

**MERKUROSLUFÁTOVÁ REFERENTNÍ ELEKTRODA
NA ZÁKLADĚ STŘÍBRNÉ PEVNÉ AMALGAMY****BOGDAN YOSYPCHUK a LADISLAV NOVOTNÝ***Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského Akademie věd
České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8
e-mail: josypchuk@jh-inst.cas.cz*

Došlo 4.11.02, přepracováno 2.6.03, přijato 26.6.03.

Klíčová slova: merkuroslufátová referentní elektroda, stříbrná
pevná amalgama, voltametrie, potenciometrie

Úvod

Nezbytnou součástí polarografického, voltametrického a potenciometrického uspořádání tvoří referentní (srovnávací) elektroda (RE). Mezi hlavní požadavky na RE patří prakticky konstantní potenciál této elektrody nezávislý na vkládaném polarizačním napětí, tedy aby referentní elektroda byla nepolarizovatelná.

Dříve byla v polarografii často jako RE používána vrstva rtuti na dně polarografické nádoby, spojená s elektrickým obvodem přes platinový kontakt¹. V tomto jednoduchém uspořádání vyhovuje však tato elektroda zmíněnému požadavku konstantnosti potenciálu jen částečně. Její potenciál se totiž může měnit i o několik desítek milivoltů už během záznamu polarografické křivky a navíc závisí výrazně na složení analyzovaného roztoku. Tak např., obsahuje-li analyzovaný roztok pouze sírany, je potenciál RE asi o 200 mV pozitivnější než v přítomnosti chloridových iontů¹. U RE tohoto typu je navíc společnou nevýhodou to, že kov RE může chemicky reagovat s komponentami měřeného roztoku, a tím nepříznivě měnit jeho složení. Jinou možností je např. použití rotující platinové elektrody ponořené do koncentrovaného roztoku látky (směsi látek) s oxidačními nebo redukčními vlastnostmi; takto lze získat RE s potenciály v rozsahu +0,1 až +1,6 V (vůči normální vodíkové elektrodě)(cit.²). Mezi další příklady referentních elektrod prvního druhu patří též amalgamové elektrody; popsáno bylo kupříkladu použití amalgamovaného stříbrného plíšku³, amalgamovaného zlatého drátku⁴, amalgamovaného palladia, mědi či niklu², kadmiové kapalně amalgamy^{5,6} aj.

Mezi nejpoužívanější referentní elektrody druhého druhu patří kalomelová ($\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl} \parallel$), argentchloridová ($\text{Ag} \mid \text{AgCl}, \text{KCl} \parallel$) a merkuroslufátová ($\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4 \parallel$) elektroda; jejich potenciály lze jak známo měnit koncentrací příslušného vnitřního roztoku. Pro jejich oddělení od analyzovaného roztoku bývají užívány obvykle membrány, skleněné frity nebo solné můstky. Takové RE jsou prakticky nepolarizovatelné, jejich potenciál je nezávislý na složení analyzovaného roztoku i na přítomnosti oxidačních či povrchově aktivních látek¹.

Ve zvláštních případech mohou být použity i jiné než výše uvedené referentní elektrody. Například pro elektrolytické vylučování alkalických kovů byla využita RE tvořená povrchově amalgamovaným zlatým drátkem ponořeným do roztoku dimethylformamidu, obsahujícího 0,015 M-Hg(OCOCH_3)₂

a 0,1 M-NaI (cit.⁷); pro práci v nevodných prostředích se osvědčily grafitové srovnávací elektrody s grafitovou tyčinkou ponořenou přímo do polarografovaného roztoku¹; měření v methanolických roztocích bylo prováděno s upravenou argentchloridovou referentní elektrodou⁸; pro měření v roztavených fluoridech (až do teploty 800 °C) (cit.⁹) sloužil grafitový válec pokrytý pyrolytickým nitridem boru, představující tělo $\text{Ni} \mid \text{Ni(II)}$ nebo $\text{Ag} \mid \text{Ag(I)}$ referentních elektrod. Jako RE v amperometrických senzorech byl použit platinový drátek modifikovaný filmem polypyrrolu, dopovaným $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (cit.¹⁰); skelný uhlík s filmem polypyrrolu obsahujícím rtuť a chlorid rtuťný sloužil jako referentní elektroda v práci¹¹; na principu argentchloridové elektrody byla navržena RE pro voltametrická měření *in-situ* v jezerních vodách, necitlivá ke změnám tlaku¹². I z neúplného přehledu používaných RE lze usuzovat, že je toto téma stále aktuální.

