

A CARBON ELECTRODE AS SENSOR FOR MONITORING OF SILVER IONS IN DRINKING AND TAP WATERS

UHLÍKOVÁ ELEKTRODA JAKO SENZOR PRO MONITORING STRÍBRNÝCH IONTŮ VE VODÁCH

Mikelová R.^{1,2)}, Horna A.³⁾, Trnková L.²⁾, Adam V.^{1,4)}, Petrlová J.¹⁾, Šupálková V.⁵⁾, Kizek R.¹⁾

¹Department of Chemistry and Biochemistry and ⁵Department of Plant Biology, Mendel University of Agriculture and Forestry, Zemedelska 1, 613 00 Brno, Czech Republic

²Department of Theoretical and Physical Chemistry and ⁴Department of Analytical Chemistry, Masaryk University Faculty of Science, Kotlarska 2, 611 37 Brno, Czech Republic

³Department of Food Engineering and Chemistry, Faculty of Technology, Tomas Bata University, 762 72 Zlín, Czech Republic

E-mail: mikusovar@centrum.cz, kizek@sci.muni.cz

ABSTRACT

Silvers ions come to the environment, first of all, from industry. The highest amounts of silver and, therefore, highest amounts of waste are produced by photographic industry (more than 40 % from worldwide production). It is a common knowledge that silvers ions belongs to one of the most toxic elements causing acute toxicity of organisms including aquatic. A quantification of silvers ions in water is very difficult because there are formed numbers of silvers complexes with inorganic and organic compounds. But carbon electrodes could be used to construct a sensor monitoring of silver ions concentration in water. In this work we used high performance liquid chromatography coupled with amperometric detector Coulochem III for studying of influence of different cations and anions on determination of silver ions in the presence of ACS water. We found out that the presence of others ions do not influence the determination of silver ions (up to 5 % of silver peak height). Moreover we applied the technique to study of content of silver ions in different water samples (from polluted to ACS purity).

Keywords: Sensor, Silver ions, Flow analysis, Amperometric detection, Water.

ABSTRAKT

Do životního prostředí vstupují iontové formy stříbra především z průmyslové výroby. Nejvyšší využití stříbra, a tedy i produkci odpadu, vykazuje fotografický průmysl (více jako 40 % z celosvětové produkce). Je známo, že volné stříbrné ionty patří mezi jedny z nejtoxičtějších prvků vyvolávajících akutní toxicitu organismů zejména vodních. Zjistilo se, že vlastní analytická kvantifikace stříbrných iontů ve vodách je obtížná, protože vzniká celá řada stříbrných komplexů s anorganickými a organickými látkami. Jak se ukazuje uhlíkové elektrody mohou být využity pro konstrukci senzoru monitorujícího hladinu stříbrných iontů ve vodách. V našich experimentech byla použita vysoko-účinná kapalinová chromatografie ve

spojení s Coulochem III amperometrickým detektorem. Sledoval se efekt kationů a anionů na pozorovaný signál stříbrných iontů v ACS vodě. Zjistili jsme, že přítomnost dalších iontů ve vodě nepatrně ovlivňuje námi použitý senzor (max. do 5 % signálu Ag^+). Navíc metoda byla aplikována na studium obsahu stříbrných iontů ve vzorcích vod (od velmi čistých až po vody velmi znečištěné).

Klíčová slova: Senzor, Stříbrné ionty, Průtokový systém, Amperometrická detekce, Voda.

ÚVOD

Studiu stříbra v životním prostředí je věnována značná pozornost, o čemž svědčí vytvoření nadnárodních výzkumných aktivit, jako byla Silver Coalition (1991-1995) a The Silver Council (od roku 1996 do současnosti; <http://www.silvercouncil.org/html/default.htm>) [1]. Do životního prostředí iontové formy stříbra vstupují především z průmyslové výroby. Nejvyšší využití stříbra, a tedy i odpadu, je ve fotografickém průmyslu více jako 40 %, v elektrotechnickém průmyslu 30 %, elektrochemickém plátování, výrobě šperků asi 22 %, v chemickém průmyslu 6 % a ve zdravotnictví především jako zubní amalgámy asi 2 %. Z tohoto lze usoudit, že obsahy stříbrných iontů v odpadních vodách představují závažný zdroj vstupu do potravních řetězců [2], což je velmi nebezpečné z důvodu výrazné toxicity stříbra pro vodní ekosystémy (LD_{50} je $10 \mu\text{g.l}^{-1}$), která byla popsána řadou autorů [2-10].

