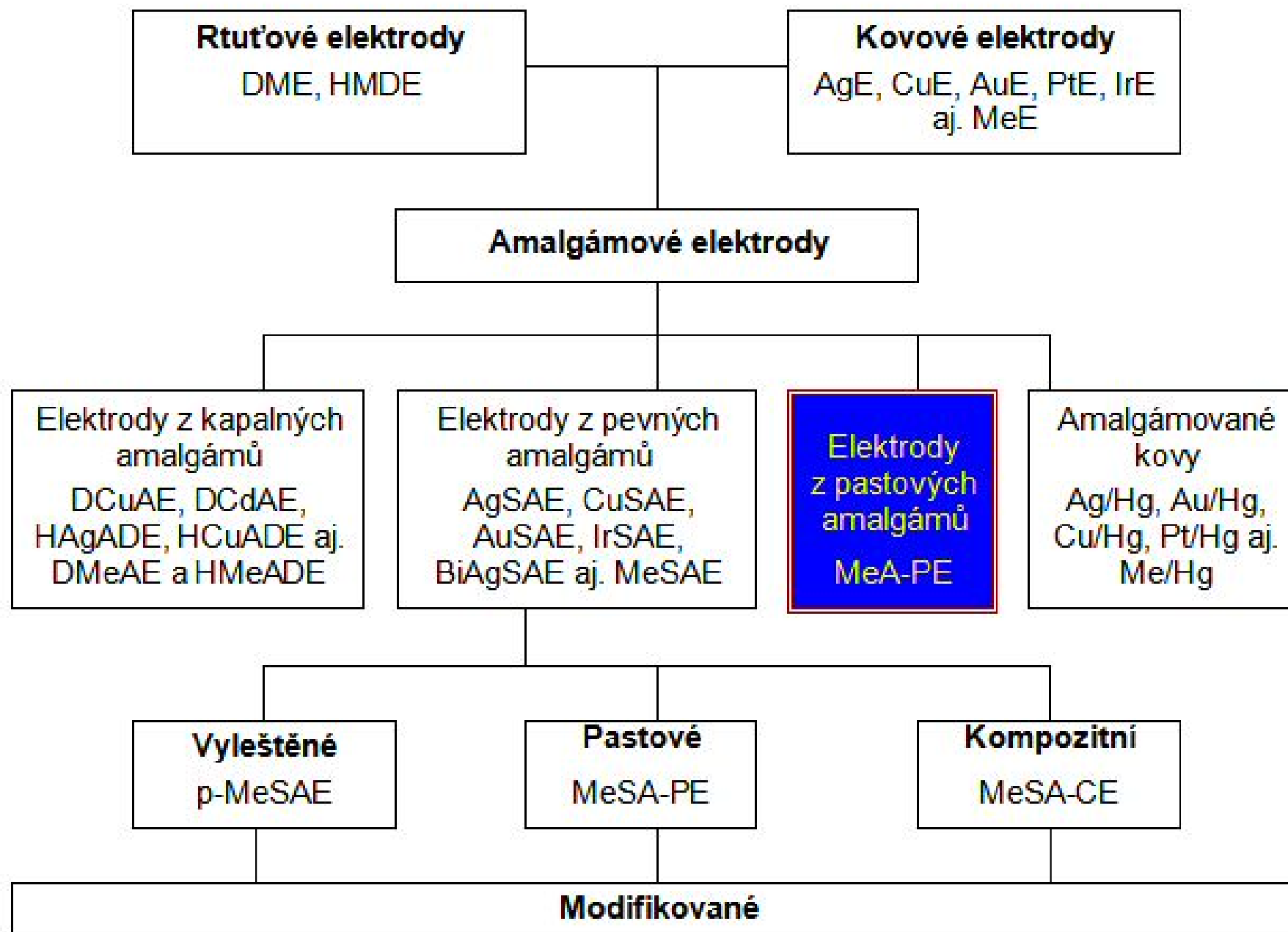


Sensory na bázi amalgamů

Bogdan Yosypchuk

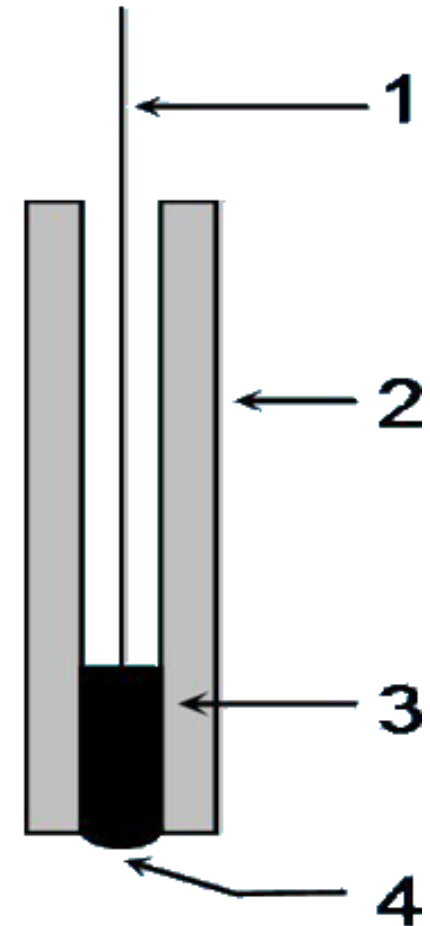
Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.