Cílem našeho výzkumu byla otázka náhrady kapalně rtuť v merkuroslufátové elektrodě pevnou stříbrnou amalgamou a studium vlastností a chování takto připravené referentní elektrody.

Experimentální část**R e a g e n c i e**

Všechny použité chemikálie byly čistoty p.a. (Lachema Brno). Pro přípravu roztoků byla použita voda redestilovaná v křemenné aparatuře.

A p a r a t u r a

Pro voltametrická měření byl využit počítačový Eco-Tribo Polarograf PC-ETP (Polaro-Sensors, Praha) v režimu diferenční pulzní voltametrie (DPV), při výšce pulzu 50 mV, šířce pulzu 100 ms a rychlosti nárůstu potenciálu 20 mV.s⁻¹. Potenciál nasycené merkuroslufátové referentní elektrody na bázi stříbrné pevné amalgamy (SMSE-AgSA) byl sledován digitálním milivoltmetrem V560 (Meratronik, Varšava). Pracovní elektrodou pro voltametrická měření byla rtuťovým meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgamová elektroda (m-AgSAE) o průměru disku 0,54 mm, jejíž příprava a popis aplikace jsou uvedené v práci¹³. Jako referentní sloužila nasycená kalomelová elektroda (SCE), vůči níž jsou vztaženy všechny hodnoty potenciálů. Pomocnou elektrodu tvořil Pt drátek o průměru 1,0 mm a délce 7 mm. Vzdušný kyslík byl z roztoků odstraňován probubláním dusíkem. Měření probíhala při laboratorní teplotě.

**P o s t u p p r í p r a v y n a v r ž e n é
r e f e r e n t n í e l e k t r o d y**

Sloupec stříbrné pevné amalgamy s platinovým drátkem v horní části byl připraven amalgamací stříbrného prášku způsobem popsáným v článku¹⁴. Pro tvarování sloupce sloužila skleněná trubička 2 cm dlouhá o vnitřním průměru 2 mm. Po ztuhnutí amalgamy byla trubička opatrně rozbita, k platinovému drátku 3 (viz obr. 1) byl připájen výstupní izolovaný vodič 1 a horní část sloupce pevné amalgamy 4 byla zalepena do menší trubičky 7. Po ztuhnutí lepidla byl prostor kolem pevné amalgamy zaplněn vlhkou pastou 5, připravenou v por-

celánové misce rozetřením a homogenizací síranu rtuťného s několika kapkami nasyceného roztoku K_2SO_4 . Potom byl dolní otvor trubičky 7 ucpán zátkou 8 z filtračního papíru. Tato konstrukce může být podle potřeby vlepna do větší trubičky 9, jejíž dolní část je opatřena porézní hmotou 10. Pro měření ve většině roztoků se jako nejvhodnější jevila porézní hmota Vycor (Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette, USA; <http://www.bioanalytical.com>), velmi pomalu propouštějící vnitřní roztok 6 (nasycený K_2SO_4); trubička 7 mohla být tak do tohoto roztoku ponořena jen svou dolní částí.

Takto připravená nasycená merkurosulfátová referentní elektroda se stříbrnou pevnou amalgamou byla porovnáována s klasickou nasycenou kalomelovou elektrodou.

