

Elektroanalitikai stripping analízis bizmutfilm elektródok alkalmazásával: a fémanalízis új iránya

TORMA Ferenc és TÓTH Klára*

MTA-BME Műszaki Analitikai Kémiai Kutatócsoport, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szent Gellért tér 4., 1111 Budapest

1. Bevezetés

Környezeti és biológiai minták, valamint élelmiszerek toxikus fémtartalmának egyre kisebb koncentrációban történő kvantitatív meghatározása, valamint speciációjának vizsgálata az analitikai kémia kiemelt fontosságú feladata. E célra leginkább az elem-specifikus atomspektroszkópia, a különböző elektroanalitikai eljárások, valamint a neutronaktivációs analízis használatosak. Az elektroanalitikai mérés technikák közül a stripping technikát tartják bizonyos elemekre az egyik legérzékenyebb nyomanalitikai módszernek. A módszer rendkívül jó kimutatási határa a mérendő komponensek állandó felületű elektródon, kontrollált körülmények mellett történő hatékony dúsításának, majd a dúsított termék korszerű elektroanalitikai módszerrel vagy kémiai reakció útján történő visszaoldásának (meghatározásának) a kombinációjával érhető el. A stripping technika további előnye, hogy speciesz szelektív, és a fémek összkoncentrációja mellett információt ad arról is, hogy a fémek milyen specieszek formájában, milyen eloszlásban vannak jelen a mintában.

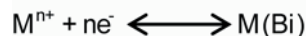
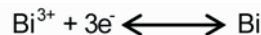
Az elmúlt két évtizedben a stripping analízis alkalmazási köre jelentősen bővült a technika újabb változatainak, az adszorpciós (adszorptív) és potenciometriás stripping elemzési eljárások bevezetésének köszönhetően, melyek a dúsítás módjában, illetve a dúsított anyag (termék) visszaoldása (stripping lépés) során alkalmazott technikákban különböznek. A dúsítás történhet ellenőrzött potenciálon végzett elektrolízissel amalgám vagy szilárd fázis formájában, illetve adszorpcióval; míg a stripping lépés során leggyakrabban differenciál impulzus vagy négyzöghullám voltametriás technikát, illetve kronopotenciometriát alkalmaznak. A stripping technika sikeres alkalmazása szempontjából a munkaelektrod (mérőelektrod) helyes megválasztása döntő fontosságú. Az ideális munkaelektrod biztosítja a mérendő komponensek hatékony dúsítását, az elektrod felületének reprodukálható megújíthatóságát, és a kis maradékáramot széles potenciáltartományban.

A századfordulóig a függő higanycepp és a higanyfilm elektródot használták általánosan a különböző stripping technikák munkaelektrodjaként.¹⁻³ A higany elektródanyagként való alkalmazása ideális; a kistérfogatú elektródok kitűnő érzékenységet biztosítanak az amalgámképző fémek mérésénél, a Hg₂²⁺/Hg elektród-folyamat hidrogénnél pozitívabb standard-potenciálja pedig lehetővé teszi az elektródfelület egyszerű elektrokémiai úton történő megújítását. A higany kitűnő stripping voltametriás tulajdonsága ellenére egészségkárosító

hatása miatt egyre inkább nőtt az igény olyan új, a higanyhoz hasonló tulajdonságú alternatív elektródanyagok iránt, melyek kevésbé toxikusak. A higany egészségkárosító hatása miatti aggodalmat erősítette a mintavétel helyén történő környezetanalitikai és a decentralizált klinikai fémanalízisek iránti igények növekedése is. Mivel a higany helyettesítésére használt szilárd elektródok (szén, arany, ezüst vagy irídium elektródok) összességében nem mutattak a higanyhoz hasonló kedvező stripping voltametriás tulajdonságokat, nagy áttörést jelentett a Joseph Wang és munkatársai által 2000-ben publikált bizmutfilm elektród, mint a higanyelektrodok új, ígéretes alternatívája.⁴ Az új típusú elektród felkeltette az elektroanalitikus közösség érdeklődését és az elmúlt tíz évben nagyszámú közlemény jelent meg az elektród fejlesztésével és nyomanalitikai alkalmazásával kapcsolatosan. Közleményünkben a bizmutfilm elektród fejlesztésére irányuló eredményeket, voltametriás tulajdonságait, és különböző fémanalitikai alkalmazásait foglaljuk össze.

2. Bizmutfilm elektródok kialakítása és jellemzése

A bizmut a higanyval ellentétben egy környezetbarát, igen kis toxicitású elem. A „zöld” elektródanyag különösen fontos az egyszerű használatos (eldobható) fémion szenzorok fejlesztése és rutinszerű használata szempontjából. A bizmutfilm mindazon alapelektrodokon (szubsztrátokon) kialakítható állandó potenciálon végzett elektrolízissel, mint a higany. Kedvező stripping voltametriás viselkedése ötvözetképző tulajdonságában rejlik, hasonlóan a higanyelektrodhoz, ahol az amalgámképzés játszik döntő szerepet:

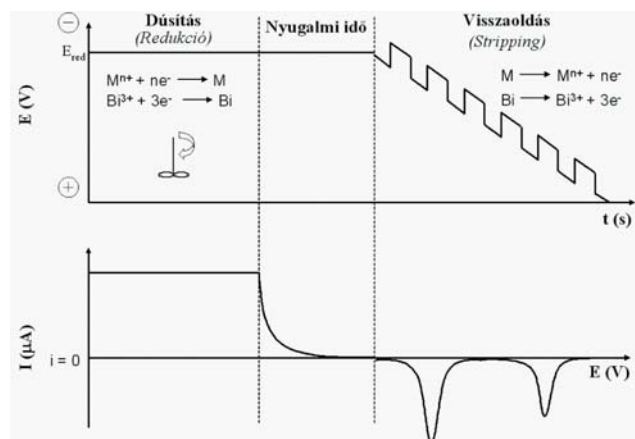


(Mⁿ⁺: a meghatározandó fémion)

A bizmutfilm bevonat kialakításának módja kritikus, mivel a film morfológiája befolyásolja az elektród, illetve az alkalmazott voltametriás módszer kimutatási alsó határát, szelektivitását és reprodukálhatóságát. A bizmutfilm szerkezetét az előállítás több paramétere befolyásolja, melyek közül az egyik legfontosabb a filmleválasztó elektrolitoldat összetétele. Bizmut(III)-ion forrásként általában Bi(NO₃)₃·5H₂O-ot, BiCl₃-ot vagy bizmut-halogenokomplexeiket használnak, és mivel a nem-komplexált bizmutionok semleges, illetve lúgos közegben

* Főszerező. Tel.: 463-2273; fax: 463-3408; e-mail: ktoth@mail.bme.hu

könnyen hidrolizálnak, a bizmutfilm leválasztása általában gyengén savas oldatban történik.⁵ A gyakorlatban három módszer terjedt el a szilárd elektródok bizmutfilmmel való módosítására. Az egyik leggyakrabban használt eljárás az *in situ* filmleválasztás, melyet elsősorban az anódos stripping analíziseknél alkalmaznak. Ebben az esetben a bizmutfilm leválasztása a magában a mintaoldatban a mérendő fémek dúsításával párhuzamosan katódos redukcióval történik, ha a mérendő komponensek mellé előzetesen jól disszociáló Bi(III)-sót adnak (1. ábra).