Různé druhy kovových pracovních elektrod

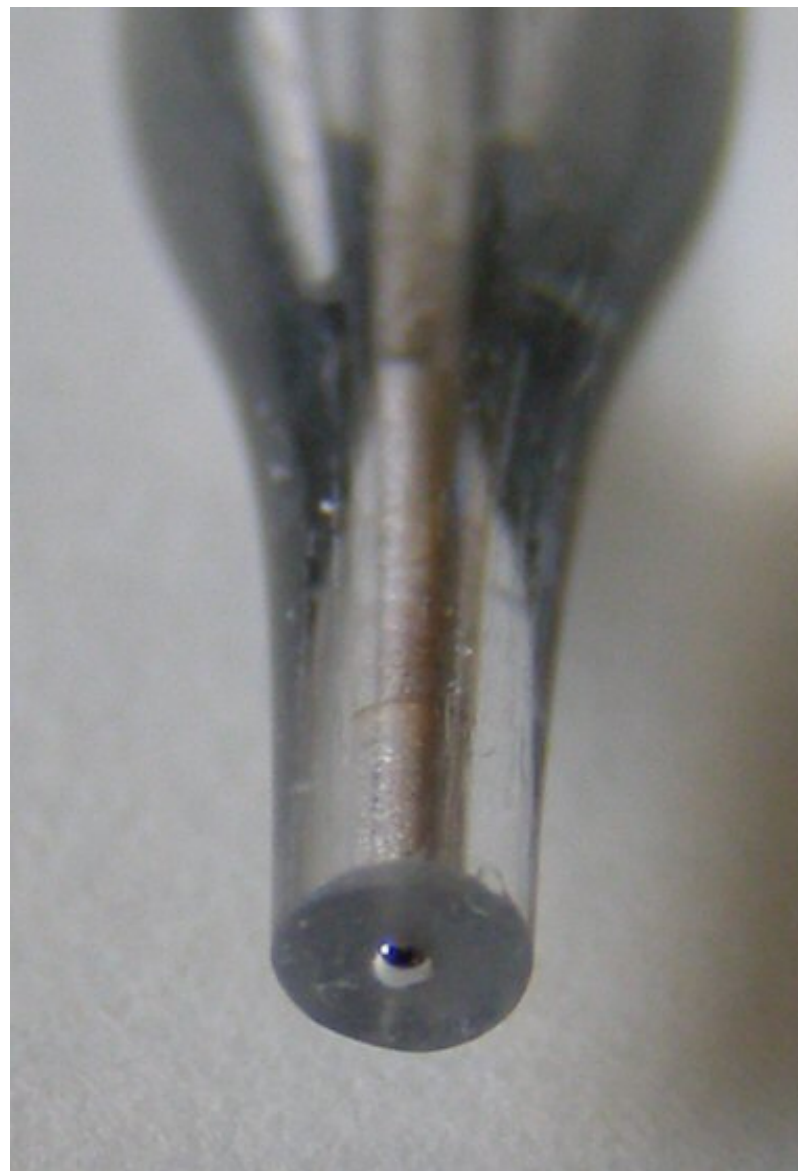


Příprava pracovních elektrod z pevných amalgámů

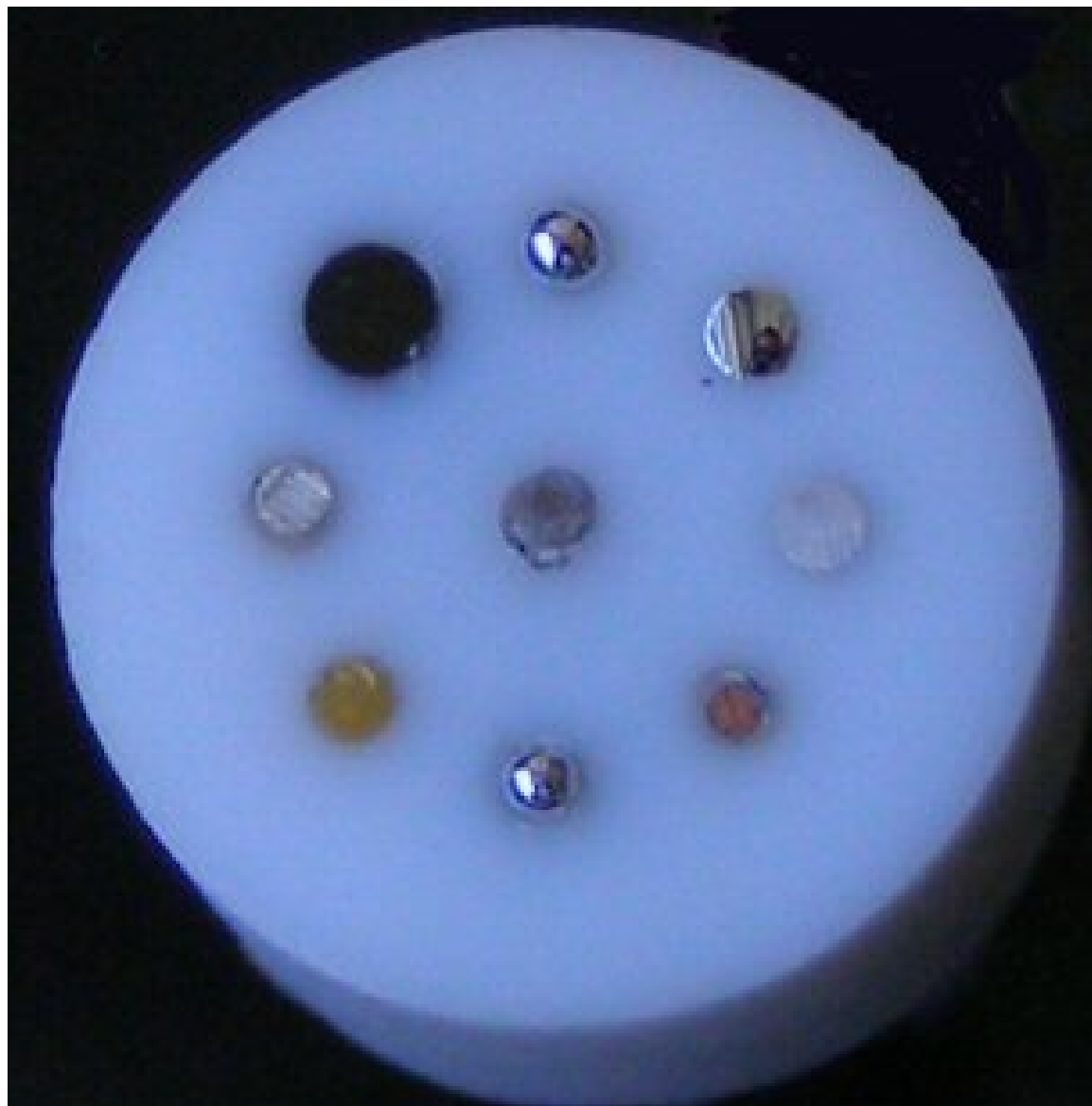
- Do dolní části trubičky 2 se napěchuje jemný prášek kovu (Ag, Cu, Au aj.)
- Do horní části sloupečku se zavede platinový drátek 1 (ϕ 0,1 mm) sloužící jako kontakt
- Dolní část trubičky se ponoří do malé lahvičky s 0,5 - 1 ml kapalné rtuti a ponechá se v ní pokud se celý sloupeček práškového kovu nesmočí rtutí
- Elektroda se ponechá v klidu po 10 - 12 hod. až do ztuhnutí amalgámu 3
- K hornímu konci platinového drátku se připevní přívod elektrického kontaktu a horní část trubičky se opatří krytkou
- Dolní část trubičky se pomocí jemného smirkového papíru zarovná a pomocí vlhkého, 0,3 – 0,05 μ m pudru oxidu hlinitého (aluminy) se vyleští



MeSAE



8-elektrodové čidlo



Rozdělení amalgamových elektrod

(podle aktivního povrchu)

- **vyleštěná**, neobsahující kapalnou rtuť pevná amalgamová elektroda (**p**-MeSAE)
- **filmová** pevná amalgamová elektroda (**MF**-MeSAE): p-MeSAE pokrytá rtuťovým filmem
- **menisková** pevná amalgamová elektroda (**m**-MeSAE): p-MeSAE pokrytá rtuťovým meniskem
- **pastová** elektroda na bázi **prášku** pevného amalgámu (MeSA-**PE**)
- **kompozitní** elektroda na bázi **prášku** pevného amalgámu (MeSA-**CE**)
- **pastová** elektroda na bázi **pastového** amalgámu (MeA-**PE**)

Rozdělení amalgamových elektrod

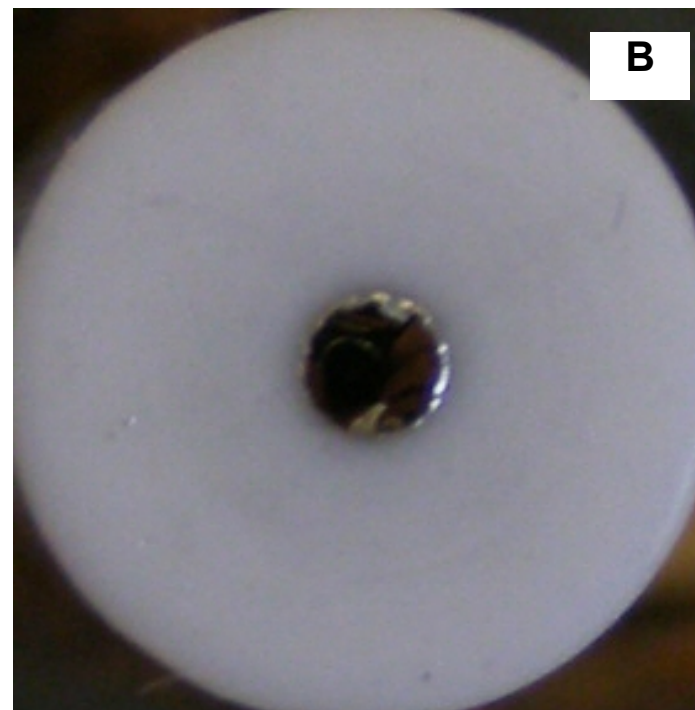
(podle složení)

- amalgám tvoří kov (kovy), který je elektrochemicky **méně aktivní než rtuť** (Ag, Au, Ir)
- amalgám tvoří kov (nebo aspoň jeden kov), který je elektrochemicky **aktivnější než rtuť** (Cu, Bi, BiAg, Cd, CdAg)

Amalgámové elektrody

- kapalné amalgámy < 10 % kovu (Ag)
- pevné amalgámy > 20 % kovu (Ag)
- pastové amalgámy 11 – 18 % kovů (Ag)
- pasta pro elektrody 11 - 12 % kovů (Ag)