Výsledky a diskuse

V souvislosti se studiem pevných amalgamových elektrod^{14–17} a voltametro-potenciometrického senzoru^{18,19} jsme navrhli referentní elektrody druhého druhu na základě pevné amalgamy stříbra. Chování a vlastnosti nasycené kalomelové elektrody s pevnou amalgamou stříbra (SCE-AgSA) byly popsány jinde²⁰. Obr. 1 ilustruje konstrukci nasycené merkurosulfátové referentní elektrody obsahující stříbrnou pevnou amalgamu. Z obr. 1 je patrné, že tato RE se liší od klasické nasycené merkurosulfátové referentní elektrody (SMSE) především právě náhradou kapalně rtuť pevnou amalgamou stříbra. I když je ve skutečnosti pevná amalgama slitinou stříbra se rtutí, při anodické oxidaci tohoto materiálu se uvolňují ionty $Hg(I)$. Proto je pevná amalgama stříbra (stejně jako kovová rtuť v SMSE a SCE), zapojená v elektrolytickém obvodu jako anoda, zdrojem rtuťných iontů. Navržená RE by tedy měla mít vlastnosti shodné či téměř shodné s SMSE.

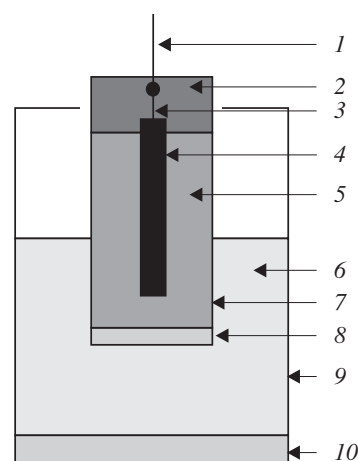
Dlouhodobá stabilita potenciálu SMSE-AgSA

Dlouhodobá stabilita potenciálu SMSE-AgSA byla testována průběžným porovnáváním jejího potenciálu vůči SCE. V průběhu několika měsíců byl v nepravidelných intervalech (přibližně jednou denně) srovnáván potenciál testované SMSE-AgSA s SCE. Obě elektrody byly přitom ponořeny do 0,2 M-KCl, potenciál SMSE-AgSA byl vůči SCE měřen digitálním milivoltmetrem s přesností na 0,1 mV (SMSE-AgSA byla připojena ke konektoru minus). Měření probíhala při pokojové teplotě bez termostatování, což mohlo mít určitý vliv na rozptýl získaných dat. V souladu s předpoklady měla testovaná SMSE-AgSA potenciál velmi blízký potenciálu klasické SMSE: $E = +395,8 \pm 0,13$ mV ($SD = 0,54$ mV; $N = 64$) (v literatuře²¹ se uvádí $E_{SMSE} = +400$ mV versus SCE při teplotě 25 °C).

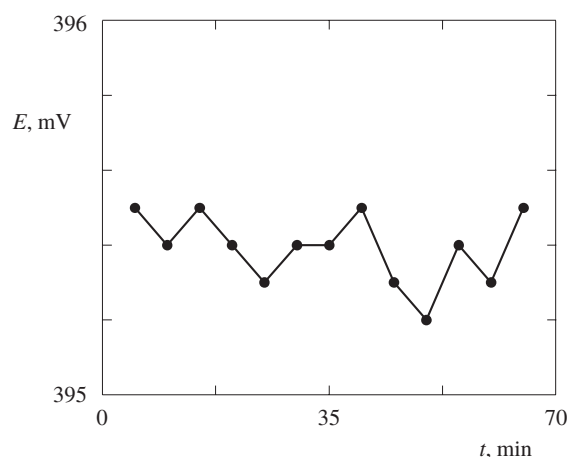
Krátkodobá stabilita potenciálu SMSE-AgSA

Podmínky experimentu byly i v tomto případě stejné jako v předchozím odstavci. Měření potenciálu SMSE-AgSA však bylo prováděno každých 5 min v průběhu jedné hodiny. Na obr. 2 je zobrazeno kolísání potenciálu testované RE ($E = +395,4 \pm 0,06$ mV; $SD = 0,10$ mV; $N = 13$).