Zjistilo se, že vlastní analytická kvantifikace stříbrných iontů ve vodách je obtížná, protože vzniká celá řada stříbrných komplexů s anorganickými a organickými látkami, které však značně snižují akutní toxicitu stříbra [1,11,12]. Stanovení stříbrných iontů je prováděno především pomocí atomové absorpční spektrometrie [13,14]. Pro senzitivní analýzu je třeba dále zajistit vhodnou prekoncentraci reálného vzorku, což představuje prodloužení času a zvýšení nákladů na provedenou analýzu [13,15,16]. Alternativními analytickými technikami jsou metody elektrochemické umožňující stanovení stříbrných iontů [17-21].

V našich experimentech byla použita vysoko-účinná kapalinová chromatografie ve spojení s Coulochem III amperometrickým detektorem pro detekci stříbrných iontů. Sledoval se efekt kationů a anionů na pozorovaný signál stříbrných iontů v ACS vodě. Navíc metoda byla aplikována na studium obsahu stříbrných iontů ve vzorcích vod (od velmi čistých až po vody velmi znečištěné).

MATERIÁLY A METODY

Dusičnan stříbrný a octan sodný byly dodány firmou Sigma Aldrich (USA). Kyselina octová byla dodána firmou Fluka chemie AG (USA). Všechny chemikálie byly ACS čistoty. Standardní roztoky byly připraveny z ACS vody (Sigma Aldrich, USA). Všechny roztoky byly filtrovány přes $0,45 \mu\text{m}$ teflonové membránové filtry (MetaChem, Torrance, CA, USA) před započítáním HPLC analýzy.

Elektrochemická analýza v stacionárním systému

Elektrochemické měření pomocí diferenční pulzní voltametrie byla prováděna na přístroji AUTOLAB Analyser (EcoChemie, Nizozemí) spojeného s VA-Stand 663 (Metrohm, Švýcarsko). Byl použit tříelektrodový systém a skládal se z visící rtuťové kapkové elektrody (HMDE) jako pracovní elektrody s plochou $0,4 \text{ mm}^2$, Ag/AgCl/3 mol.l⁻¹ KCl elektrody jako referenční elektrody a uhlíkové elektrody jako pomocné. GPES software (EcoChemie, Nizozemí) byl aplikován na zpracování hrubých dat za použití úrovně 4 Savitzky and Golay filtru. Experimenty byly prováděny při laboratorní teplotě. Měření bylo prováděno v potenciálovém rozsahu od -1.2 V do 1.2 V s těmito parametry: potenciálový krok: $0,5 \text{ mV}$, amplituda: 25 mV.s^{-1} . Jako elektrolyt byl použit acetátový pufr o $\text{pH} = 5,0$.

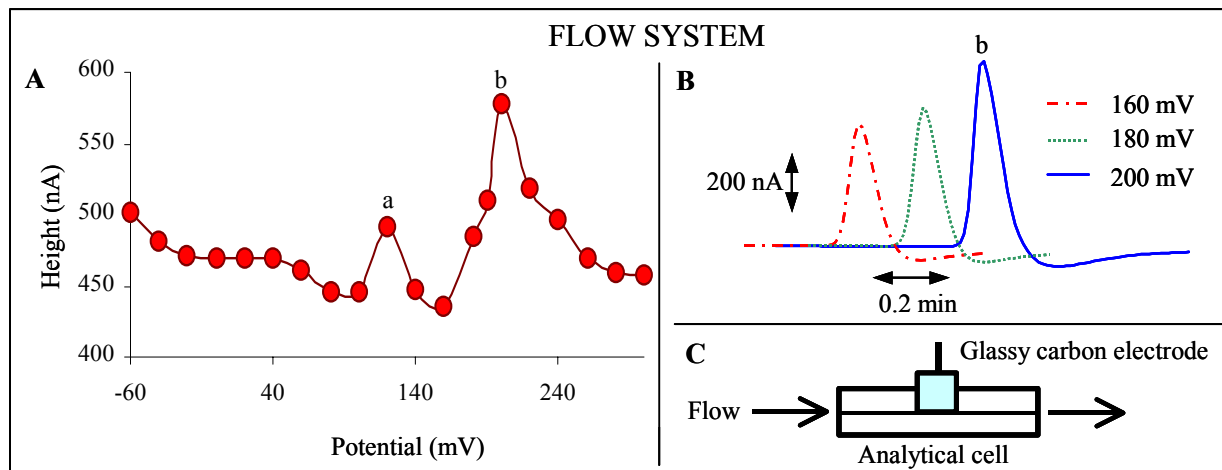
Elektrochemická analýza v průtočném systému