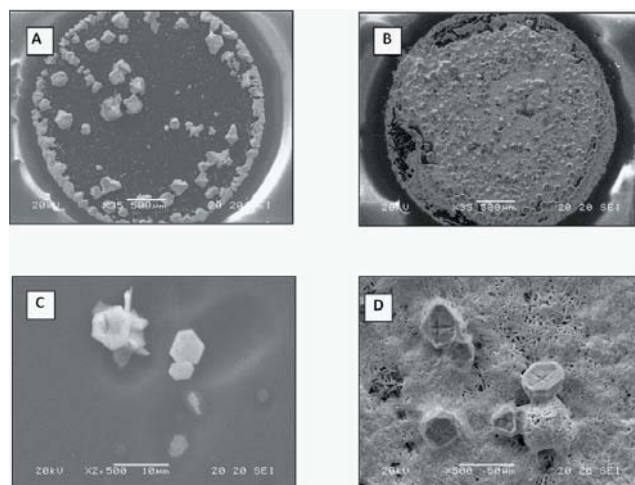


1. Ábra. Az *in situ* bizmutfilm leválasztással kombinált anódos stripping voltammetriás módszer (ASV) munka-, ill. válaszfüggvénye.

Általánosan elfogadott gyakorlati szabály, hogy a mintaoldat bizmution-koncentrációja minimum tízszer nagyobb kell hogy legyen, mint a mérendő ionok várható koncentrációja. A filmleválasztás körülményeit, a leválasztási potenciált és az elektrolízis időt e módszer esetében az aktuális fémanalízis által megkívánt paraméterek határozzák meg. Az egyes stripping mérések befejeztével az alapelektrod felülete elektrokémiai úton egyszerűen megújítható a bizmut oldódási potenciáljánál (-0.25 V vs. Ag/AgCl, 3 M KCl) pozitívabb, állandó feszültség alkalmazásával. A gyakorlatban ezért az anódos stripping mérést olyan potenciál értéknél célszerű befejezni, ahol már a bizmutfilm is oxidálódott és a bizmut oxidációs csúcsa is megjelent a voltammogramon.

A második módszer esetében, melyet főként adszorpciós stripping méréseknél alkalmaznak, a bizmutfilm kialakítása a fémanalízist megelőzően történik (*ex situ* leválasztás). A publikált film-leválasztási módszerek változatok. A bizmutfilmet általában egy kb. 5-200 mg/l Bi(III)-ionokat tartalmazó savas elektrolitoldatban állandó keverési vagy elektródforgatási sebesség mellett, -0.5 és -1.2 V (vs. Ag/AgCl, 3 M KCl) közötti tartományba eső potenciálon választják le, míg az elektrolízis idő 1 és 8 perc között változhat. Szisztematikus elektrokémiai és mikroszkópos vizsgálatok alapján kidolgozták a bizmutfilm-leválasztás körülményeit bizmut-bromokomplexből is. Azt találták, hogy üveges szénelektrodon kiváló minőségű film választható le -0.28 V potenciálon (vs. Ag/AgCl, 3 M KCl) 20 s elektrolízisidő mellett olyan elektrolit oldatban, mely 0.2 M Bi(NO₃)₃-ot, 1 M HCl-at és 0.5 M LiBr-ot tartalmaz. Az ilyen tömény bizmution koncentráció és kevésbé negatív potenciál mellett a bizmutfilm leválasztás nyugvó oldatban is reprodukálható módon megvalósítható.^{5,6}

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok (SEM) rámutattak arra, hogy a bizmutfilm nem homogén az alapelektrod felületén, és szerkezetét döntően befolyásolja az alapelektrod anyagi minősége és az elektrolízis körülményei.⁷⁻¹⁰ Megállapítható volt, hogy üveges szénelektrodon azonos összetételű elektrolitoldatban (0.2 M Bi(NO₃)₃, 1 M HCl és 0.5 M LiBr) viszonylag nagy negatív potenciálon (-1.00, illetve -1.40 V vs. Ag/AgCl, 3 M KCl) apróbb, tömör és eltérő kristályszerkezetű bizmutfilm képződik, mely nem bizonyult stabilnak, könnyen levált az alapelektrod felületéről. Ezzel szemben kevésbé negatív potenciálon (-0.28 V vagy 0,25 V vs. Ag/AgCl, 3 M KCl) a bizmutionok kisebb leválási sebességéből adódóan azonos kristályszerkezetű és nagyobb méretű kristályok képződtek, melyek tapadási tulajdonsága kedvezőbb (2. ábra). Ez utóbbi módon leválasztott bizmutfilm elektródok kiváló analitikai jellemzőit a szerzők nikkel- és kobaltionok adszorptív stripping voltammetriás és peszticidek katódos voltammetriás meghatározása kapcsán demonstrálták.^{6,11}



2. Ábra. SEM felvételek a különböző potenciálon leválasztott bizmutfilm elektródokról. A) potenciál: -250 mV, nagyítás: 35x-ös; B) potenciál: -1000 mV, nagyítás: 35x-ös; C) potenciál: -250 mV, nagyítás: 2500x-ös; D) potenciál -1000mV, nagyítás: 2500x-ös. Az elektrolitoldat összetétele: 0.2 M Bi(NO₃)₃, 1 mol/l HCl és 0.5 mol/l LiBr.

A harmadik filmkialakítási módszer az alapelektrod tömbfázisának bizmut prekuzorral (Bi₂O₃-dal) való módosításán alapszik, melyet Vytras és munkatársai írtak le.¹² Az elektródfelületi bizmutfilm kialakítását a Bi₂O₃ kb. -1.0 V-on (vs. Ag/AgCl) történő redukciójával valósították meg. A bizmutfilm elektródok ilyen módon történő előállítás egyszerű, de csak szénpaszta alapelektrodok esetében alkalmazható. Flechsig és munkatársai kombinálták a bizmutfilm és az elektromosan fűtött elektródok előnyeit. Megfigyelték, hogy az ólom-, kadmium- és a cinkionok stripping válaszjelei jelentősen (10-16-szorosra) növekedtek, ha a szénpaszta elektródra történő dúsítás közben a munkaelektrodot váltóárammal fűtötték miközben a maradékáram gyakorlatilag nem változott.¹³ E tény kedvezően befolyásolta az analitikai módszer kimutatási határát.