Na základě provedených experimentů lze konstatovat, že



Obr. 1. Konstrukce merkurosulfátové referentní elektrody na základě stříbrné pevné amalgamy; 1 – výstupní izolovaný vodič; 2 – epoxidová pryskyřice; 3 – platinový drátek; 4 – sloupec pevné amalgamy; 5 – pasta Hg_2SO_4 ; 6 – nasycený roztok K_2SO_4 ; 7 – malá trubička; 8 – porézní hmota (vata, filtrační papír, skleněná frit a apod.); 9 – velká trubička; 10 – porézní hmota (skleněná frit, Vycor)

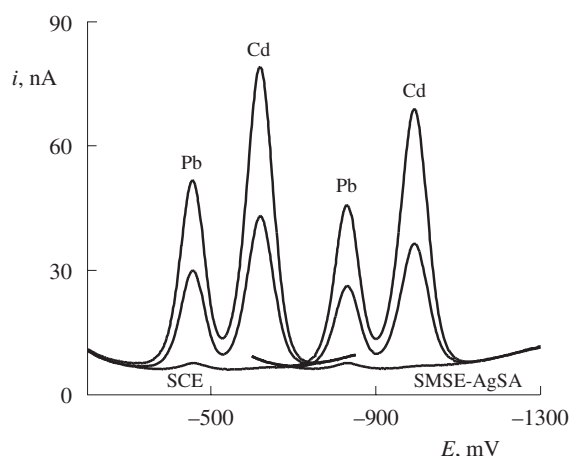


Obr. 2. Kolísání potenciálu SMSE-AgSA během jedné hodiny; experimentální podmínky: elektrolyt: 0,2 M-KCl; SMSE-AgSA byla připojena ke konektoru minus digitálního milivoltmetru a SCE ke konektoru plus; měření potenciálu SMSE-AgSA vůči SCE bylo opakováno každých 5 minut

navržená RE vykazuje dobrou stabilitu potenciálu jak v dlouhodobém, tak i v krátkodobém měřítku. Jeho kolísání se pohybuje v rozmezí menším než 1 mV a může být způsobeno nejen samotnou elektrodou, ale i změnou okolní teploty, popř. též nestabilitou potenciálu SCE, vůči níž byla měření prováděna.

Využití SMSE-AgSA pro voltametrová měření

V polarografických a voltametrových měřeních se merkurosulfátová referentní elektroda používá obvykle v těch

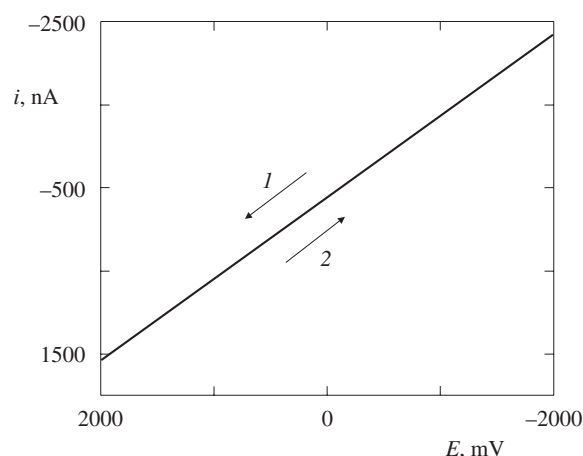


Obr. 3. Voltamogramy olova a kadmia získané na m-AgSAE při použití SCE a SMSE-AgSA; experimentální podmínky: DPV; základní elektrolyt 0,2 M octanový pufr, pH 4,8; $E_{\text{acSCE}} = -1000$ mV; $E_{\text{acSMSE-AgSA}} = -1400$ mV; $t_{\text{ac}} = 60$ s v míchaném roztoku; regenerace m-AgSAE po dobu 30 s automaticky před každým měřením; koncentrace iontů kovů: 0, 50 a 100 ppb.