Pracovní elektroda z pastového amalgámu

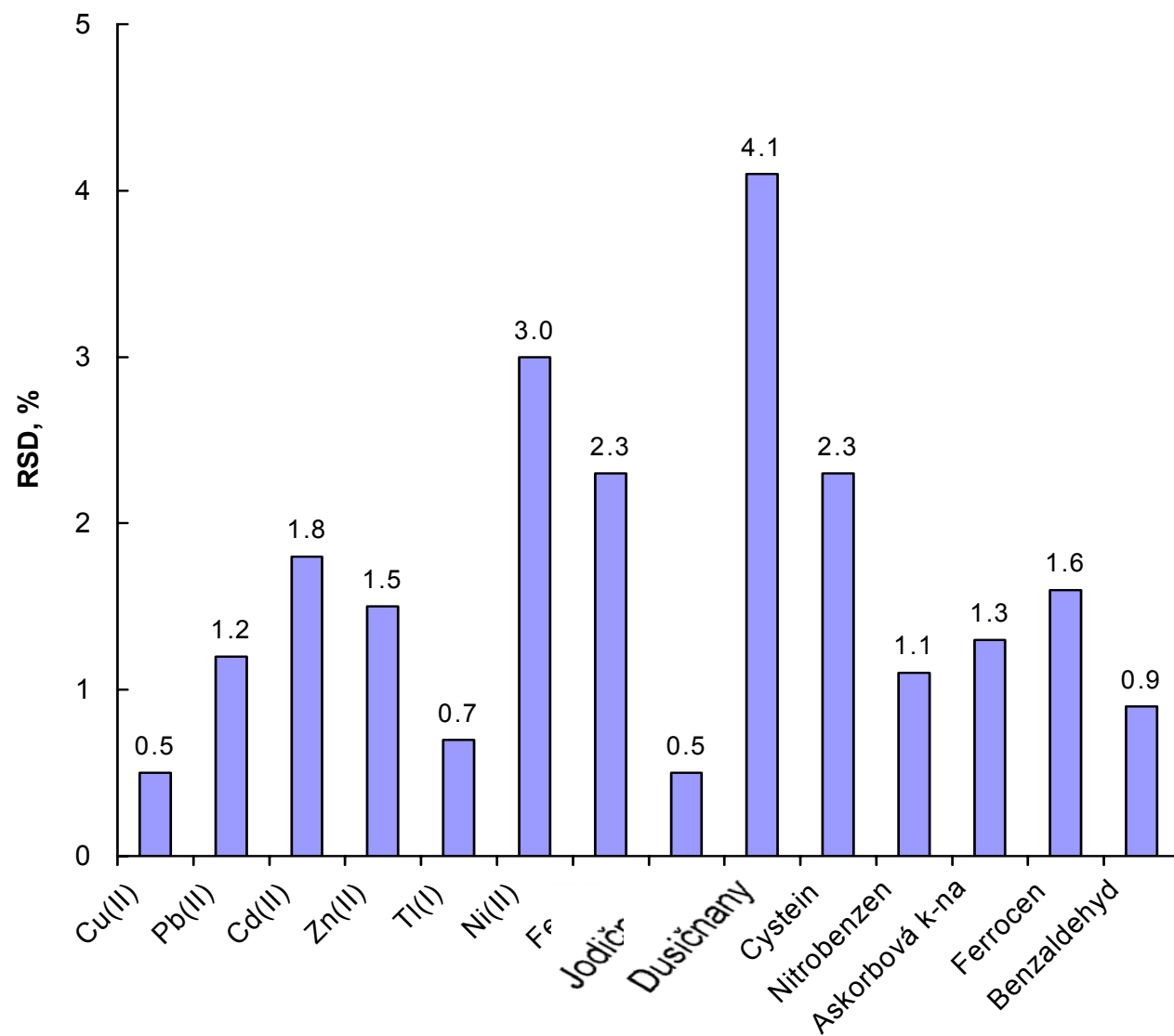


Pro zajištění dobré reprodukovatelnosti a spolehlivosti měření jsou nutné tři hlavní operace:

1.
 - Amalgamace pro meniskové WE;
 - Vytvoření rtuťového filmu pro filmové WE;
 - Leštění pro elektrody s pevným povrchem
 - Výměna povrchu pro pastové elektrody
2. Elektrochemická aktivace
3. Elektrochemická regenerace před každým měřením

Opakovatelnost paralelních měření ($N = 11$)

m-AgSAE

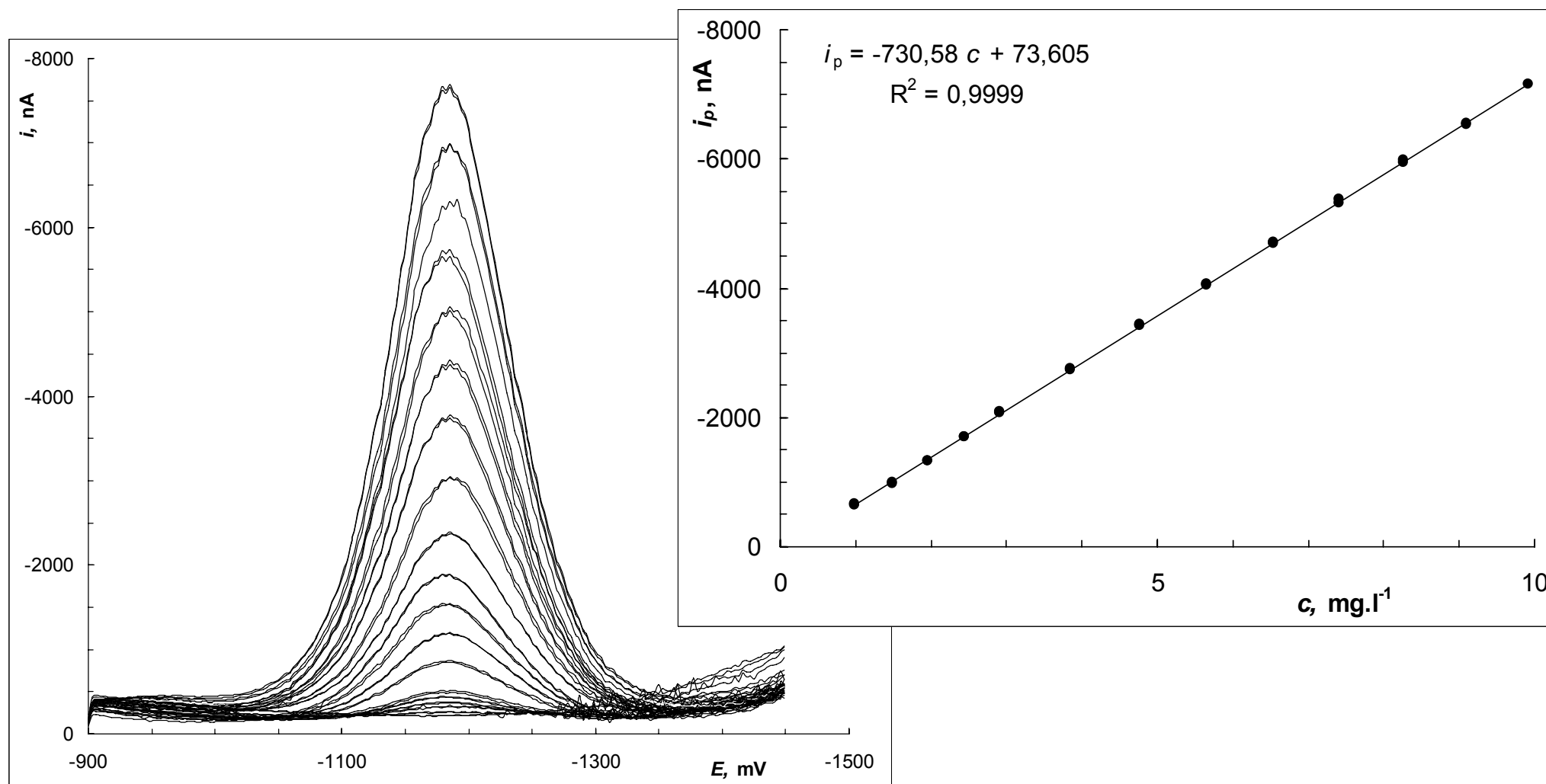


Rozsah pracovních potenciálů WE (V)