Az esetek többségében a bizmutfilm hordozójaként különböző minőségű és geometriájú szénelektrodot választanak, melyek közül az üveges szénelektrod terjedt el széles körben. A makroméretű elektródok (Ø

4, 5 mm) mellett sikerrel oldották meg a bizmutfilm leválasztást különböző anyagi minőségű (C és Au) mikroelektrodokon és szitanyomtatással előállított planáris elektrodokon is. A mikroelektrodok alkalmazása esetén lehetőség nyílik kis térfogatú mintaoldatok analizisére és stripping voltammetriás alkalmazásuk esetén kedvező, hogy nem igénylik a mintaoldat keverését a dúsítási lépés során.^{4,14-16} Egyszer használatos fémion szenzorok alakíthatók ki bizmutfilm és olcsó alapelektrodok, mint pl. szitanyomtatással előállított planáris (ún. screen printed) szénelektrod, vagy grafit „ceruzabél” kombinációjával. A bizmutfilmmel módosított screen printed szénelektrodok analitikai teljesítőképességét ólom-szennyezők 10-100 ppb tartományban történő anódos stripping voltammetriás meghatározása során demonstrálták.¹⁷ Grafit ceruzabél alapú bizmutfilm elektróddal Economou és munkatársai csapvíz ólom- és cinktartalmát határozták meg sikerrel.¹⁴ Nehézfémek *on-line* monitorálására olyan szenzor chip-et alakítottak ki, mely munkaelektrodként mikrofabrikációval előállított bizmutfilm elektródot, integrált Ag/AgCl másodfajú referencia elektródot és arany segédelektrodot tartalmazott.¹⁵ A környezetbarát bizmutfilmmel módosított, miniaturizált szenzorok rendkívül ígéretesek, mint egyszer használatos érzékelők fémszennyezők decentralizált, helyszíni tesztelésére, valamint biológiai minták analizisére.

A bizmutfilm elektród polarizációs tartománya -1.20 V és -0.20 V között van (vs. Ag/AgCl, 0.1 M acetát puffer; pH 4.50). Ez a közel 1 V kiterjedésű polarizálhatósági tartomány 5-6 fémion szimultán stripping voltammetriás meghatározását teszi lehetővé. A katódos polarizálhatósági határt a hidrogén túlfeszültsége, míg az anódos a bizmut oldódása határozza meg.

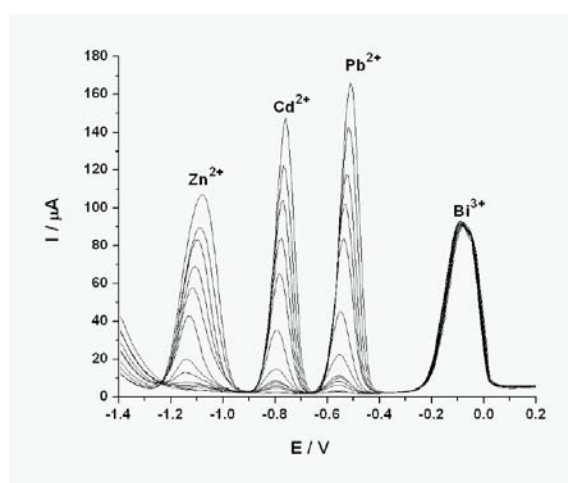
A higany munkaelektrodot alkalmazó stripping voltammetriás méréseknél jelentős hibaforrás lehet, ha a mintaoldat nincs megfelelően oxigén-mentesítve. A higanyelektroddal ellentétben a bizmutfilm elektrodok nagy előnye, hogy kevésbé érzékenyek az oxigénzavarásra, és voltammetriás alkalmazásuk esetén általában nem szükséges a mintaoldat előzetes oxigénmentesítését elvégezni (kivéve a potenciometriás stripping analízis), ami jelentősen lerövidíti az analízisidőt és egyszerűsíti az analízis menetét. Ez különösen előnyös a folyamatos *on line*, valamint *on site*, azaz a mintavétel helyén történő méréseknél.

3. A bizmutfilm elektrodok stripping voltammetriás alkalmazásának módozatai

3.1. Anódos stripping voltammetria (ASV)

A módszer elnevezése (ASV) a munkaelektrodon katódos redukcióval dúsított fémek meghatározására (visszaoldására) használt voltammetriás módszer nevére utal. Az analitikai lépésben (a stripping lépésben) a dúsított fémeket pozitív irányban növekvő feszültségprogram segítségével, leggyakrabban differenciál impulzus voltammetriás vagy négyszög hullám voltammetriás technikával visszaoxidálják (1. ábra). Általánosan elmondható, hogy azok a fémek határozhatók meg bizmutfilm elektródon, melyek leválasztási potenciálja negatívabb a bizmuténál (pl. Zn, Ga, Cd, In, Tl, Sn, Pb). Ezek a fémek nem befolyásolják a bizmutfilm

oldódására jellemző voltammetriás jelet, mivel bináris ötvözetet képezve dúsulnak a bizmutfilm elektródon és a visszaoldásuk során torzítatlan voltammetriás válaszjelek regisztrálhatók. Az éles csúcsalakú jelek jó felbontást eredményeznek, ami több fém ppb koncentrációtartományban történő szimultán meghatározását teszi lehetővé (3. ábra).⁴ J. Wang és munkatársai a rézionok stripping voltammetriás meghatározása kapcsán rámutattak arra, hogy bizonyos esetben lehetséges bizmutelektrodot alkalmazó stripping módszerrel mérni olyan ionokat is, melyek leválasztási potenciálja pozitívabb, mint a bizmut oldódási potenciálja. Megállapították, hogy a rézkoncentráció növelésével a réz stripping jele lineárisan nő, ugyanakkor a bizmutfilm oldódására jellemző stripping jel hasonlóképpen csökken. A bizmutjel várakozástól eltérő csökkenése arra utal, hogy a réz- és a bizmutionok versengenek az elektródfelületi kötőhelyekért a dúsítási lépés során (kompetitíven válnak le az elektródra).¹⁸



3. Ábra. Nafion/2,2'-bipiridillel módosított bizmutfilm elektróddal felvett anódos stripping voltammetriás kalibráció. Paraméterek: frekvencia: 50 Hz, potenciál amplitúdó: 50 mV, potenciállépés: 8 mV, dúsítási potenciál: -1,4V (vs. Ag/AgCl, 3 M KCl), elektrolízisidő: 2 perc, érzékenység: 10^{-5} AV^{-1} . Koncentrációtartomány (ppb): 0,0036-0,50 Cd^{2+} , 0,0012-0,50 Pb^{2+} és 0,029-2,0 Zn^{2+} .

