

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

# Grafitowa elektroda pastowa modyfikowana nanocząsteczkami tlenku itru i jej użycie w analizie woltamperometrycznej

## *The graphite paste electrode modified with yttrium oxide nanoparticles and its use in voltammetric analysis*

Katarzyna Gadowska, Szymon Wójcik, Jan Wyrwa

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

**ABSTRAKT:** Celem pracy było wytworzenie grafitowej elektrody pastowej modyfikowanej nanocząsteczkami tlenku itru i jej zbadanie przy użyciu anodowej woltamperometrii strippingowej, przy użyciu techniki impulsowej różnicowej. Badania wykonywano przy użyciu dwóch wzorców substancji organicznych – kwasu syringowego o stężeniu  $0.01 \text{ mol/dm}^3$  i anetolu o stężeniu  $0.7 \text{ mol/dm}^3$ . W wyniku analizy ilościowej metodą krzywej kalibracji uzyskano liniowe wyniki o wysokiej czułości. Dla kwasu syringowego czułość wynosiła  $0.923 \pm 0.033$ , przy zachowaniu współczynnika korelacji na poziomie 0.9997, natomiast dla anetolu czułość wynosiła  $1.34 \pm 0.10$ , przy zachowaniu współczynnika korelacji na poziomie 0.9991. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że badana elektroda może być wykorzystana do oznaczeń woltamperometrycznych powyższych analitów organicznych.

**ABSTRACT:** The purpose of this work was to produce graphite paste electrode modified with yttrium oxide nanoparticles. It was tested with anodic stripping voltammetry, using differential impulse technique. The tests were carried out using two standards of organic substances –  $0.01 \text{ mol/dm}^3$  syringic acid and  $0.7 \text{ mol/dm}^3$  anethol. Quantitative results with a high sensitivity were obtained by calibration curve analysis. For syringic acid the sensitivity was  $0.923 \pm 0.033$ , while maintaining the correlation coefficient at 0.9997, while for anethole the sensitivity was  $1.34 \pm 0.10$ , while maintaining the correlation coefficient at 0.9991. Based on the obtained results, it was found that the tested electrode can be used for voltammetric determinations of the above organic analytes.

**Słowa kluczowe:** grafitowa elektroda pastowa, kwas syringowy, anetol, woltamprometria strippingowa

## 1. Wstęp

### 1.1. Grafitowe elektrody pastowe

Elektrody z pastą grafitową zostały po raz pierwszy zgłoszone w 1958 r. przez prof. R. N. Adamsa z University of Kansas. Od tego czasu elektrody węglowe poddawane są ciągłym badaniom i powoli wypierają z elektrochemii elektrody rtęciowe, które są toksyczne dla środowiska.

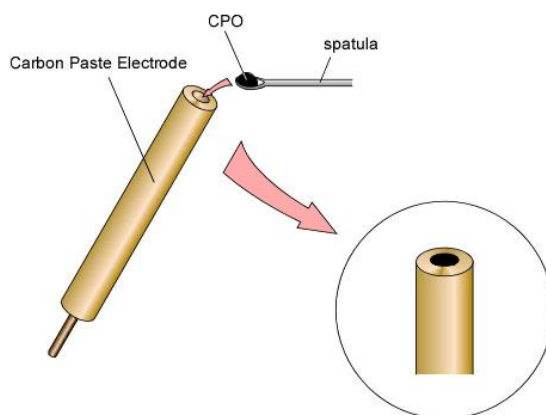
Klasyczna mieszanka elektrodowa grafitowej pasty składa się z przewodzącego grafitu syntetycznego

i spoiwa, czyli nieelektrolitycznej cieczy wiążącej. Większość mieszanek elektrodowych przygotowywana jest przy użyciu proszków grafitowych dostępnych w handlu. Przewodzą tutaj firmy zajmujące się sprzętem laboratoryjnym takie jak Merck, Sigma, czy Aldrich, ale często używane są także grafity produkowane przez lokalne firmy oznaczone zgodnie z krajem produkcji (np. RW – proszki niemieckie, czy CR – proszki czeskie). Grafit syntetyczny używany w mieszankach elektrodowych musi spełniać szereg kryteriów. Przede wszystkim musi charakteryzować się równomiernym rozkładem i niewielkim rozmiarem ziaren, ale musi być także dostatecznie czysty i mieć niską zdolność adsorpcji.