případech, kdy je v měřeném roztoku nežádoucí přítomnost chloridových iontů vytékajících z kalomelové nebo argentchloridové elektrody. Možnost uplatnění SMSE-AgSA pro voltametrická měření byla vyzkoušena na případě stanovení olova a kadmia. Byla při tom snaha provádět měření tak, aby podmínky pro obě referentní elektrody (SMSE-AgSA a SCE) byly shodné. Do základního elektrolytu v polarografické nádobce byla ponořena trubička 9 (viz obr. 1), která byla opatřena v dolní části porézní hmotou Vycor a zaplněna nasyceným roztokem K_2SO_4 . Do tohoto roztoku byla ponořena menší trubička 7 obsahující sloupec pevné amalgamy 4 a pastu síranu rtuťného 5. Konstrukce SCE také zahrnovala obdobnou trubičku 9. Voltamogramy na obr. 3 byly získány následovně: nejdříve byla provedena veškerá měření s nasycenou kalomelovou elektrodou a po nastavení parametrů měření pro SMSE-AgSA a výměně základního elektrolytu byla pak celá série křivek zopakována se zmíněnou SMSE-AgSA. Jak je patrné z obr. 3, voltamogramy získané pomocí SCE a SMSE-AgSA jsou si podobné co do průběhu, i když jsou vzájemně posunuté o již zmíněný rozdíl potenciálů těchto dvou RE. Poněkud menší výšky píků kadmia a olova při aplikaci SMSE-AgSA lze přisoudit odlišnostem v celkové konstrukci použitých referentních elektrod obou typů a jejich různému elektrickému odporu. Je zřejmé, že SMSE-AgSA může v případě voltametrie zcela a bez jakéhokoliv přepočítávání hodnot potenciálů nahradit SMSE; to je důležité pro porovnávání dnešních výsledků s výsledky dosaženými za použití SMSE dříve.

Odolnost SMSE-AgSA vůči polarizaci

Jak bylo zmíněno, hlavním požadavkem kladeným na referentní elektrody je jejich nepolarizovatelnost. Odolnost SMSE-AgSA vůči polarizaci byla vyzkoušena následujícím postupem: pro záznam cyklického voltamogramu zobrazeného na obr. 4 byla SMSE-AgSA zapojena jako pracovní elek-



Obr. 4. Cyklický voltamogram (prakticky Ohmův zákon) získaný při zapojení SMSE-AgSA jako pracovní elektrody a SCE jako referentní; experimentální podmínky: základní elektrolyt 0,2 M-KCl; $v = 20$ mV $\cdot$ s $^{-1}$; dvouelektrodové uspořádání; křivka 1: $E_{\text{in}} = -2000$ mV; $E_{\text{fin}} = +2000$ mV; křivka 2: $E_{\text{in}} = +2000$ mV; $E_{\text{fin}} = -2000$ mV

troda a velkoplošná nasycená kalomelová elektroda (průměr vrstvy kovové rtuti 2 cm) jako referentní; analyzátor byl přepnutý do dvouelektrodového pracovního režimu. Záznam cyklického voltamogramu probíhal od -2000 mV do $+2000$ mV a zpět do -2000 mV. Kvůli velkému proudu (jednotky mA) protékajícímu elektrochemickým obvodem byl do SMSE-AgSA sériově zapojen odpor o hodnotě 1 M Ω . Tvar cyklického voltamogramu (viz obr. 4) získaného za shora uvedených podmínek nasvědčuje tomu, že i při značně velkém proudu se žádná z použitých elektrod nepolarizuje.

Závěr

Většina polarografických a voltametrických experimentů byla dříve prováděna s využitím SCE, v menší míře pak s SMSE. Během desetiletí se tyto elektrody osvědčily jako velmi spolehlivé a současně i jednoduše připravitelné. V poslední době klesá objem výroby kalomelových a merkurosulátových referentních elektrod a většinou jsou dodávány elektrody argentchloridové. Je zřejmé, že příčina tohoto trendu tkví v údajné toxicitě kovové rtuti. Podle naší zkušenosti může však argentchloridová elektroda někdy náhle a z nejištěných příčin změnit svůj potenciál, a to i o 60 mV. Z tohoto důvodu používáme sami téměř výhradně SCE a v posledním období i SCE-AgSA či SMSE-AgSA. Navržené RE na bázi netoxické stříbrné pevné amalgamy mohou být aplikovány tam, kde je práce s kapalnou rtutí zakázána nebo nežádoucí (např. práce v terénu, v biologických laboratořích apod.). Po smísení stříbrného prášku se rtutí představuje amalgama pasta, která se dobře tvaruje (srov. přípravu zubní amalgamy). Této vlastnosti lze využít např. pro přípravu referentních elektrod i v miniaturizovaných čidlech.