Elektroda (ϕ disku, mm)	Rozsah pracovných potenciálů, V					
	0,1M HClO ₄	0,1M HCl	0,2M acetátový pufr, pH 4,8	0,05M Na ₂ EDTA, 0,2M acetátový pufr, pH 4,8	0,05M Na ₂ B ₄ O ₇ pH 9,2	0,1M NaOH
HMDE	-1,19 ... 0,44	-1,27 ... 0,11	-1,70 ... 0,31	-1,55 ... +0,09	-1,98 ... 0,15	-1,97 ... -0,07
p-AgSAE (0,70)	-1,12 ... 0,45	-1,12 ... 0,11	-1,51 ... 0,31	-1,45 ... +0,11	-1,88 ... 0,16	-1,96 ... -0,06
m-AgSAE (0,70)	-1,08 ... 0,43	-1,09 ... 0,11	-1,44 ... 0,21	-1,33 ... +0,09	-1,92 ... 0,16	-1,95 ... -0,07
AgA-PE (2.0)	-1,24 ... 0,48	-1,24 ... 0,15	-1,47 ... 0,36	---	-1,90 ... 0,21	-1,83 ... 0,01

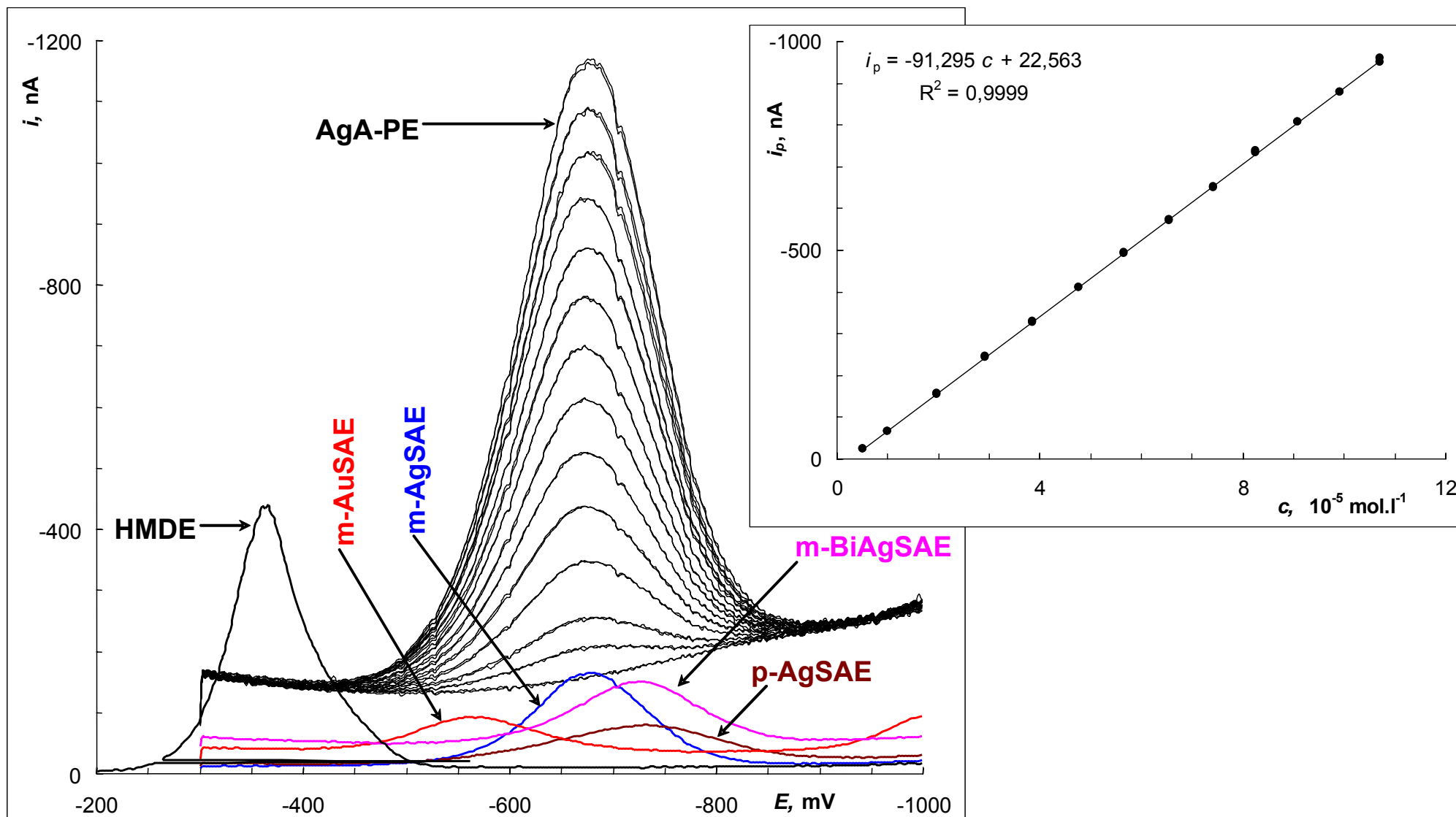
Experimentální výsledky získané metodou DCV; hodnoty potenciálů odpovídají proudu 1 μ A (20 μ A pro AgA-PE; referentní elektroda SCE; rychlost scanu 20 mV/s; kyslík byl z roztoku vybublán dusíkem.

Redukce jodičnanů na AgA-PE



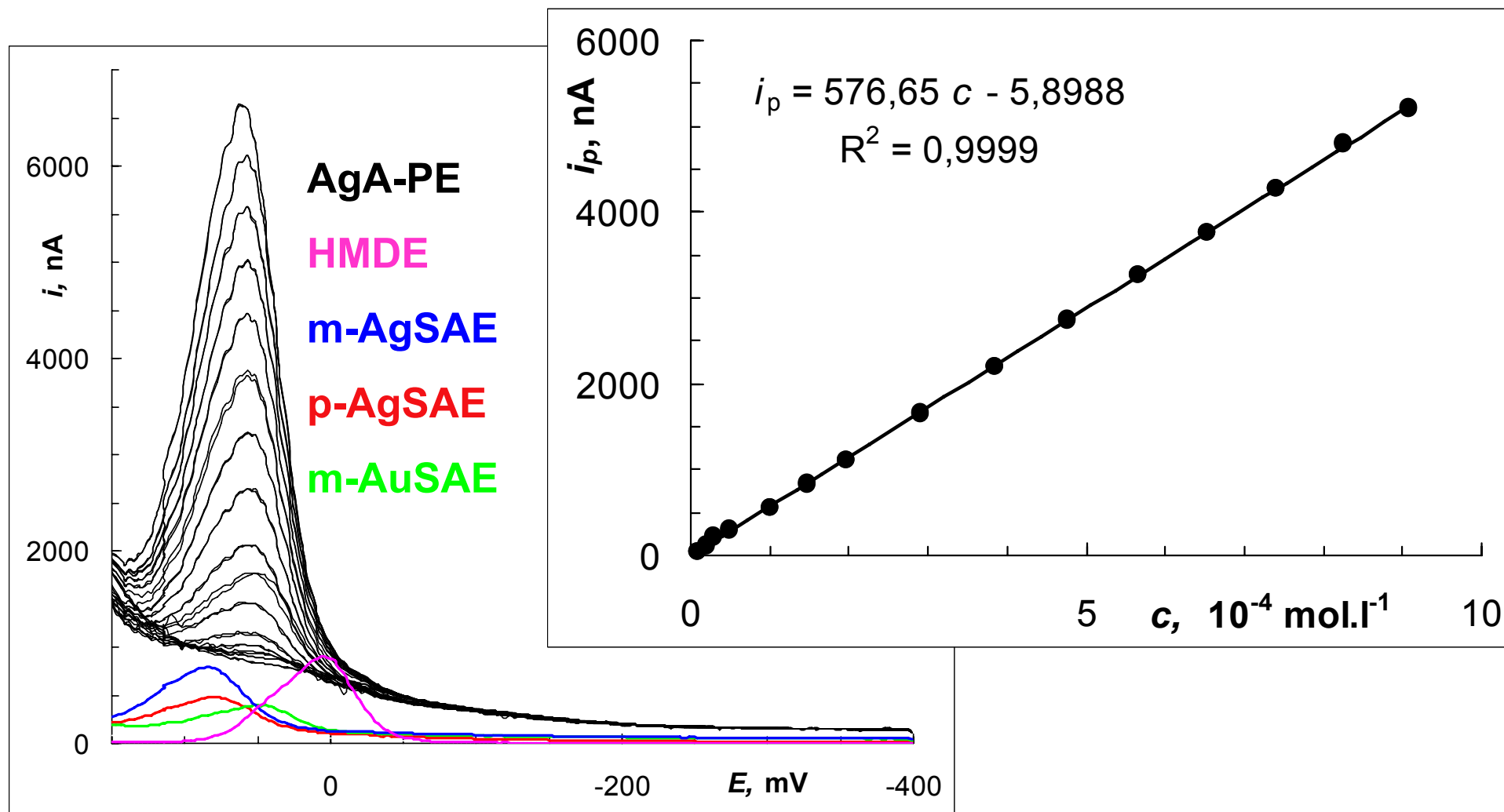
Základní elektrolyt: 0,1M NaOH; DPV;
koncentrační závislost v rozmezí 0,1 – 9,91 mg.l⁻¹;
elektrochemická regenerace AgA-PE před každým měřením