Drugim składnikiem mieszaniny pastowej jest środek wiążący. Przy jego wyborze trzeba zwrócić uwagę na szereg cech, które powinno posiadać dobre spoiwo. Środki wiążące muszą być stabilnymi, obojętnymi chemicznie substancjami, dobranymi w taki sposób, aby nie dawały sygnału w badaniach woltamperometrycznych. Spoiwo musi charakteryzować się także nietłotnością i stabilnością w czasie, co pomaga na przedłużenie okresu przydatności wytworzonej elektrody. Najczęściej stosowanym spoiwem są oleje parafinowe dostępne powszechnie w handlu. Większość mieszanek elektrodowych wytwarzana jest z użyciem oleju Nujol (Aldrich) lub Uvasol (Merck).

Aby wytworzyć klasyczną pastę elektrodową należy w odpowiednim stosunku zmieszać proszek syntetyczny z cieczą wiążącą. Stosunek dobierany jest zgodnie z przeznaczeniem pasty. Zazwyczaj na 1 g proszku grafitowego przypada 0.2 – 5 ml cieczy wiążącej. Pomimo tego, że istnieje możliwość zakupu gotowej pasty elektrodowej w praktyce najczęściej wytwarzane są one ręcznie w laboratoriach. Pastę wytwarza się poprzez ucieranie w moździerzu porcelanowym lub agatowym. Homogenizację należy prowadzić do momentu całkowitego ujednorodnienia pasty i do uzyskania odpowiedniej konsystencji.

Gotową pastę elektrodową poddaje się starzeniu w plastikowych pojemnikach przez okres ok. 24 h a następnie umieszcza się ją w korpusie elektrodowym (**Rys. 1**). Najczęściej operuje się teflonowymi lub szklanymi korpusami o średnicach 2 – 10 mm [1-4].



**Rysunek 1.** Pakowanie pasty elektrodowej do korpusu [[https://www.als-japan.com/xdata/electrode\\_photo/carbon\\_p\\_electrode\\_en.jpg](https://www.als-japan.com/xdata/electrode_photo/carbon_p_electrode_en.jpg) – stan na 24.03.2018]

### 1.2. Modyfikacje klasycznych elektrod pastowych

Przez długie lata nie było konieczności wprowadzania modyfikacji do mieszanek elektrodowych, z tego względu, że klasyczne pasty całkowicie zaspokajały potrzeby naukowców. Wraz z rozwojem elektrochemii zaczęto się zastanawiać nad możliwością wprowadzenia do pasty elektrodowej trzeciego składnika modyfikatora.

Modyfikacje past elektrodowych dzielą się na biologiczne, fizyczne i chemiczne. Modyfikacje biologiczne obejmują dodanie do mieszanki pastowej składnika pochodzenia biologicznego (np. tkanek roślinnych, makrocząsteczek lub mikroorganizmów) w celu utworzenia biosensora. Modyfikacje fizyczne polegają na aktywacji powierzchni lub inicjowaniu interakcji poprzez działanie na powierzchnię elektrody światłem dziennym, promieniowaniem UV, zmienną temperaturą lub ultradźwiękami. Najpopularniejsze są modyfikacje chemiczne. Polegają one na wprowadzeniu do mieszaniny trzeciego składnika, najczęściej metalu lub jego tlenku.

Elektrody chemicznie modyfikowane charakteryzują się wysokim przewodnictwem elektronowym oraz określoną reaktywnością chemiczną. Modyfikatory mogą pośredniczyć w reakcjach elektrodowych, mogą działać jako katalizatory lub inhibitory zjawisk elektrochemicznych, a także całkowicie zmieniać charakterystykę powierzchni badanej elektrody. Modyfikatorami mogą być także

substancje pomagające we wstępnym zateżaniu analitu w roztworze podczas badania techniką woltamperometrii strippingowej [1-4].