Na základě uvedených dlouhodobých zkoušek a získaných výsledků lze SMSE-AgSA považovat za rovnocennou náhradu klasické SMSE. Vzhledem k prakticky stejnému potenciálu

obou RE odpadá nutnost jakýchkoliv přepočtů hodnot potenciálů při záměně jednoho typu RE za druhý a výsledky experimentů získané při použití SMSE-AgSA se tudíž mohou přímo porovnávat s výsledky získanými při měřeních s SMSE.

V současné době jsou testovány též referentní elektrody na základě pevné amalgamy stříbra s cílem náhrady kovové rtuti v merkurojodidové a v merkurooxidové ($\text{Hg} \mid \text{HgO}$, NaOH II) elektrodě. Souběžně s tím běží i pokusy s referentními elektrodami na bázi pevných amalgamů mědi, kadmia, bismutu a jiných kovů. Popsané principy umožňují rovněž přípravu RE se zvolenou hodnotou potenciálu. Výsledky tohoto výzkumu budou předmětem dalších sdělení.

Autoři děkují za finanční podporu grantu č. 101/02/U111/CZ.

LITERATURA

- Heyrovský J., Zuman P.: *Úvod do praktické polarografie*. Nakladatelství Československé akademie věd, Praha 1964.
- Songina O. A.: *Amperometričeskoje (poljarometričeskoje) titrovanie*. Chimija, Moskva 1967.
- Skobets E. M., Kavetskiy N. S.: *Zavod. Lab.* 18, 39 (1952).
- Baranski A. S., Quon H.: *Anal. Chem.* 58, 407 (1986).
- Makaryeva S. P., Bezzubik Z. G., Proskurnin M. A.: *Zavod. Lab.* 13, 1347 (1947).
- Kolthoff I. M., Sambucetti C. J.: *Anal. Chim. Acta* 22, 253 (1960).
- Lu W., Baranski A. S.: *J. Electroanal. Chem.* 335, 105 (1992).
- Brossia C. S., Kelly R. G.: *Electrochim. Acta* 41, 2579 (1996).
- Kontoyannis C. G.: *Electrochim. Acta* 40, 2547 (1995).
- Gros P., Durliat H., Comtat M.: *Electrochim. Acta* 46, 643 (2000).
- Pickup N. L., Meng Lam, Milojevic D., Bi R. Y., Shapiro J. S., Wong D. K. Y.: *Polymer* 38, 2561 (1997).
- Jermann R., Tercier M-L., Buffle J.: *Anal. Chim. Acta* 229, 49 (1992).
- Yosypchuk B., Novotný L.: *Chem. Listy* 96, 756 (2002).
- Novotný L., Yosypchuk B.: *Chem. Listy* 94, 1118 (2000).
- Yosypchuk B., Novotný L.: *Electroanalysis* 14, 1138 (2002).
- Yosypchuk B., Novotný L.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 141 (2002).
- Yosypchuk B., Novotný L.: *Talanta* 56, 971 (2002).
- Yosypchuk B., Novotný L.: *Electroanalysis* 14, 1739 (2002).
- Yosypchuk B., Novotný L.: *Chem. Listy* 96, 886 (2002).
- Yosypchuk B., Novotný L.: *Electroanalysis*, v tisku.
- Kolthoff I. M., Lingane J. J.: *Polarography*. Interscience Publishers, New York 1946.

B. Yosypchuk and L. Novotný (J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): Mercurous Sulfate Reference Electrode Based on Solid Silver Amalgam

A reference saturated mercurous sulfate electrode based on the non-toxic solid silver amalgam (SMSE-AgSA) as a substitute of liquid mercury was described. Long-term as well as short-term tests confirmed the stability of the SMSE-AgSA potential for a period of several months ($E_{\text{SMSE-AgSA}} = +395.8 \pm 0.06$ mV vs. SCE; SD = 0.54 mV; N = 64). The voltammograms of lead and cadmium recorded against SMSE-AgSA or SCE were similar even though shifted along the E-axis. None of the electrodes was polarized to a significant extent in the potential range from -2000 mV to +2000 mV and under usual voltammetric currents. On the basis of the obtained results, SMSE-AgSA could be considered an equivalent substitute to the well-known mercurous sulfate electrode.