Redukce p-nitrofenolu



Základní elektrolyt: 0,1M octanový puf, pH 4,8; DPV;
koncentrační závislost v rozmezí $5,0 \cdot 10^{-6} - 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$;
Elektrochemická regenerace AgA-PE před každým měřením

Oxidace kyseliny askorbové



Základní elektrolyt: 0,1M octanový puf, pH 4,8; DPV;
koncentrační závislost v rozmezí $1 \cdot 10^{-5} - 9,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$;
Elektrochemická regenerace AgA-PE před každým měřením

Opakovaná měření: stejný povrch WE

Analyt	Základní elektrolyt	Pracovní elektroda	Průměrná výška píku, nA	Interval spolehlivosti, nA	RSD %	Mez detekce mg.l ⁻¹
IO ₃ ⁻	0,1M NaOH	AgA-PE m-AgSAE p-AgSAE	-682,0 -46,14 -27,45	5,04 0,18 0,17	1,11 0,58 0,93	0,033 0,017 0,558
p-nitrofenol	0,1M octanový pufr, pH 4,8	AgA-PE m-AgSAE p-AgSAE	-81,88 -8,45 -5,47	0,39 0,02 0,10	0,72 0,42 2,76	0,030 0,017 0,229
Kyselina askorbová	0,1M octanový pufr, pH 4,8	AgA-PE m-AgSAE p-AgSAE	235,0 26,16 19,66	3,57 0,18 0,37	2,29 1,03 2,86	0,60 0,26 0,76
Cu ²⁺ Pb ²⁺ Cd ²⁺	0,1M octanový pufr, pH 4,8	AgA-PE	399,9 163,4 127,7	13,98 3,07 6,13	5,27 2,84 7,24	0,016 0,0085 0,022

DPV bez akumulace. Pro Cu²⁺, Pb²⁺ a Cd²⁺: DP ASV, $t_{ac} = 60$ s; $N = 11$.

Koncentrace analytů: 1,00 mg.l⁻¹ KIO₃ (pro p-AgSAE 2,00 mg.l⁻¹)

1,39 mg.l⁻¹ p-nitrofenolu

8,80 mg.l⁻¹ kyseliny askorbové (pro p-AgSAE 17,6 mg.l⁻¹)

0,10 mg.l⁻¹ Cu²⁺, Pb²⁺ a Cd²⁺.

Elektrochemická regenerace WE před každým měřením.

Opakovaná měření: výměna povrchu AgA-PE

Analyt	Základní elektrolyt	Průměr z:	Průměrná výška píku, nA	Interval spolehlivosti, nA	RSD %
p-nitrofenol 1,39 mg·l ⁻¹ 10 ⁻⁵ M	0,1M octanový pufr, pH 4,8	1. – 3. měření	105,3	10,2	10,6
		3. – 5. měření	103,9	10,7	11,4
		1. – 5. měření	104,7	10,3	10,9

DPV bez akumulace.

Na každém povrchu provedeno 5 paralelních měření.

7 výměn povrchu ($N = 7$).

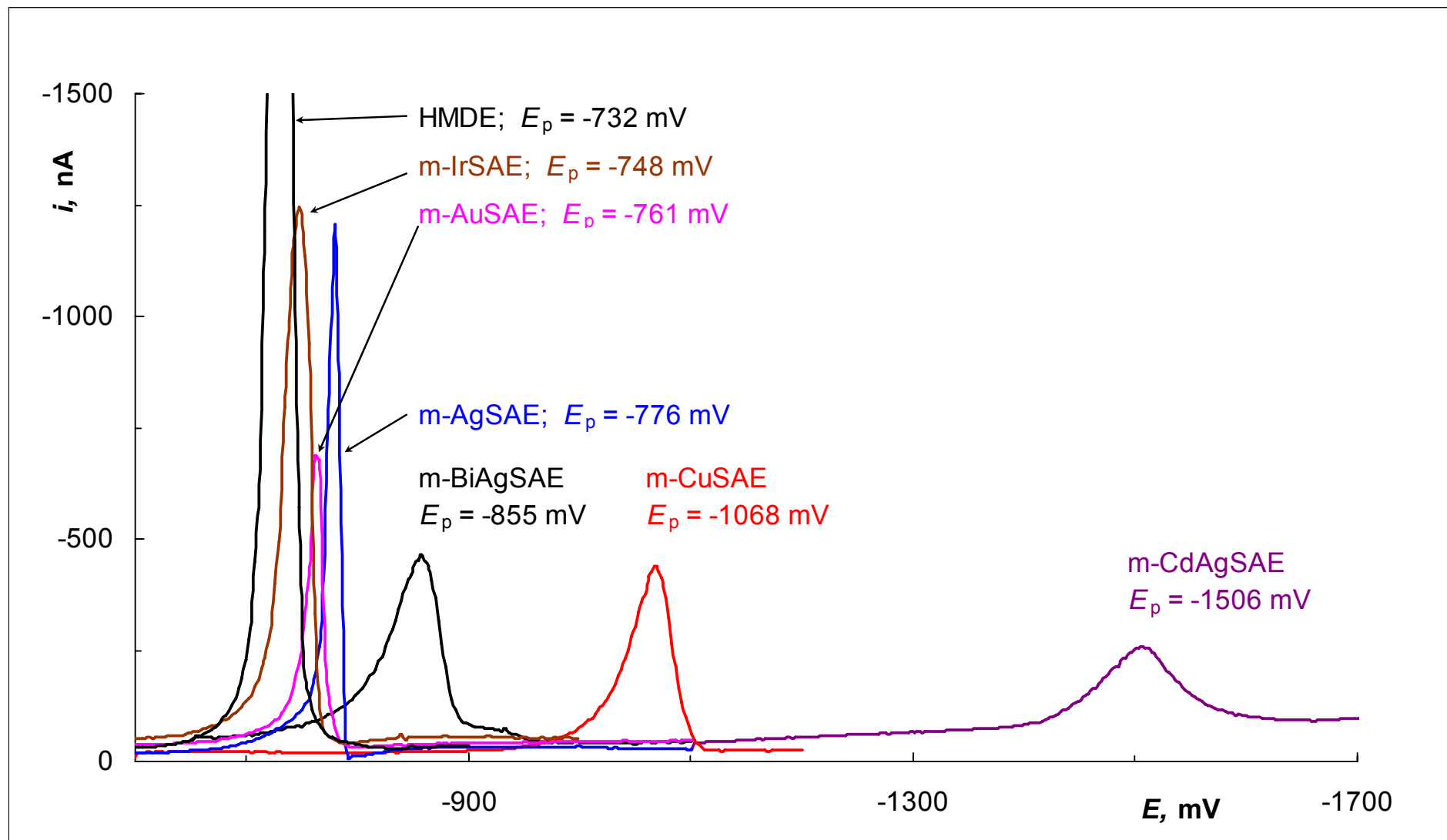
Elektrochemická regenerace AgA-PE před každým měřením.

Závěr (pastový amalgám)

- Vysoké přepětí vodíku
 - Jednoduché obnovení povrchu
 - Kapalný nebo pevný povrch
 - Pasty amalgámů různých kovů (směsi kovů)
 - Modifikace povrchu DNA, proteiny aj.
-
- Reprodukovatelnost výměny povrchu
 - Měření s nahromaděním analytu na(v) pastě

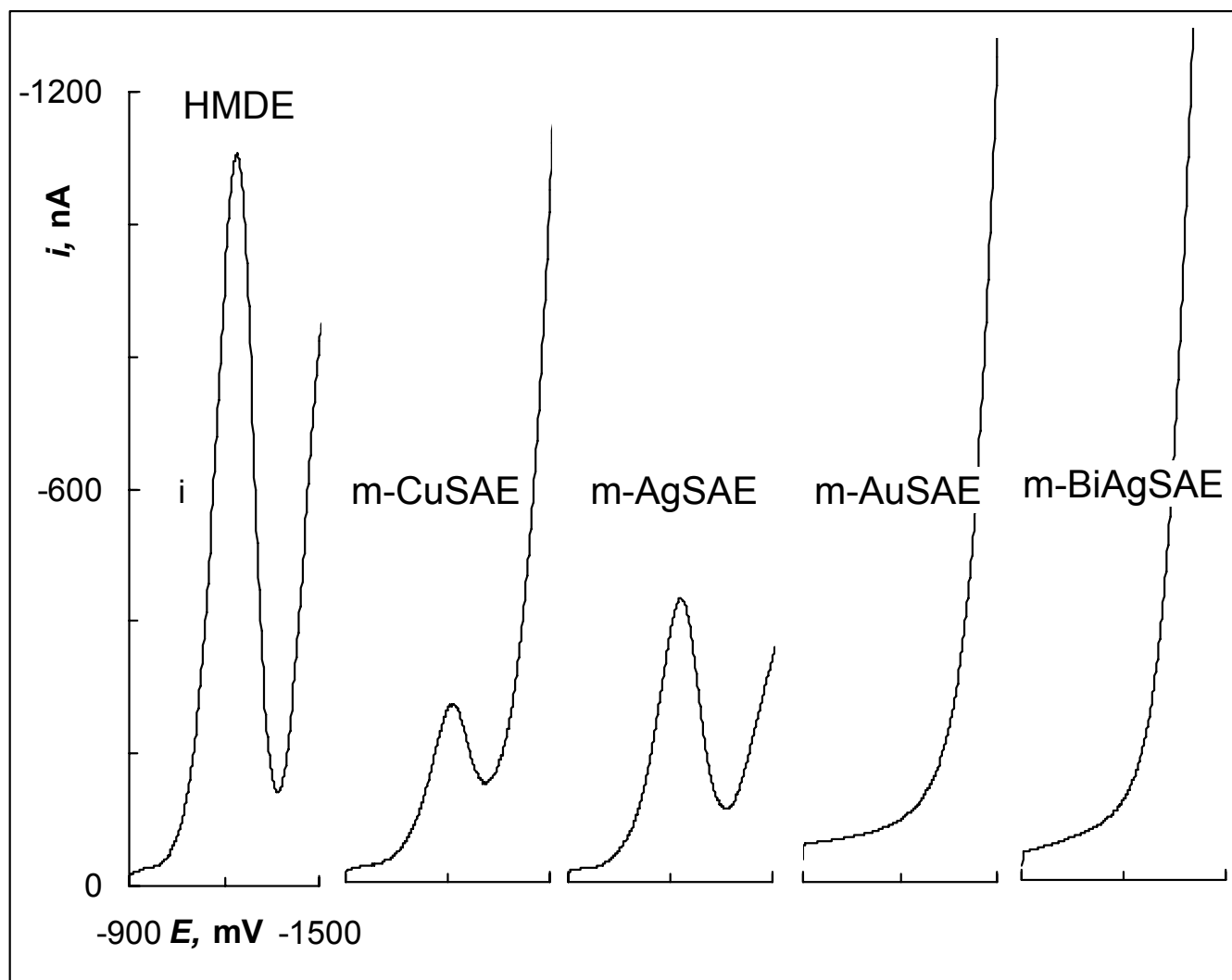
Děkuji za pozornost

CSV sulfidů na různých SAE



Základní elektrolyt: 0,1M NaOH; DPV; $t_{ac} = 60$ s;
 $E_{reg} = -1700$ mV; $t_{reg} = 30$ s; $c = 0,2$ mg.l⁻¹; $v = 20$ mV.s⁻¹

Katalytické děje: DNA-Os,bipy



Základní elektrolyt: 0,1M octanový puf, pH 4,8; DPV;
 $E_{\text{in}} = E_{\text{ac}} = -900 \text{ mV}$; $t_{\text{ac}} = 60 \text{ s}$; $E_{\text{reg}} = -1600 \text{ mV}$; $t_{\text{reg}} = 30 \text{ s}$;
 $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$; $c = 5 \text{ ng.ml}^{-1}$

AgSAE

➤ **kationty**

Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), In(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Sn(II), Tl(I), Zn(II), As(III)

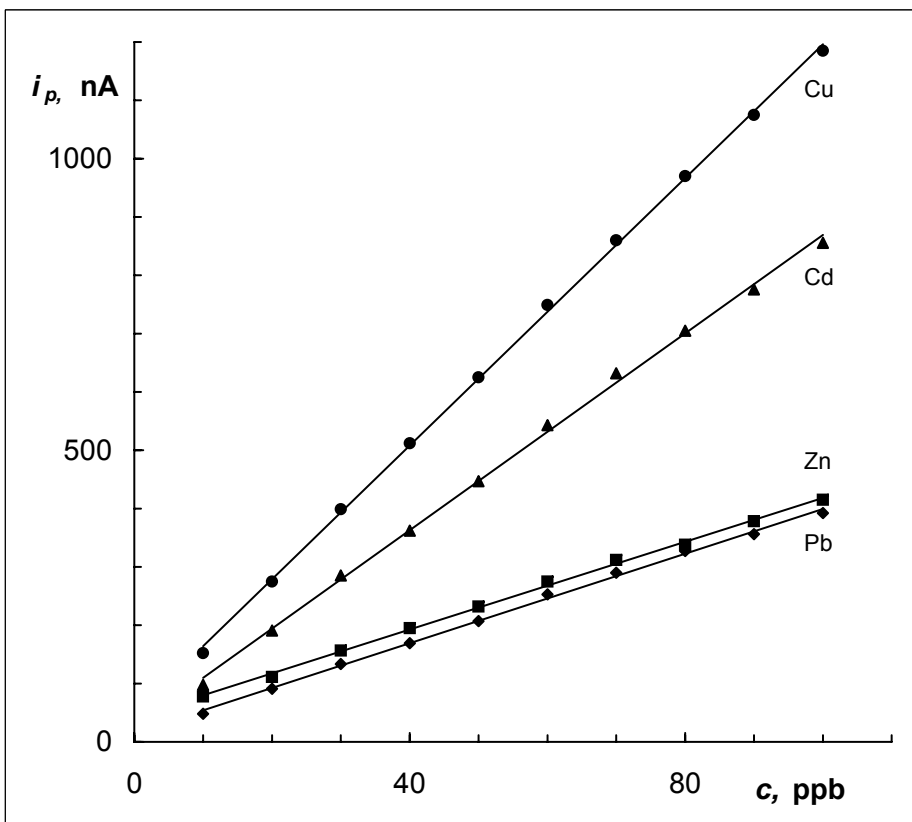
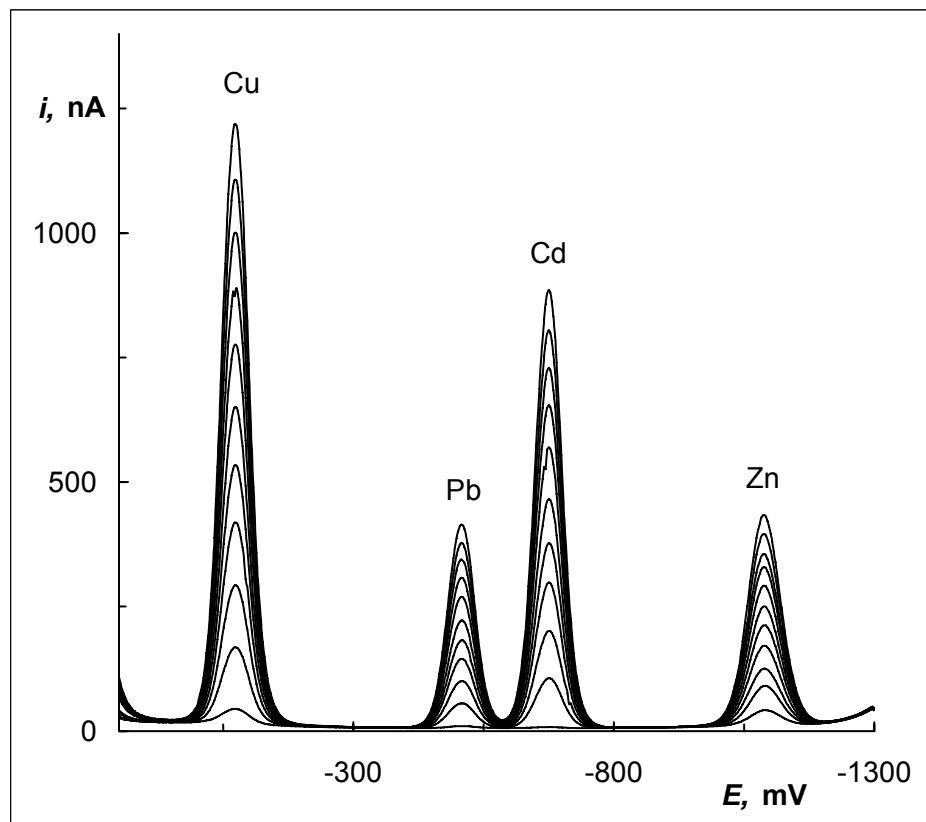
➤ **anionty**

IO_3^- , NO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , Cr(VI), Nb(V)

➤ **organické látky**

DNA, adenin, guanin, deoxyoligonukleotidy, cystein, cystin, SH-látky krevní plazmy, nitrobenzeny, nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky, azobarviva, léčiva aj.

ASV Cu(II), Pb(II), Cd(II) a Zn(II) na m-AgSAE



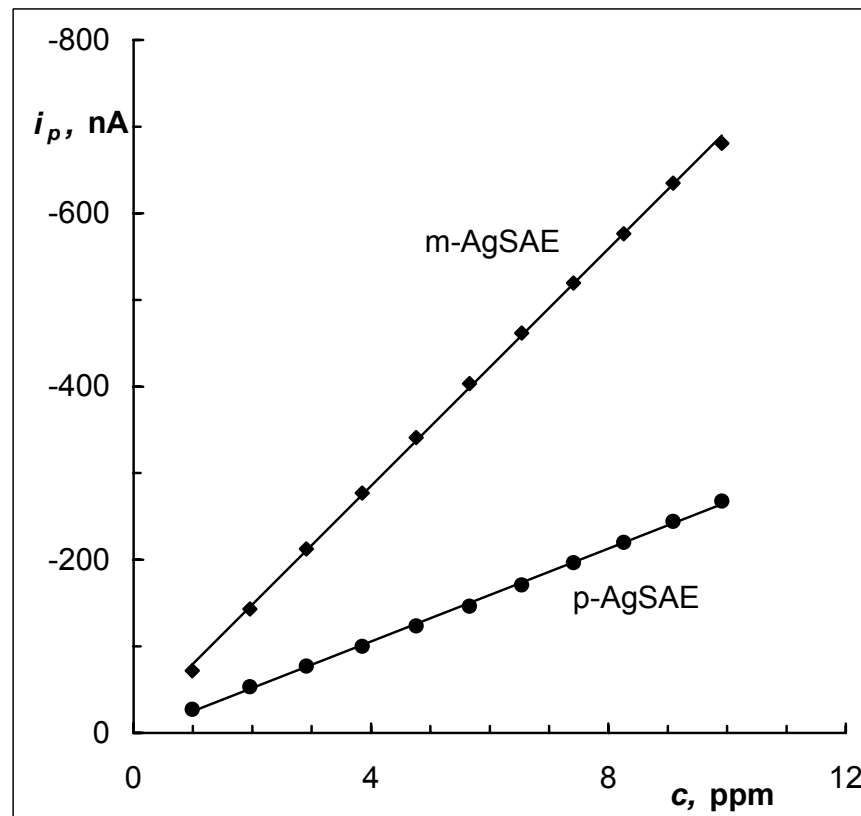
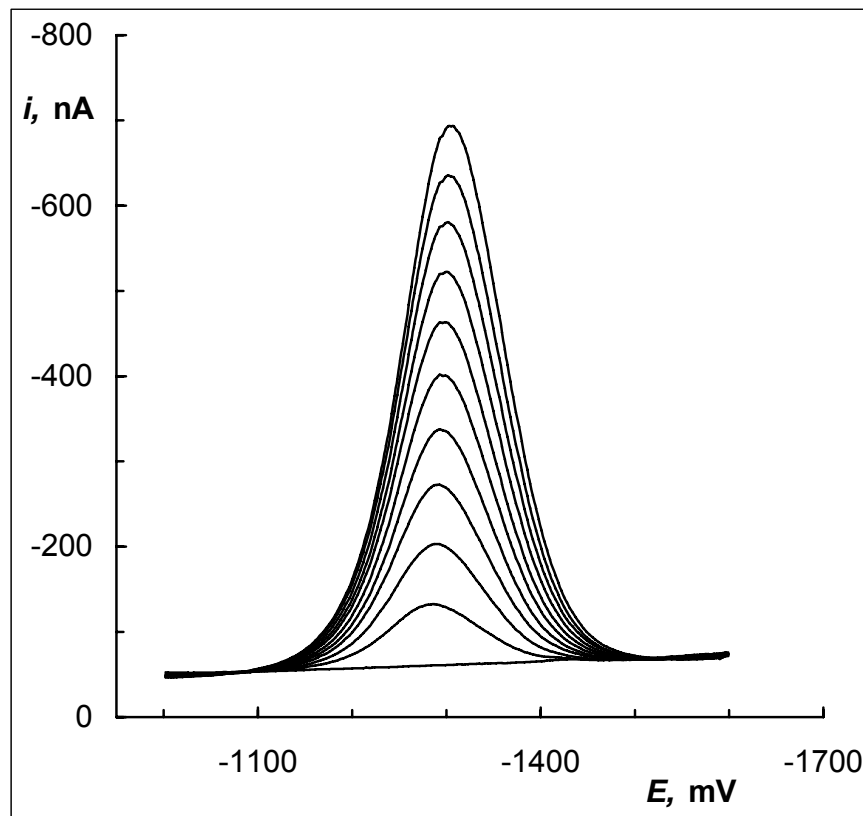
DPV; základní elektrolyt: 0,2 M octanový pufr, pH 4,8;

$E_{ac} = -1300$ mV; $t_{ac} = 180$ s.

Koncentrace Me(II): 0 - 100 ppb.

$R^2_{Cu} = 0.9995$; $R^2_{Pb} = 0.9981$; $R^2_{Cd} = 0.9985$; $R^2_{Zn} = 0.9984$.

DPV jodičnanů na m-AgSAE a p-AgSAE

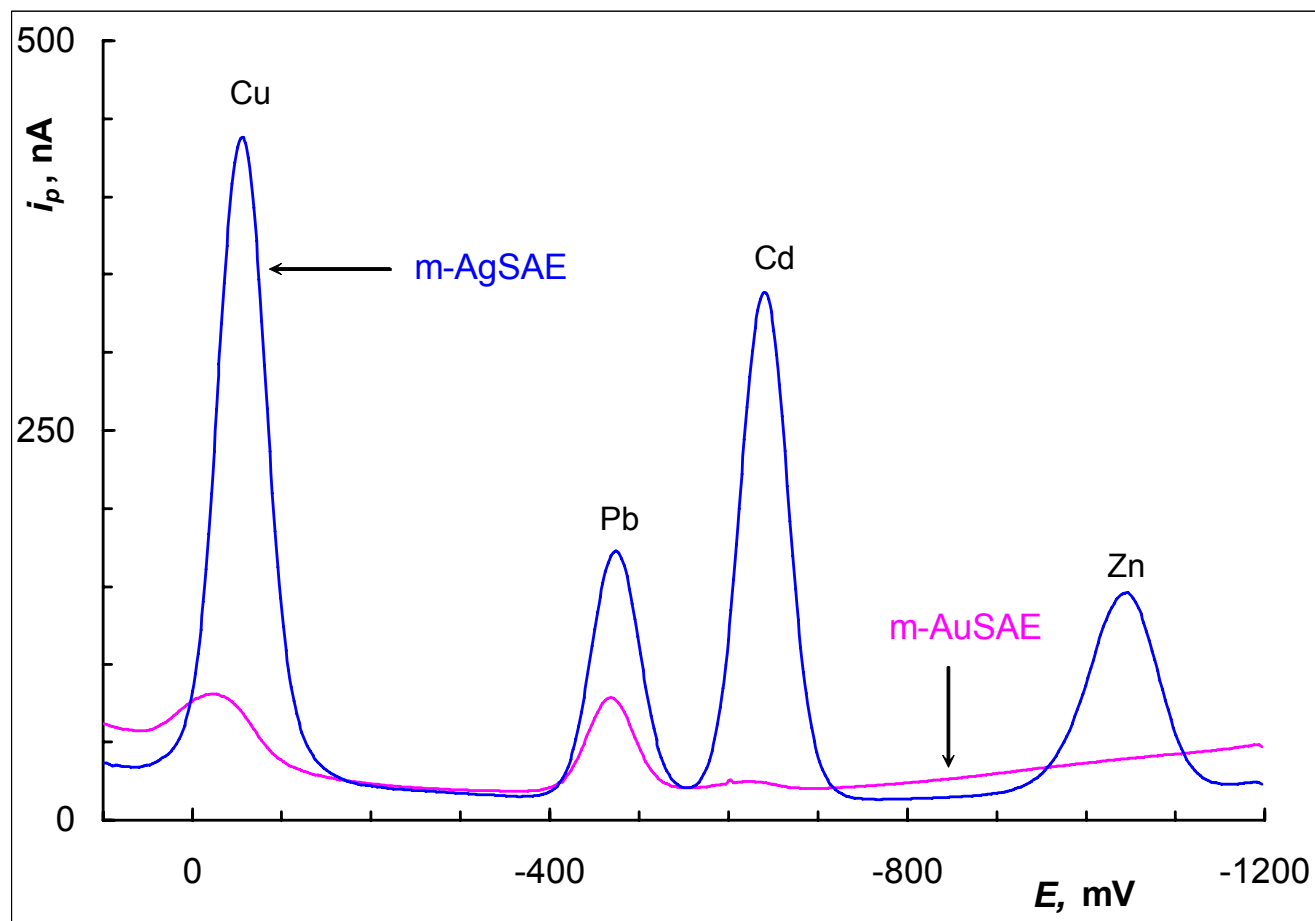


Základní elektrolyt: 0,1 M NaOH;

Koncentrace IO_3^- : 0 – 9 ppm.

$R^2_{\text{m-AgSAE}} = 0.9995$; $R^2_{\text{p-AgSAE}} = 0.9991$.

ASV Cu(II), Pb(II), Cd(II) a Zn(II) na m-AuSAE a m-AgSAE

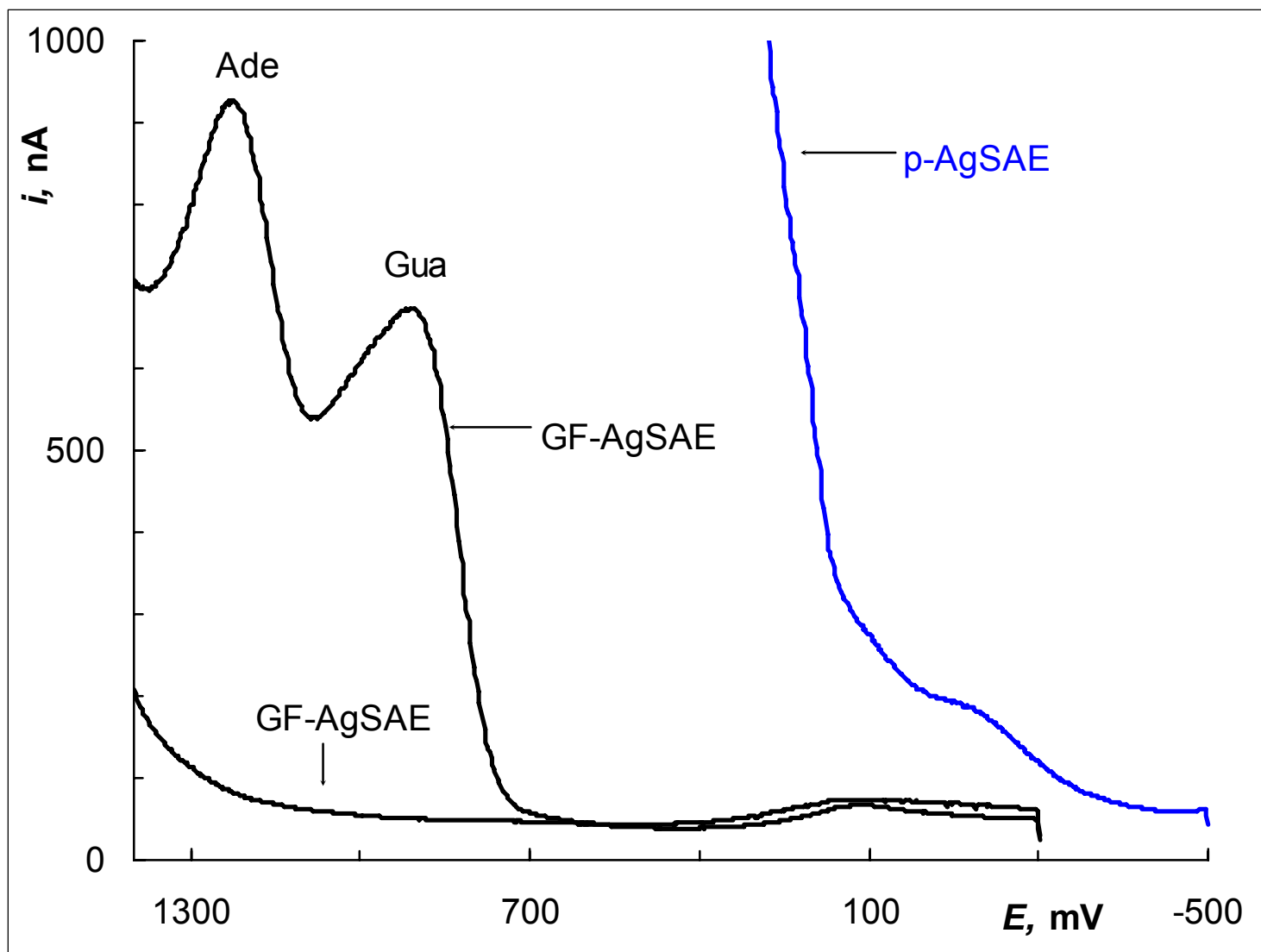


DPV; základní elektrolyt: 0,2 M octanový pufr, pH 4,8;

$E_{ac} = -1300$ mV; $t_{ac} = 180$ s.

Koncentrace Me(II): 20 ppb.

GF-AgSAE: oxidace guaninu a adeninu



DPV; 0,2 M acetátový pufr, pH 4,8; $\nu = 20 \text{ mV.s}^{-1}$.
Koncentrace Gua a Ade $5 \times 10^{-5} \text{ M}$