### 1.3. Metoda analityczna

Przedmiotem badań było sprawdzenie czułości elektrody pastowej z modyfikacją nanocząsteczkami tlenku itru w oznaczeniu kwasu syringowego oraz anetolu. Oznaczenie wykonano za pomocą woltamperometrii strippingowej techniką impulsową różnicową.

Woltamperometria jest metodą elektrochemiczną, która wykorzystuje pomiar prądu w trakcie przebiegającej reakcji chemicznej, wymuszanej określonymi, charakterystycznymi dla danej techniki, zmianami potencjału elektrody. Oznaczenie najczęściej wykonuje się w układzie trójelektrodowym, składającym się z elektrody pracującej, odniesienia i pomocniczej.

#### 1.3.1. Woltamperometria inwersyjna

Jedną z metod woltamperometrycznych stosowanych w analizie środowiskowej jest woltamperometria inwersyjna. Charakteryzuje się ona bardzo wysoką czułością. Stosuje się ją do oznaczeń kationów i anionów w zakresie niskich stężeń, nawet  $10^{-10}$  –  $10^{-11}$  mol/l.

Woltamperometria inwersyjna jest metodą dwuetapową. W pierwszym etapie analit wydziela się na elektrodzie (lub w jej objętości), natomiast w drugim etapie następuje rozpuszczenie wydzielonej substancji i zmiana kierunku potencjału elektrody, czyli tzw. inwersja. W etapie tym rejestrowany jest woltamogram w postaci piku.

Woltamperometria inwersyjna może dotyczyć procesu katodowego (CSV), ale znacznie częściej ma miejsce rozpuszczanie na anodzie (ASV). W procesie woltamperometrii inwersyjnej substancje analizowane są za pomocą różnych technik woltamperometrycznych takich jak np.: woltamperometria z liniowo zmieniającym się potencjałem (LSV), czy woltamperometria impulsowa różnicowa (DPV) [5-7].

#### 1.3.2. Woltamperometria impulsowa – różnicowa (DPV)

W technice impulsowo różnicowej na zmieniające się napięcie nałożone są impulsy, o stałej wysokości. Rejestrowana jest różnica wielkości prądu przed i po impulsie. Technika impulsowa różnicowa w połączeniu w woltamperometrią inwersyjną, pozwala na osiągnięcie najniższej granicy oznaczalności pierwiastków w badanej próbce [5-7].

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Przygotowanie elektrody do badania kwasu syringowego

Pomiary woltamperometryczne rozpoczęto od przygotowania elektrody pastowej modyfikowanej nanocząsteczkami tlenku itru. W tym celu 2 g grafitu syntetycznego (99.99 %, POCH) oraz 0,5 g nanocząsteczek tlenku itru  $Y_2O_3$  (99.99%, POCH) zmieszano w moździerz agatowym z mieszaniną ciecży wiążących (1 ml oleju parafinowego POCH + 4 krople oleju rycynowego Farmina Polska). Dodatek 0.5 g modyfikatora odpowiada dodatkowi 20% w stosunku do masy grafitu syntetycznego. Mieszaninę rozcierano w moździerz przez okres 30 minut, aż do całkowitego ujednorodnienia pasty.



**Rysunek 2.** Zestaw do przygotowania mieszanki pastowej.

Pastę po wymieszaniu przełożono za pomocą metalowej szpatułki do pojemnika z tworzywa sztucznego i szczelnie zakreślono. Po upływie 24 godzin (starzenie się pasty elektrodowej) mieszaninę przełożono do korpusu elektrodowego. Użyto rurki teflonowej o średnicy  $\varnothing$  3 mm i długości 7 cm, z drutem żelaznym o średnicy  $\varnothing$  1.5 mm zapewniającym kontakt elektryczny (**Rys. 3**).



**Rysunek 3.** Teflonowy korpus elektrody.

Przy przygotowywaniu elektrody nie dotykano powierzchni pracującej żeby nie uległa ona zanieczyszczeniu. Po napełnieniu elektrody usunięto za pomocą metalowej szpatułki nadmiar pasty z powierzchni, a następnie polerowano ją na papierze drukowym.

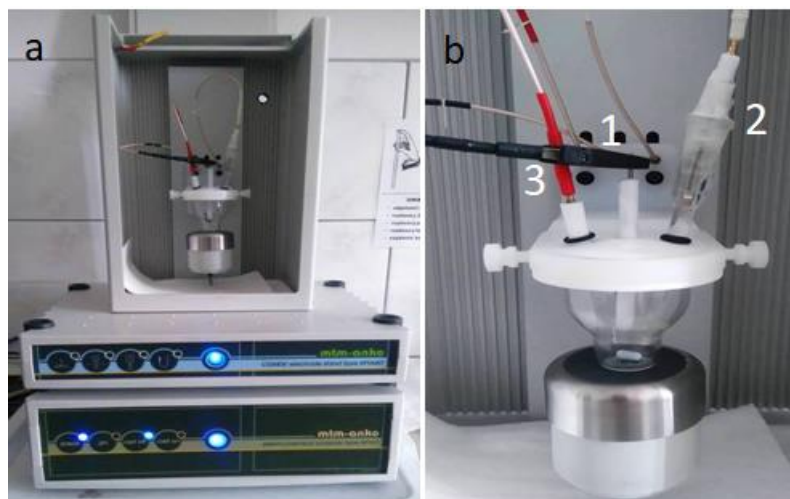
### 2.2. Przygotowanie elektrody do badania anetolu

Elektroda została przygotowana w sposób analogiczny do wyżej przedstawionego, z tą różnicą, że elektroda przeznaczona do badania anetolu została przygotowana bez dodatku oleju recynowego.

### 2.3. Sprzęt i aparatura

W trakcie wykonywania pomiarów korzystano z układu pomiarowego składającego się z następujących elementów:

- Statyw elektrodowy typu M164 firmy mtm – anko,
- Analizator elektrochemiczny typu M161 firmy mtm – anko,
- Mieszadło magnetyczne,
- Naczynko pomiarowe ze szkła PYREX z pokrywą teflonową,
- Pipety automatyczne,
- Stoper.



**Rysunek 4.** Stosowana aparatura pomiarowa: a) analizator elektrochemiczny; b) naczynko z zamocowanymi elektrodami (opis w tekście).

Układ trójelektrodowy składał się z elektrody pracującej (1) którą stanowiła pastowa elektroda grfitowa z modyfikacją 20%  $Y_2O_3$ , elektrody odniesienia (2) którą stanowiła elektroda chlorosrebrowa  $Ag|AgCl| 3M KCl$  z podwójnym kluczem elektrolitycznym oraz elektroda pomocnicza (3) którą był drut platynowy.

#### 2.4. Odczynniki

W trakcie wykonywania oznaczeń użyto następujących odczynników:

- Woda bidestylowana,
- Kwas syringowy  $C_6H_{10}O_5$  o stężeniu  $0.01 \text{ mol/dm}^3$  CZDA, CAS: 530 – 57 – 4, Sigma – Aldrich
- *Trans* – anetol analitycznie czysty, CAS: 4180 – 23 – 8, Sigma – Aldrich
- Alkohol etylowy  $C_2H_5OH$  o stężeniu 96% CZDA, CAS: 64 – 17 – 5, POCh
- Kwas fosforowy  $H_3PO_4$  o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$  CZDA, CAS: 7664 – 38 – 2, POCh
- Bufor octanowy o stężeniu  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  i  $pH = 6.0$

#### 2.5. Parametry pomiaru

Przed rozpoczęciem pomiaru elektroda była polerowana na papierze drukowym niezależnie od badanego analitu. Przygotowano także roztwory elektrolitu podstawowego odpowiedniego dla sybstancji badanej. Dla kwasu syringowego używano mieszaniny 4.5 ml wody bidestylowanej i 0.5 ml kwasu fosforowego, a dla anetolu 5.0 ml buforu octanowego. Oznaczenia woltamperometryczne wykonano techniką DP ASV. Pomiary prowadzono z pominięciem etapu odtleniania roztworu, przy ustalonych parametrach.

**Tabela 1.** Zestawienie parametrów pomiaru używanych w trakcie badania analitów.

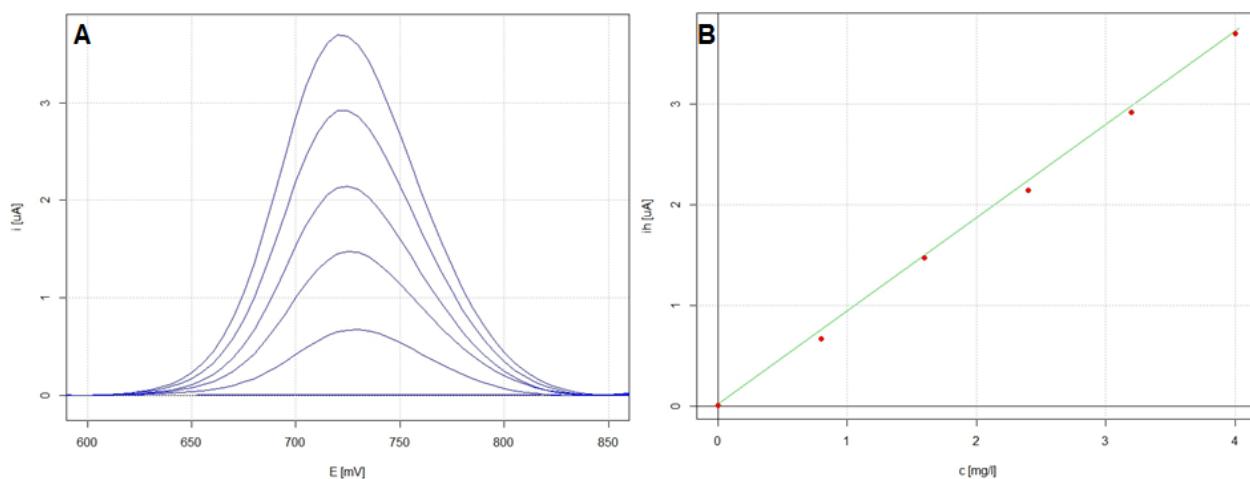
Parametr	Elektroda CP	
	Kwas Syryngowy	Anetol
$E_p$ [mV]	500	500
$E_k$ [mV]	1000	1250
$E_{step}$ [mV]	5	5
$d_E$ [mV]	50	50
$t_p / t_w$ [ms]	20 / 20	10 / 10

## 2.6. Procedura pomiarowa

Do naczynka elektrolitycznego wiano przy pomocy pipety automatycznej odpowiedni elektrolit dla każdej z analiz. Następnie zarejestrowano woltamogram dla 5 kolejnych dodatków roztworów wzorcowych, każdorazowo dodając 2  $\mu$ l wzorca. Woltamogramy dla tła oraz po dodaniu wzorców były rejestrowane trzykrotnie i następnie uśredniane.

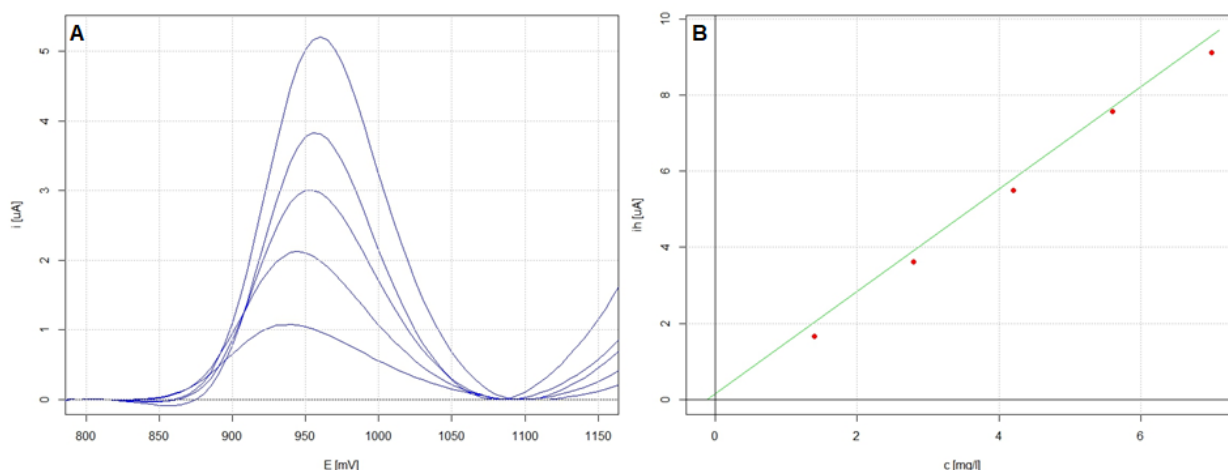
## 3. Wyniki pomiarów i dyskusja

Woltamogramy zarejestrowano korzystając z oprogramowania mtm-anko EAPro v. 1.0. Przeprowadzono analizę ilościową za pomocą metody krzywej kalibracji. Analiza ilościowa poprzedzona była etapem uśrednienia krzywych i odjęcia linii bazowej. Krzywe uzyskane dla zbadanych elektrod przedstawiono na rysunkach poniżej.



**Rysunek 5.** (A) Woltamogram uzyskany dla grafitowej elektrody pastowej modyfikowanej 20 %  $Y_2O_3$  w oznaczeniu kwasu syryngowego, (B) uzyskana krzywa kalibracyjna.

W przypadku badania kwasu syryngowego współczynnik korelacji wynosił 0.9997, oznacza to, że metoda jest liniowa dla całego zakresu potencjałów. Pozwala to stwierdzić, że przy badaniu analitu metoda dałaby wyniki pomiaru wprost proporcjonalne do stężenia substancji w próbce. Czułość metody względem analizowanego wzorca wynosi  $0.923 \pm 0.033$  mg/l.



**Rysunek 6.** (A) Voltamogram uzyskany dla grafitowej elektrody pastowej modyfikowanej 20 %  $Y_2O_3$  w oznaczeniu anetolu, (B) uzyskana krzywa kalibracyjna.

W przypadku badania anetolu współczynnik korelacji wynosił 0.9991, oznacza to, że metoda jest liniowa dla całego zakresu potencjałów. Pozwala to stwierdzić, że przy badaniu analitu metody dałyby wyniki pomiaru wprost proporcjonalne do stężenia substancji w próbce. Czułość metody względem analizowanego wzorca wynosi  $1.34 \pm 0.10$  mg/l.

#### 4. Wnioski

Grafitowa elektroda pastowa z dodatkiem 20% tlenku itru jest dobrą elektrodą do badania substancji organicznych. Przygotowanie elektrody jest bardzo istotnym etapem dla zachowania dokładności oznaczeń. Dokładne wymieszanie mieszanki dla zapewnienia jej homogeniczności jest kluczowe. Sposób napełniania korpusu elektrody i przygotowania powierzchni również wpływa na wynik oznaczenia.

#### Literatura

- [1] Švancara I., Vytrás K., Kalcher K., Walcarius A., Wang J., Carbon paste electrodes in facts, numbers and notes: A review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis., *Electroanalysis* 2009, No. 21, 7 – 28
- [2] Švancara I., Walcarius A., Kalcher K., Vytrás K., Carbon paste electrodes in the new millennium, *Cent. Eur. J. Chem* 2009, No. 7(4), 598 – 656
- [3] Švancara I., Kalcher K., Walcarius A., Vytrás K., *Elektroanalysis with carbon paste electrodes*, CRC Press 2012, str. 11 – 74
- [4] Švancara I., Vytrás K., Barek J., Zima J., *Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis*, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 2001, No. 31: 311 – 345
- [5] Praca zbiorowa pod redakcją Kubiak W. W., Gołaś J., *Instrumentalne metody analizy chemicznej*, Kraków 2005, Wydawnictwo naukowe – AKAPIT, str. 139 – 156
- [6] Ufnalska I., *Woltamperometria*, Politechnika Warszawska, Warszawa 2015
- [7] Cygański A., *Podstawy metod elektroanalitycznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1999, str. 415 – 423, 451 – 460