A fémek higanyfilm elektróddal végzett stripping analízisének problémát okozhat az együtt leválasztott fémamalgámok közötti reakció, az ún. intermetallikus vegyületek (intermetallumok) képződése, mely az oldott amalgámok koncentrációjának függvénye. Az intermetallumok képződése befolyásolhatja a koncentráció arányos analitikai jel kialakulását, a módszer lineáris koncentrációtartományát, illetve szelektivitását. Inter-metallumok képződésével a bizmutfilm elektródnál is számolni kell, mint például a réz- és cinkionok együttes meghatározásakor. Ez a zavaró hatás kiküszöbölhető a mintaoldathoz nagy feleslegben adott olyan nem-mérendő, intermetallumot képző fémionnal, mint a galliumion, mely stabilabb vegyületet képez a rézzel, mint a cink.¹⁸⁻²⁰

A stripping mérések szelektivitását a mérendő fémek leválási potenciáljának a különbsége és koncentráció-aránya, valamint a visszaoldásnál használt voltammetriás technika szelektivitása határozza meg. Előnyös a visszaoldásnál a differenciál impulzus és négyszög hullám voltammetriás technikák alkalmazása, mert e technikákkal regisztrált csúcsalakú válaszjelek biztosítják a jelek

közötti legjobb felbontást. Másfelől bizmutfilm elektród alkalmazásával bizonyos esetben olyan fémek stripping elemzése is megvalósítható, mely a stripping jelek átfedése miatt higanyfilm elektródon nem realizálható. Erre példa a tallium ASV meghatározása kadmium és ólom jelenlétében, mely általános probléma higanyfilm elektródon, a tallium és kadmium válaszjelek átfedése miatt.⁴ Mivel a bizmutfilm elektródon a kadmiumionok negatívabb potenciálon válnak le (-0.79 V vs. Ag/AgCl), mint higanyfilm elektródon (-0.70 V vs. Ag/AgCl), ezért a stripping jelek jól elkülönülnek (szétválnak) egymástól, mely lehetővé teszi a három fém egymás jelenlétében történő, párhuzamos meghatározását.

Érdeemes megemlíteni, hogy a bizmutfilmet alkotó bizmut oxidációs áramcsúcsa belső standardként is használható az ASV mérési eredmények értékelésénél, mivel a mérendő komponensek és a bizmutfilm leválasztási körülményei azonosak. A bizmut belső standardként való alkalmazása leegyszerűsíti az analitikai eljárást, mert ezáltal elkerülhető az időigényes kalibrációs és standard addíciós eljárások alkalmazása és korrekcióba lehet venni az egymást követő mérések során fellépő pontatlanságokat (anyagtranszport, az elektród effektív felületének vagy más voltammetriás paraméternek a megváltozását). A mérési módszerbe beépített belső standard alapján történő értékelés lehetősége egyedülálló nem csak az elektroanalitikában, hanem az analitikai kémiában is.²¹

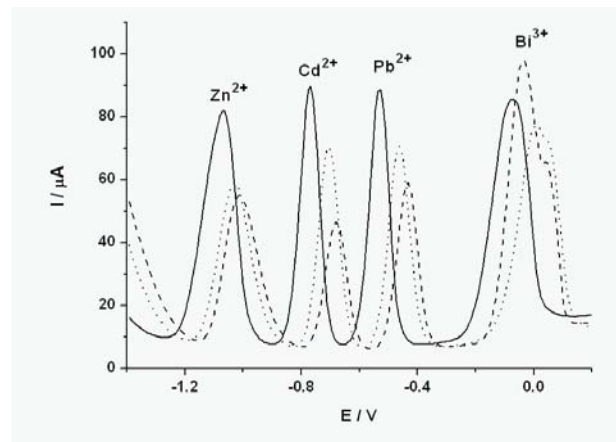
3.1.1. Módosított bizmutfilm elektródok

A fémek anódos stripping elemzésénél problémát jelent a felületaktív anyagok jelenléte a munkaelektrod felületére történő adszorpciójuk miatt. A felületaktív anyagok adszorpciója befolyásolhatja úgy a dúsítási, mint a stripping lépést, és ezáltal a fémmeghatározás pontosságát. A higanyfilm elektródokkal analóg módon a bizmutfilm elektródok stripping analitikai alkalmazásánál is számolni kell a felületaktív makromolekulák zavaró hatásával, melynek mértéke a felületaktív molekula jellegétől és a meghatározandó fém anyagi minőségétől függ.^{22,23} A bizmutfilm felületi károsodása kiküszöbölhető védő polimerfilmek, pl. Nafion-film alkalmazásával, növelve ezzel az analitikai fémmeghatározások megbízhatóságát.²⁴ A Nafion egy kereskedelmi forgalomban kapható perfluorozott szulfonsav alapú kationcserélő, melyet az amerikai DuPont cég az 1960-as években fejlesztett ki.^{25, 26} A Nafion polimer kémiailag és termikusan inert, nem elektroaktív és vízben oldhatatlan, ezért különösen alkalmas elektródok módosítására. Szerkezetéről azt feltételezik, hogy egymással összekapcsolt hidrophil ionos klaszterek hálózatából áll, melyek a polimer hidrofób fluoretilén tömbfázisában helyezkednek el.^{27,28} A kationcserélő tulajdonságú polimerfilm alkalmas kationok nagyon híg oldatokból történő extrakciójára (dúsítására), és így ígéretesek a stripping voltammetriás mérések érzékenységének növelésére,^{25,29} valamint megakadályozzák az anionos felületaktív anyagok dúsulását az elektród felületén. Nafionnal módosított bizmutfilm elektródok stripping voltammetriás alkalmazása esetében egyszerre használhatók ki a bizmut-, és a polimerfilm nyújtotta előnyök a fémek dúsítási szakaszában, valamint az elektródfelületén létrehozott polimerfilm növeli a bizmutfilm stabilitását. A polimerfilm rétegvastagságát ugyanakkor körültekintően

kell megválasztani, mivel SEM mérések igazolták, hogy a túl vastag film megrepedezhet, ami elősegíti a visszaoldási lépés során oxidálódott fémionok kioldódását a filmből, lecsökkentve ezáltal a négyszöghullám technikát alkalmazó stripping mérés érzékenységét.³⁰ Economou és munkatársai Nafionnal bevont bizmutfilm elektródra épülő stripping analízissel vizelet-, ill. borminták fémion-tartalmát határozták meg sikerrel, ami a módosítatlan bizmutfilm elektród alkalmazása esetén lehetetlen lett volna a mintákban előforduló felületaktív anyagok zavaró hatása miatt.³⁰