Průtočný systém byl složen z chromatografické pumpy (Model 583 ESA Inc., Chelmsford, MA, USA), Guard cely (Model 5020 ESA, USA), reakční smyčky (1 m) pro průtokovou injekční analýzu (FIA) a elektrochemického detektoru. Detektor je složen z průtočné amperometrické analytické cely (Model 5040, ESA, USA) obsahující referenční (hydrogen–paládiová), pomocnou uhlíkovou a pracovní elektrodu ze skelného uhlíku a kontrolního modulu Coulochem III, který slouží také k ovládání detektoru. Vzorek ($5 \text{ }\mu\text{l}$) byl injektován manuálně. Data z detektoru byla zpracována pomocí software CSW 32.

VÝSLEDKY A DISKUSE

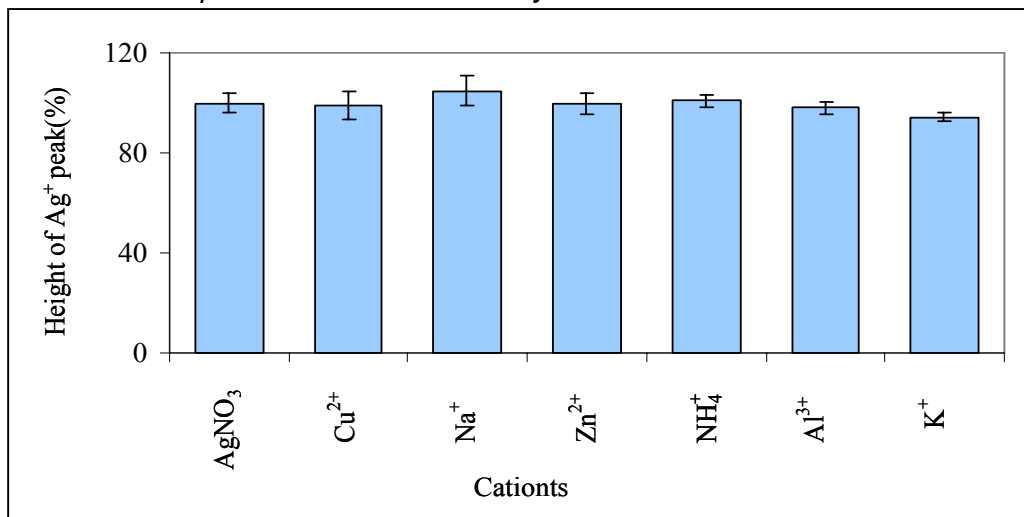
V našich prvotních experimentech byly analyzovány stříbrné ionty na elektrodě ze skelného uhlíku ve stacionárním elektrochemickém systému. Na získaném voltamogramu byly pozorovatelné dva signály i) pík *a* při potenciálu $0,16 \text{ V}$ a ii) pík *b* při potenciálu $0,19 \text{ V}$. Oba pozorované signály stříbra se měnily v závislosti na změně koncentrace stříbrných iontů v základním elektrolytu lineárně, avšak pík *b* byl pro analytické účely vhodnější. Při koncentraci stříbrných iontů nad $300 \text{ }\mu\text{M}$ byla změna pozorovaného píku *b* velmi malá, což je způsobeno pokrytím povrchu pracovní elektrody. V koncentračním rozmezí stříbrných iontů ($0 - 50 \text{ }\mu\text{M}$) byla získána lineární kalibrační křivka: $y = 0,0158x - 0,0873$; $R^2 = 0,9953$. Ze získaných experimentálních výsledků je zřejmé, že lze detekovat stříbrné ionty na uhlíkové elektrodě.

Obr. 1 A) Závislost výšky píku na potenciálu. B) FIA-ED záznamy stříbrných iontů při různém potenciálu. Měřeno kapalinovou chromatografií v zapojení FIA na elektrodě ze skelného uhlíku, za podmínek: mobilní fáze acetátový pufr pH = 5,0; průtok mobilní fáze $0,8 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, nástřik vzorku $5 \mu\text{l}$, potenciál guard cely 0 V, filtr upravující šum 2 sec, proud $20 \mu\text{A}$. C) Náskres průtokové detekční cely.



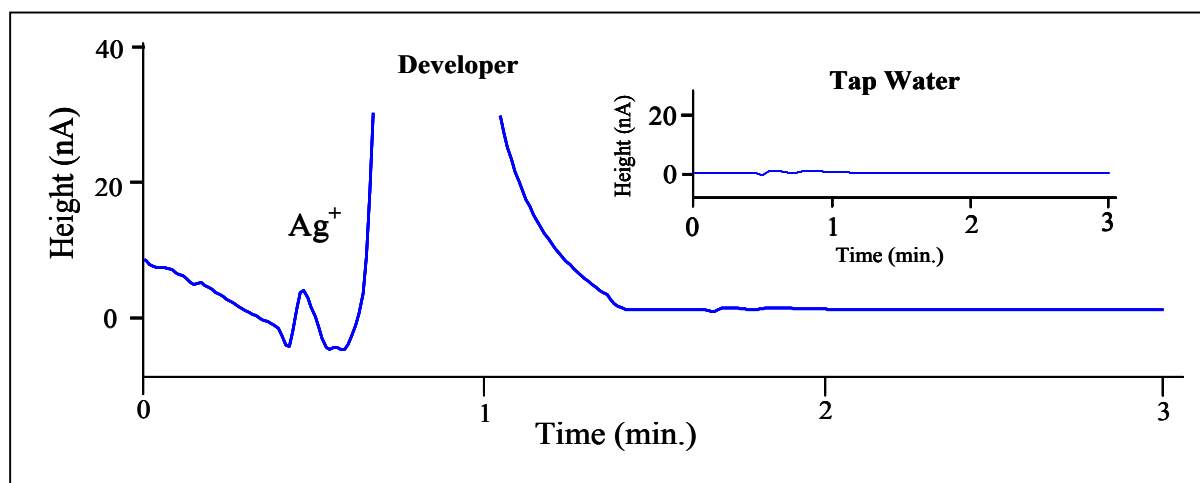
Pro analýzu environmentálních vzorků byl navržen nový postup detekce stříbrných iontů v průtokovém systému (flow injection analysis; FIA). Na základě výsledků získaných ve stacionárním systému, potenciálů piků, byla vybrána oblast potenciálů pro konstrukci hydrodynamického voltamogramu. Ve FIA byl potenciál na pracovní elektrodě nastavován v rozsahu od -200 mV do $+300 \text{ mV}$, s vložením kroku elektrochemického čištění elektrody ($-1000/+1000 \text{ mV}$). Na obrázku 1A je ukázán získaný hydrodynamický voltamogram závislosti výšky signálu stříbrných iontů na potenciálu při průtoku mobilní fáze $0,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Na hydrodynamickém voltamogramu byla pozorovatelná dvě maxima (a, b). První maximum (a) bylo pozorovatelné při potenciálu 120 mV a druhé maximum bylo při potenciálu 200 mV (Obr. 1A). Jednotlivé FIA-ED záznamy stříbrných iontů jsou ukázány na Obr. 1B, přičemž konstrukce použité průtokové cely je zobrazena na Obr. 1C.

Obr. 2 Vliv kationů na proudovou odezvu stříbrných iontů. Více detailů naleznete na Obr. 1.



Pro ověření naší FIA-ED techniky pro detekci stříbrných iontů jsme studovali vliv různých kationů ($10\ \mu\text{M}$) přidaných do roztoku na jejich proudovou odezvu (Obr. 2). Zjistili jsme, že testované kationy ovlivňují proudovou odezvu stříbra jen nepatrně (do 5%). Na závěr jsme použitou techniku aplikovali pro analýzu různých vzorků vod (ACS voda, