecánek, 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 přídatku olovnatých iontů) činí 11,3±1,5 µg.l⁻¹ (na hladině významnosti 0,95) a při analýze za použití klasické HMDE byla zjištěna koncentrace olova 12,1±0,5 µg.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±0,8 µg.l⁻¹ (na hladině významnosti 0,95) a při analýze za použití klasické HMDE 8,0±0,3 µg.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 hranicí¹⁵⁻¹⁶), je možno vysvětlit několika faktory – ve vzdálenosti 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 olovenými 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 6× vyšší než u rtuťových, přičemž lze dosáhnout běžně mezí detekce v jednotkách µg.l⁻¹. Kalibrační křivky jsou lineární od jednotek µg.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 píku a zvýšení symetrie). Mezi výhody patří i minimální vliv povrchové 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., Yudelevich 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*, ^b*UNESCO 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.

STABILIZACE STANDARDNÍCH ROZTOKŮ PRO STANOVENÍ RTUTI METODOU AAS

VLASTA ŠTEFANIDESOVÁ^a, JANA SEIDLEROVÁ^a
a PAVLÍNA DVORSKÁ^b

^aCentrální analytická laboratoř, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, tř. 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava,
^bBochemie, s.r.o., Lidická 326, 735 81 Bohumín
e-mail: vlasta.stefanidesova@vsb.cz, jana.seidlerova@vsb.cz,
pavlina.dvorska@bochemie.cz

Došlo dne 14.III.2001

Klíčová slova: Stanovení rtuti, stabilizace, standardní roztok, AMA 254

Úvod

Okamžitá analýza vzorků přímo na místě odběru je prakticky proveditelná pouze v málo případech. Většina vzorků musí být dopravena do laboratoře k následné analýze, nebo se uchovávají jako srovnávací vzorek. K uchování jakosti (povahy, složení) vzorku se používají vhodné konzervační metody (chemická fixace). Snížení biochemické látkové přeměny se zajišťuje tepelným ošetřením vzorku nebo ochlazením. Rtuť se ve všech typech vod obvykle vyskytuje ve velmi nízkých koncentracích. Např. povrchová voda i v neznečištěných oblastech obsahuje přibližně 20 ng.l⁻¹ rtuti, podzemní voda 10–50 ng.l⁻¹ a vody řek protékajících průmyslovými oblastmi mohou obsahovat až 1 µg.l⁻¹ rtuti¹. Také v půdách se Hg vyskytuje ve velmi nízkých koncentracích² a zbytková rtuť se ve vyluzích velmi obtížně analyzuje.

Doporučené konzervační postupy pro stanovení rtuti ve vodách, ve vodných vyluzích a pro stabilizaci standardních roztoků se různí. Již zrušená norma ČSN 830520: Fyzikální a chemický rozbor pitné vody, část 2, doporučovala vzorek konzervovat 5 ml HNO₃ na 1 litr vzorku. Kalibrační standardy měly být připraveny vždy čerstvé, bez konzervace³. Postupy uvedené v ČSN 830530: Fyzikální a chemický rozbor povrchové vody, část 43 a ČSN 830540: Chemický a fyzikální rozbor odpadních vod, část 24 se shodují s již uvedenou ČSN 830520 (cit.^{4,5}). Fiedler a Rösler doporučují stabilizovat vzorky 10 ml H₂SO₄ a 20 ml 0,05% roztoku KMnO₄ na 1 litr vody⁶. V takto konzervovaném vzorku by se neměla koncentrace změnit po dobu jednoho měsíce. Norma ČSN EN 1483: Jakost vod – Stanovení rtuti požaduje stabilizaci standardů tzv. stabilizačním roztokem, který se připraví z dichromanu draselného, kyseliny dusičné a vody (5 g dichromanu draselného se rozpustí v 500 ml kyseliny dusičné a roztok se zředí vodou na 1000 ml). Roztoky standardů s koncentrací 100 µg.l⁻¹ a nižší se připravují vždy čerstvé v den použití⁷. Roztoky standardů s koncentrací 1 mg.l⁻¹ a vyšší jsou stabilní nejméně po dobu jednoho týdne. 1 litr odebraného vzorku se konzervuje 10 ml tohoto konzervačního roztoku.

Výrobce jednocelového atomového absorpčního spektrofotometru AMA 254, (Fa ALTEC, Praha) doporučuje kon-

zervovat standardní roztoky třemi způsoby: a) kyselinou dusičnou (5 ml.l⁻¹ roztoku), b) směsí kyseliny dusičné s kyselinou chlorovodíkovou (5 ml kyseliny dusičné a 5 ml kyseliny chlorovodíkové na 1 litr roztoku) nebo c) roztokem dichromanu draselného v kyselině dusičné a chlorovodíkové (5 ml kyseliny dusičné, 5 ml kyseliny chlorovodíkové a 5 ml 1% dichromanu draselného na 1 litr roztoku). Standardy s koncentrací větší než 1 mg.l⁻¹ by měly být stabilní po dobu jednoho měsíce, standardy s nižší koncentrací by měly vykazovat stabilní hodnoty po dobu jednoho týdne⁸.

Experimentální část

K přípravě standardních roztoků byl použit základní roztok dusičnanu rtuťnatého o koncentraci $c = 1000 \pm 2 \text{ mg.l}^{-1}$ rtuti vyrobený firmou Merck. Pracovní kalibrační roztoky byly připraveny postupným ředěním základního roztoku (0,02; 0,01; 0,005 a 0,002 mg.l⁻¹) a zároveň byl připraven roztok s nulovým obsahem rtuti. K přípravě stabilizačních roztoků byly dále použity: konc. kyselina chlorovodíková čistoty p.a., konc. kyselina dusičná čistoty p.p., konc. kyselina sírová čistoty p.a., tuhý dichroman draselný čistoty p.a. k přípravě 1% roztoku, tuhý manganistan draselný čistoty p.a. k přípravě 0,05% roztoku a destilovaná voda. Standardní roztoky o pěti různých koncentracích byly postupně stabilizovány stabilizačními činidly, jak je uvedeno v tabulce I. Koncentrace takto připravených standardních roztoků byla změřena okamžitě po jejich přípravě a poté po uplynutí jednoho týdne atomovým absorpčním spektrometrem AMA 254.

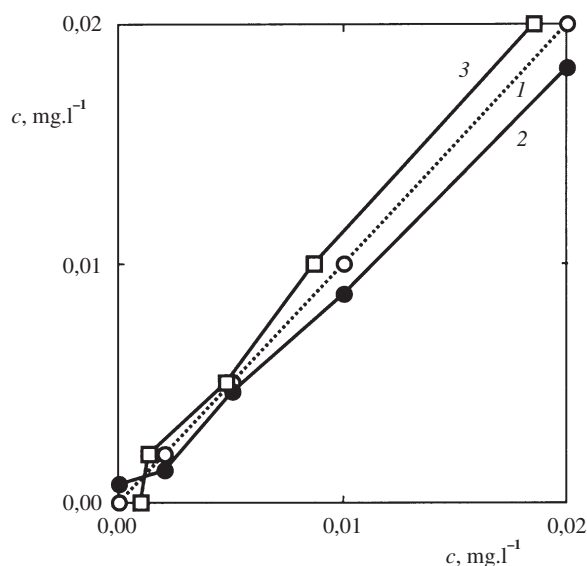
Tabulka I
Přehled použitých stabilizačních činidel

I	1 ml konc. HNO ₃ na 100 ml roztoku
II	1 ml konc. HNO ₃ , 1 ml konc. HCl, 1 ml K ₂ Cr ₂ O ₇ (1%) na 100 ml roztoku
III	1 ml konc. H ₂ SO ₄ , 1 ml KMnO ₄ (0,05%) na 100 ml roztoku
IV	1 ml stabilizačního roztoku (ČSN EN 1483) na 100 ml roztoku

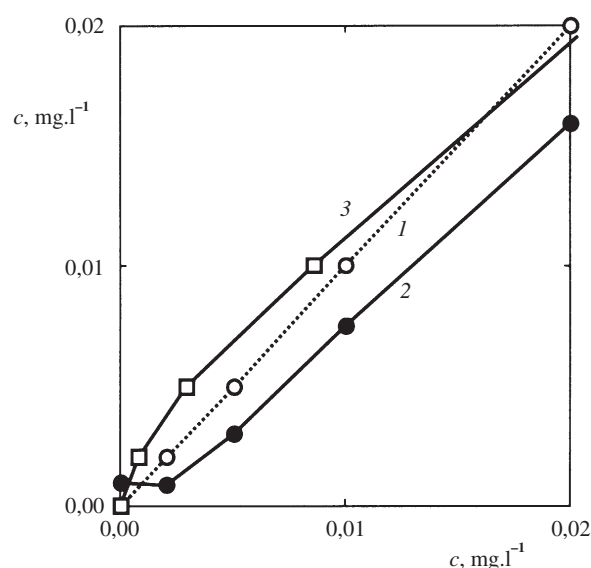
Výsledky a diskuse

Výpočet intervalu spolehlivosti a vyloučení odlehlých výsledků pro všechny naměřené hodnoty bylo provedeno podle testu Diena-Dixona⁹. Grafická Youdenova metoda pro porovnání výsledků získaných dvěma metodami podle¹⁰ byla použita ke srovnání výsledků získaných bezprostředně po přípravě standardních roztoků a po uplynutí jednoho týdne. Výsledky jsou uvedeny na obr. 1–4.

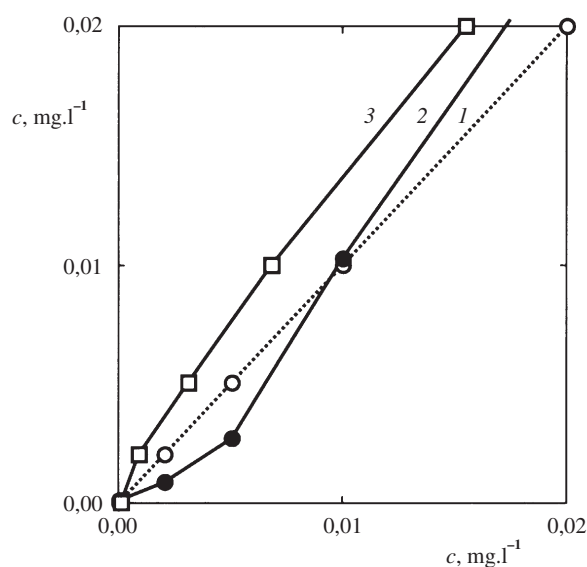
Z grafického zpracování výsledků ověřování stability koncentrace rtuti v závislosti na použitém stabilizačním činidlem vyplývá, že nejvhodnějším stabilizačním činidlem je přídavek kyseliny dusičné, kyseliny chlorovodíkové a roztoku dichromanu draselného, jak doporučuje výrobce přístroje AMA 254 (obr. 1). Jako méně spolehlivá se jeví dříve používaná stabilizace kyselinou dusičnou (obr. 2) a též méně známá stabilizace kyselinou sírovou a roztokem manganistanu draselného



Obr. 1. Srovnání teoretické a naměřené koncentrace Hg při stabilizaci roztoku dichromanem draselným; 1 – teoretická koncentrace, 2 – koncentrace změřená okamžitě, 3 – koncentrace změřená po týdnu



Obr. 2. Srovnání teoretické a naměřené koncentrace Hg při stabilizaci roztoku kyselinou dusičnou; 1 – teoretická koncentrace, 2 – koncentrace změřená okamžitě, 3 – koncentrace změřená po týdnu

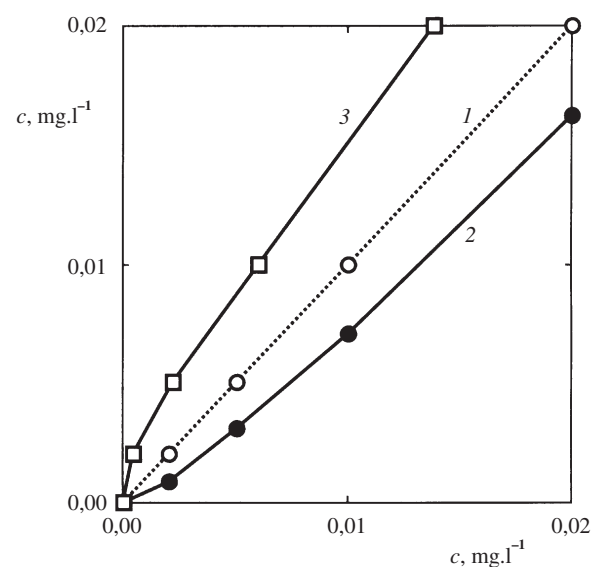


Obr. 3. Srovnání teoretické a naměřené koncentrace Hg při stabilizaci roztoku manganistanem draselným; 1 – teoretická koncentrace, 2 – koncentrace změřená okamžitě, 3 – koncentrace změřená po týdnu

(obr. 3). Také stabilizace standardních roztoků pro stanovení rtuti podle současně platné normy (obr. 4) není zcela ideální.

Závěr

Úkolem předložené práce bylo přispět k řešení problematiky týkající se stabilizace standardních roztoků ke stanovení rtuti metodou AAS. Z provedených experimentů vyplývá, že nejlepších výsledků bylo dosaženo při stabilizaci pomocí kyseliny dusičné, kyseliny chlorovodíkové a dichromanu drasel-



Obr. 4. Srovnání teoretické a naměřené koncentrace Hg při stabilizaci stabilizačním roztokem podle ČSN EN 1483; 1 – teoretická koncentrace, 2 – koncentrace změřená okamžitě, 3 – koncentrace změřená po týdnu

ného (stabilizace II v tabulce I), kdy hodnoty absorbance získané okamžitě po přípravě a hodnoty naměřené po týdnu vykazují nejlepší shodu. Stabilizace standardních roztoků rtuti kyselinou dusičnou podle dříve platné normy a stabilizace podle současně platné normy vykazují méně uspokojivé výsledky.

LITERATURA

1. Závadská M., Žemberyová M.: Chem. Listy 93, 91 (1999).
2. Beyermann K.: *Organická stopová analýza*. SNTL, Praha 1987.

3. ČSN 850520: Fyzikálně-chemický rozbor pitné vody (květen 1977).
4. ČSN 850530: Chemický a fyzikální rozbor povrchové vody (duben 1981).
5. ČSN 850540: Chemický a fyzikální rozbor odpadních vod (říjen 1985).
6. Fiedler H. J., Rösler H. J.: *Spurenelemente in der Umwelt*. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1987.
7. ČSN EN 1483: Jakost vod – Stanovení rtuti (srpen 1998).
8. Manuál k obsluze přístroje AMA 254. Altec, Praha 1996.
9. Eckschlager K.: *Chemometrie*. Karolinum, Praha 1991.
10. Eckschlager K., Horsák I., Kodejš Z.: *Vyhodnocování analytických výsledků a metod*. SNTL, Praha 1980.

V. Štefanidesová, J. Seidlerová, and P. Dvorská (*Central Analytical Laboratory, Technical University, Ostrava*):
Stabilisation of Standard Solutions for the Mercury Determination by AAS

Stability of standard solutions of mercury of concentrations lower than 0.02 mg.l^{-1} was examined using various stabilizing agents – HNO_3 , $\text{HNO}_3\text{-HCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1%), $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$ (0.05%), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HNO}_3$. The Hg concentration in standard solutions was measured immediately after their preparation and after a week. The best results were obtained with $\text{HNO}_3\text{-HCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1%).