A bizmutfilmmel módosított alapelektrodok felületének megújítása (regenerálása) egyszerűen megvalósítható elektrokémiai úton, az elektródnak a bizmutfilm oldódási potenciáljánál pozitívabb potenciálra történő polarizálásával. A polimerfilmmel módosított elektródok esetében azonban már sokkal nagyobb figyelmet igényel az egymást követő mérések közti elektródregenerálás (tisztítás), mivel előfordulhat, hogy a stripping lépésben oxidált fémionok egy része az elektrokémiai regenerálás során nem tud kioldódni a módosító rétegből. Heinemann és munkatársai viszonylag időigényes sósav oldatos kezelést javasoltak Nafionnal módosított elektródok regenerálására, de ennél hatékonyabbnak bizonyult az EDTA oldatos regenerálás.²⁶

A szakirodalomban számos közlemény számol be polimerfilmmel módosított bizmutfilm elektródok analitikai alkalmazásáról, nehézfémek legkülönbözőbb mintákból (ivóvíz, emberi haj, növényminták, vér, gyógyszer) rendkívül kis koncentrációban történő meghatározásáról³¹⁻³⁴ (1. táblázat).



4. Ábra. Különbözőképpen módosított szénüveg elektróddal felvett anódos stripping voltammetriás (ASV) válaszgörbék ($C_{Pb, Cd}$: 1.6 μ M, C_{Zn} : 6.4 μ M, C_{Bi} : 4.78 μ M). Bizmutfilm elektród (---), Nafionnal módosított bizmutfilm elektród (···), 2,2'-bipiridil/Nafion módosított bizmutfilm elektród (—). A mérési paraméterek megegyeznek a 3. ábrán megadottakkal.

Kutatócsoportunk komplexképzővel módosított bizmutfilm elektródok kialakításával és stripping voltammetriás tulajdonságainak vizsgálatával foglalkozik.³⁵ E célból vékony Nafion-film segítségével különböző semleges szerves komplexképző molekulákat rögzítettünk szénüveg elektródok felületén. A bizmutfilm 2,2'-dipiridil tartalmazó Nafion-filmmel való módosítása jelentősen növelte a stripping voltammetriás analízisek érzékenységét és szelektivitását. Megfigyelhető volt, hogy azonos kísérleti paraméterek mellett a koncentrációfüggő stripping válaszjelek csúcspotenciál értékei a komplexképzőt is

tartalmazó polimerfilm módosítás esetén negatív irányba tolódtak el a módosítatlan bizmutfilm elektródokon mért értékekhez képest, ami jelzi a fémkomplexek jelenlétét a filmben (4. ábra).

A módosított bizmutfilmet alkalmazó anódos stripping voltammetriás módszerrel nanomólos koncentráció-tartományban sikerült cink-, kadmium- és ólomionokat szimultán meghatározni (kimutatási határ: 0.56 ppb Zn^{2+} , 0.12 ppb Cd^{2+} és 0.07 ppb Pb^{2+}). A kidolgozott módszert kiterjesztettük nehézfémek élelmiszerekben történő meghatározására és a stripping voltammetriás eredményeinket ICP-MS módszerrel validáltuk.

3.2. Katódos stripping voltammetria (CSV)

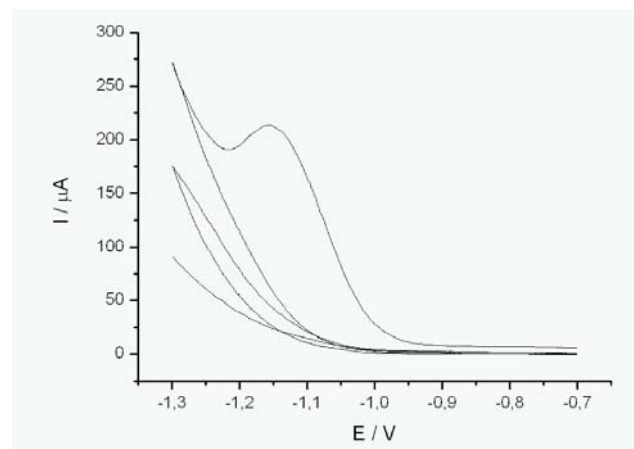
A módszer főleg vegyértékváltó fémek meghatározására, valamint anionok mérésére alkalmas, melyek a munkaelektrodon oldhatatlan vegyület formájában dúsulnak. E mérési elvet kihasználva lehetett pl. halogénid-ionokat rosszul oldódó merkuro-halogenidek formájában dúsítani függő higanycsepp vagy higanyfilm elektródon. A csapadékfilm leoldható az elektród felületéről negatív (katódos) irányban növekvő feszültségprogram segítségével, és a higany(I)-ionok redukciós áramát regisztráljuk, melyek a mennyiségi mérés alapjául szolgálnak.³⁶

Elsők között a 2-nitrofenol és inszekticidek mérésén keresztül mutatták meg, hogy az *ex situ* leválasztott bizmutfilm elektród alkalmas katódos elektrokémiai meghatározásokra,^{11,37} majd az arzén és antimon példáján az elektród katódos stripping voltammetriás alkalmazhatóságát demonstrálták.³⁸⁻³⁹

3.3. Adsorptív stripping voltammetria (AdSV)

Az adsorptív stripping módszer (AdSV) lehetőséget kínál elektrokémiailag nem dúsítható komponensek (pl. nikkelt, kobalt) meghatározására. A módszer analitikai előnye, mely a nem-elektrokémiai dúsításból adódik, a rendkívül jó szelektivitás és stripping módszerben rejlő nagy érzékenység. Ebben az esetben a meghatározandó fémionok dúsítása szelektív kémiai kölcsönhatáson (kemisorpción, ioncserén vagy komplexképzésen) alapszik, melynek megvalósítása két eltérő módon történhet. Az adsorptív mérések egyik lehetséges változata szerint a nyomnyi mennyiségű fémeket, az analitikai gyakorlatban használatos szelektív, szerves komplexképzőkkel alkotott komplexeik formájában adszorpcióval dúsítják a munkaelektrod felületén, majd a komplexekből a fémkationt redukálva regisztrálható stripping válasz jelek szolgálnak a kvantitatív meghatározás alapjául.⁴⁰ Elsőként J. Wang és munkatársai határoztak meg ezzel a módszerrel nyomnyi mennyiségű nikkelt rendkívül alacsony, 0.8 ppb kimutatási határral dimetil-glioxim komplexképző segítségével.⁴¹ Természetesen ebben az esetben *ex situ* módon előállított bizmutfilm elektród szolgált munkaelektrodként, és a fémkomplex elektródfelületen való dúsítása adott munkaelektrod potenciál mellett történt. Az AdSV mérések kritikus pontja az *ex situ* leválasztott bizmutfilm elektród stabilitása, mivel a film levegőn könnyen oxidálódhat, és a képződött oxid-, ill. bázisos bizmut-oxid nagy maradékáramot eredményez. A felületi réteg összetételének változása könnyen azonosítható az

alapelektrolitban jelentkező irreverzibilis katódos redukciós csúcs alapján. Ezen felületi oxid réteg eltávolítható több egymást követő ciklikus voltammogram felvételével (5. ábra).



5. Ábra. Ciklikus voltammogram. Alapelektrolit: 0.1 M ammónia puffer (pH 9.2); polarizációs sebesség: 25 mV/s; kiindulási potenciál érték: -700 mV

A nikkelt mellett kobalt, urán, molibdén és vas mérésére dolgoztak ki komplexképzők alkalmazásával adsorptív stripping voltammetriás módszert.⁴²⁻⁴⁷ Napjainkban pedig már olyan miniatürizált szenzor chipet is kialakítottak kobaltionok adsorptív stripping voltammetriás meghatározására, melyben bizmutfilm elektród szolgál munkaelektrodként.⁴⁸

Az adsorptív stripping mérés érzékenysége növelhető, ha az adszorpció lépést katalitikus folyamattal kombináljuk (katalitikus adsorptív stripping voltammetria, CADSV). A katalitikus hatás az oldathoz adott oxidálószer (pl. nitritionok) segítségével valósítható meg, mely az elektródfelületen redukált fémeket visszaoxidálja, így a fémionok ismételt redukciója révén nő a redukciós áram, azaz az analitikai jel.⁴⁹⁻⁵² Kobalt, platina, molibdén, vas, ón és bromátionok katalitikus adsorptív stripping mérését higany munkaelektrod alkalmazásával valósították meg,^{53,54} míg az *ex situ* leválasztott bizmutfilm elektród ilyen irányú alkalmazhatóságát kobalt, vanádium, króm és szelén kvantitatív meghatározása kapcsán demonstrálták sikerrel.⁵⁵⁻⁵⁸

Az adsorptív stripping technika megvalósítható kémiailag módosított elektródok alkalmazásával is. A voltammetriás elektródok módosítására nagy szelektivitású szupramolekulák; koronaéterek és kalixarének előnyösen használhatók. E célból a koronaétereket Nafionban,⁵⁹ a kalixaréneket PVC-ben,⁶⁰ szénpasztában⁶¹ és Nafionban⁶² immobilizálták. A kémiailag módosított elektródok alkalmazása esetén a komplexképzés nem a mintaoldatban, hanem a módosított elektród felületén történik. A koronaéterrel, valamint kalixarénnel módosított higany- és szénelektrodokkal nehézfémeket határoztak meg sikerrel. Kutatócsoportunknak sikerült olyan ólomion szelektív adsorptív stripping módszert kidolgozni, amely egyszerre képes kiaknázni a kalixarén molekula szelektív komplexképző tulajdonságát a bizmutfilm elektródban rejlő kedvező voltammetriás tulajdonságokkal együtt. Mindezt egy kiváló ólomion szelektivitású, originális kalixarén molekulával értük el, melyet vékony Nafion filmben

1. Táblázat. A bizmutfilm elektród néhány stripping voltammetriás alkalmazása

Mérendő fémionok	Alkalmazott technika	Elektród	Mátrix	Kimutatási határ (ppb)	Hivatkozás
Pb, Cd	ASV	in situ BiFCPE	csapvíz, tengervíz	1.0 (Cd) 0.8 (Pb)	[16]
Pb, Cd, Zn	ASV	NCBiFE	csapvíz, vizelet, fehérbor	0.1 (Pb, Cd) 0.4 (Zn)	[30]
Pb, Cd, Zn	ASV	2,2'-bipyridyl / NCBiFE	csapvíz, gyógyvíz, fehérbor	0.1 (Pb) 0.1 (Cd) 0.6 (Zn)	[35]
Pb, Zn	ASV	NCBiFE	csapvíz, haj minta	0.2 (Pb) 0.7 (Zn)	[31]
Pb, Cd, Zn	ASV	NCBiFE	növényi minta	0.2 (Cd, Pb) 0.3 (Zn)	[32]
Pb, Cd, Zn	ASV	NCBiFE	vérminta	0.1 (Pb) 0.1 (Cd) 0.9 (Zn)	[33]
Sb(III), Sb(V)	CSV	in situ BiFE	folyóvíz, tengervíz	0.2	[39]
Co	AdSV	ex situ BiFE	csapvíz, ivóvíz	0.01	[43]
U	AdSV	ex situ BiFE	tengervíz	0.3	[44]
Mo	AdSV	ex situ BiFE	tengervíz	0.2	[45]
Fe	AdSV	ex situ BiFE	tengervíz	0.1	[46]
V	CAdSV	ex situ BiFE	talajvíz	0.2	[56]
Cr	CAdSV	ex situ BiFE	folyóvíz	0.02	[57]
Se	CAdSV	ex situ BiFE	ásványvíz	0.02	[58]
Pb	AdSV	BiFE	csapvíz, esővíz	0.02	[63]
Pb, Cd, Zn	PSA	BiFE	víz- és vérminta	0.1 (Pb) 0.5 (Cd) 0.5 (Zn)	[68]

BiFE: bizmutfilm elektród

BiFCPE: szénpaszta bizmutfilm elektród

NCBiFE: Nafionnal módosított bizmutfilm elektród

immobilizálva vittünk fel szénüveg elektród felületére. A nyitott áramkörnél történő fémion dúsítást követően a stripping mérés mintaoldat cserét követően, vezető sót és bizmutionokat tartalmazó voltammetriás oldatban történt, ahol az előzőleg szelektíven komplexált ólomionok redukciójával szimultán választottuk le a bizmutfilmet.⁶³ Az analitikai jelet a fémek négyszög hullám voltammetriás módszerrel történő oxidációja szolgáltatta. A módszerrel lehetőség nyílt ólomionok szelektív és érzékeny ($LOD_{Pb} = 0.02$ ppb) mérésére olyan összetett mintamátrixban is, melyben az ólomion koncentrációjához képest más nehézfémek, mint a cink-, réz- és kadmiumionok nagy feleslegben voltak jelen. E módszer azért is jelentős, mivel az anódos stripping technika ilyen mérési körülmények mellett a zavaró fémionok kiszélesedő stripping csúcsainak átfedése miatt nem alkalmas az ólomionok kis koncentrációban történő mérésére.

3.4. Potenciometriás stripping analízis (PSA)

E módszer lényege, hogy az alkalmasan megválasztott munkaelektrodra állandó potenciálú elektrolízissel leválasztott fémek megfelelő kémiai oxidálószerekkel (O_2 , MnO_4^- , Hg^{2+} és Fe^{3+}) vagy állandó áramerősséggel a fémek minőségétől függő potenciálon leoldódnak. Analitikai függvényként (válaszfüggvényként) a munkaelektrod potenciálját (lépcső alakú válaszjel), vagy a potenciál idő szerinti deriváltját (csúcs alakú válaszjel) regisztrálják az idő függvényében. Az egyes fémek oldódásához tartozó potenciálérték a fémek minőségére jellemző, a leoldódás időtartama pedig a koncentrációval arányos, ill. a potenciál idő szerint derivált görbék esetében a csúcsmagasságok, csúcsterületek arányosak a koncentrációval.⁶⁴⁻⁶⁶ A visszaoldás körülményei befolyásolják a leoldási idő és a meghatározandó komponens oldatbeli koncentrációja közötti függvénykapcsolat linearitását, mely csak abban az esetben áll fenn, ha gondoskodunk az oxidáció sebességének állandóságáról. Ez egyfelől jól definiált, jól reprodukálható anyagtranszport sebességgel, másfelől megfelelően megválasztott oldószer koncentrációval érhető el. A PSA módszernek több előnye is van az anódos stripping voltammetriával szemben, pl. az analitikai jel független a munkaelektrod felületétől, a mérések elvégezhetők alacsony ionerősségű oldatokban is, alacsonyabb a maradékáram, illetve egyszerűbb a műszerezettség. A higanyelektrod mellett a bizmutfilm elektródot is sikerrel alkalmazták állandó áramerősséggel,⁶⁷ illetve az oldatban lévő bizmutionokat, mint oxidálószert alkalmazó potenciometriás stripping analízisekre.^{68, 69}

4. Összefoglalás

A kitűnő érzékenységgel és reprodukálhatósággal köszönhetően a bizmutfilm elektródok a voltammetriás nyomanalítika hatékony eszközeivé váltak. A korábban e célra használt higanyhoz, mint elektródanyaghoz képest a bizmut alacsony toxicitású elem, ezért alkalmazásával lehetőség nyílt környezeti minták fémtartalmának a mintavételezés helyén történő mérésére, valamint a stripping meghatározások, a potenciometriás stripping mérések kivételével, oldott oxigén jelenlétében történő kivitelezésére. A bizmutfilm leválasztása a voltammetriában leggyakrabban alkalmazott alapelektrodokon egyszerűen megvalósítható,

illetve az érzékenység és szelektivitás növelése céljából felülete különböző polimerfilm bevonatokkal módosítható. Elsőként mutattuk meg, hogy komplexképzőt tartalmazó polimerfilm módosítással a bizmutfilm elektródok anódos stripping voltammetriás érzékenysége és szelektivitása jelentősen növelhető, továbbá ólomionok meghatározására egy olyan új adszorptív stripping módszert dolgoztunk ki, mely a bizmutfilm elektród érzékenysége mellett az elektródfelületen rögzített kalix[4]arén molekuláknak köszönhetően nagyfokú fémion szelektivitását is mutatott. A bizmutfilm elektród sokirányú stripping voltammetriás alkalmazását összefoglalóan az 1. táblázatban mutatjuk meg.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok Irodának a kutatás pénzügyi támogatásáért (T46403) és Dr. Kádár Mihálynak, az idézett közleményeink társszerzőjének

Hivatkozások

1. Wang, J. *Stripping Analysis*, VCH Publishers: Deerfield Beach, **1985**.
2. Florence, J. *Electroanal. Chem.* **1970**, *27*, 273.
3. Economou, A.; Fielden, P. R. *Analyst* **2003**, *128*, 205-212.
4. Wang, J.; Lu, J.; Hocevar, S. B.; Farias, P. A. M. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 3218-3222.
5. Economou, A. *Trends in Anal. Chem.* **2005**, *24*, 4.
6. Krollicka, A.; Bobrowski, A. *Electrochemistry Communications* **2004**, *6*, 99-104.
7. Cordoba de Torresi, S. I.; Carlos, I. A. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *414*, 11-16.
8. Yang, M.; Hu, Z. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *583*, 46-55.
9. Svancara, I.; Baldrianova, L.; Vleck, M.; Metelka, R.; Vytras, K. *Electroanalysis* **2005**, *17*, 120-126.
10. Hutton, E. A.; Ogorevc, B.; Hocevar, S. B. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *537*, 285-292..
11. Guzsavany, V.; Kadar, M.; Gaal, F.; Bjelica, L.; Toth, K. *Electroanalysis* **2006**, *18*, 1363-1371.
12. Krollicka, A.; Svancara, I.; Metelka, R.; Kalcher, K.; Vytras, K. et al. *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 193-196.
13. Flechsig, G. U.; Korbout, O.; Hocevar, S. B.; Wang, S. J. et al. *Electroanalysis* **2002**, *3*, 192-196.
14. Demetriades, D.; Economou, A.; Voulgaropoulos, A. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *519*, 167-172.
15. Zou, Z.; Jang, A.; Macknight, E.; Wu, P. M. et al. *Sensors and Actuators B* **2008**, *134*, 18-24.
16. Svancara, I.; Baldrianova, L.; Economou, A.; Ogorevc, B.; Vytras, K. et al. *Electroanalysis* **2006**, *18*, 177-185.
17. Wang, J.; Lu, J.; Hocevar, S. B.; Ogorevc, B. *Electroanalysis* **2001**, *13*, 13-16.
18. Wang, J.; Lu, J.; Kirgöz, Ü. A.; Hocevar, S. B.; Ogorevc, B. *Anal. Chim. Acta* **2001**, *434*, 29.
19. Copeland, T. R.; Osteryoung, R. A.; Skogerboe, R. K. *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 2093-2097.
20. Prior, C.; Lenehan, C. E.; Walker, G. S. *Electroanalysis* **2006**, *18*, 2486-2489.
21. Wang, J.; Kirgöz, Ü. A.; Lu, J. *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 703-706.
22. Dam, M. E. R.; Thomsen, K. N.; Pickup, P. G.; Schroden, K. H. *Electroanalysis* **1995**, *7*, 70-78.
23. Maria, E. R.; Schroder, H. *Electroanalysis* **1996**, *8*, 1040-1050.

24. Wang, J.; Deo, R. P.; Thongngamdee, S.; Ogorevc, B. *Electroanalysis* **2001**, *13*, 1153-1156.
25. Wang, J. *Voltammetry following nonelectrolic preconcentration in Electroanalytical Chem.* Vol. 16 New York **1989**, 1-88.
26. Hu, Z.; Seliskar, C. J.; Heineman, W. R. *Anal. Chim. Acta* **1998**, *369*, 93-101.
27. Rubatat, L.; Rollet, A. L.; Gebel, G.; Diat, O. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4050-4055.
28. Rubatat, L.; Gebel, G.; Diat, O. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7772-7783.
29. Szentirmay, M. N.; Martin, C. R. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 1898-1902.
30. Kefala, G.; Economou, A.; Voulgaropoulos, A. *Analyst* **2004**, *129*, 1082-1090.
31. Kefala, G.; Economou, A.; Voulgaropoulos, A.; Sofoniou, M. *Talanta* **2003**, *61*, 603-610.
32. Xu, H.; Zeng, L.; Huang, D.; Xian, Y.; Jin, L. *Food Chemistry* **2008**, *109*, 834-839.
33. Liu, B.; Lu, L.; Wang, M.; Zi, Y. *Electroanalysis* **2008**, *20*, 2363-2369.
34. Nigovic, B.; Simunic, B.; Hocevar, S. *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 5678-5683.
35. Torma, F.; Kadar, M.; Toth, K.; Tatar, E. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *619*, 173-182.
36. Willard, H. H.; Merrit, L. L.; Dean, A. J.; Settle, A. F. *Voltammetric techniques Ch. 23 in instrumental Methods of Analysis, 7th edition*, Wadsworth Publishing Company: Belmont, **1988**, 697-731.
37. Hutton, E. A.; Ogorevc, B.; Hocevar, S. B.; Weldon, F.; Smyth, M. R.; Wang, J. *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 707-711.
38. Jiajie, L.; Nagaosa, Y. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *593*, 1-6.
39. Zong, P.; Nagaosa, Y. *Microchimica Acta* **2009**, *166*, 139-144.
40. Baldwin, R. P.; Christensen, J. K.; Kryger, L. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 1790-1798.
41. Wang, J.; Lu, J. *Electrochemistry Communications* **2000**, *2*, 390-393.
42. Guo, H.; Li, Y.; Xiao, P.; He, N. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *534*, 143-147.
43. Korolczuk, M.; Moroziewicz, A.; Grabarczyk, M. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *382*, 1678-1682.
44. Lin, L.; Thongngamdee, S.; Wang, J.; Lin, Y. et al. *Anal. Chim. Acta.* **2005**, *535*, 9-13.
45. Wang, J.; Thongngamdee, S.; Lu, D. *Electroanalysis* **2006**, *18*, 59-63.
46. Segura, R.; Toral, M. I.; Arancibia, V. *Talanta* **2008**, *75*, 973-977.
47. Beltagi, A. M.; Ghoneim, M. M. *J. Appl. Electrochem.* **2009**, *39*, 627-636.
48. Kokkinos, C.; Economou, A.; Koupparis, M. *Talanta* **2009**, *77*, 1137-1142.
49. Bobrowski, A. *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 2178.
50. Bobrowski, A.; Bond, A. M. *Electroanalysis* **1992**, *4*, 975.
51. Bobrowski, A.; Zarebski, J. *Electroanalysis* **2000**, *12*, 1171.
- Baldrianova, L.; Svancara, I.; Economou, A.; Sotiropoulos, S. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *580*, 24-31.
52. Czae, M.; Wang, J. *Talanta* **1999**, *50*, 921-928.
53. Wang, J.; Serra, B.; Ly, S. Y.; Lu, J.; Pingarron, J. M. *Talanta* **2001**, *54*, 147-151.
54. Wang, J.; Czae, M.; Lu, J.; Vuki, M. *Microchemical Journal* **1999**, *62*, 121-127.
55. Krolicka, A.; Bobrowski, A.; Kalcher, K.; Mocak, J.; Svancara, I.; Vytras, K. *Electroanalysis* **2003**, *15*, 1859-1863.
56. Wang, J.; Lu, D.; Thongngamdee, S.; Lu, Y.; Sadik, O. A. *Talanta* **2006**, *69*, 914-917.
57. Lin, L.; Lawrence, N. S.; Thongngamdee, S.; Wang, J.; Lin, Y. *Talanta* **2005**, *65*, 144-148.
58. Long, J.; Nagaosa, Y. *Analytical Sciences* **2007**, *23*, 1343-1346.
59. Chen, Z.; Pourabedi, Z.; Hibbert, D. B. *Electroanalysis* **1999**, *11*, 964-968.
60. Lu, J.; He, X.; Zeng, X.; Wan, Q.; Zhang, Z. *Talanta* **2003**, *59*, 553-560.
61. Arrigan, D.W.M.; Svehla, Gy. *Electroanalysis* **1994**, *6*, 97-106.
62. Honeychurch, K.C.; Hart, J.P.; Cowell, D.C.; Arrigan, D.W.M. *Sensors and Actuators B* **2001**, *77*, 642-652.
63. Torma, F.; Grun, A.; Bitter, I.; Toth, K. *Electroanalysis* **2009**, *21*, 1961-1969.
64. Jagner, D.; Graneli, A. *Anal. Chim. Acta* **1976**, *83*, 19.
65. Feher, Zs.; Pungor, E. *Magyar Kémiai Folyóirat* **1983**, *89*, 1-7.
66. Feher, Zs.; Pungor, E.; Náráy, M. *Magyar Kémiai Folyóirat* **1984**, *90*, 361-366.
67. Hocevar, S.B.; Wang, J.; Deo, R.P.; Ogorevc, B. *Electroanalysis* **2002**, *14*, 112-115.
68. Li, J.P.; Peng, T.H.; Zhang, X.J. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* **2002**, *30*, 1092-1095.
69. Vytras, K.; Svancara, I.; Metelka, R. *Electroanalysis* **2002**, *14*, 1359-1364.

Electroanalytical stripping analysis using bismuth-film electrodes: the new trend in the metal-analysis

One of the most important tasks in analytical chemistry is the determination of heavy metals in environmental and biological samples at lower and lower concentration levels. For this purpose, several spectroscopic and electroanalytical methods have been developed and successfully employed. Among electroanalytical methods stripping analytical techniques are especially suitable for the determination of trace metals owing to their high sensitivity, simplicity and low cost. A further advantage of stripping techniques lays in the opportunity for metal speciation analysis. Until recently hanging mercury drop or mercuryfilm electrodes have been commonly employed as working electrode in stripping analysis due to their excellent sensitivity, reproducibility and surface

renewability. Based on the favorable voltammetric properties of the environmentally-friendly bismuth film electrode, first reported in 2000, bismuth can serve as an alternative electrode material to mercury. This article reviews the preparation and the fundamental analytical properties of the bismuth electrodes. Selected examples compiled demonstrate the successful application of this novel type of electrode for the determination of heavy metals in a variety of samples (tap water, human hair, vegetables, blood, pharmaceuticals). Due to low toxicity and the possibility for trace analysis in the presence of dissolved oxygen, bismuth film electrodes hold a future for the on-site analysis of environmental samples and for clinical metal testing.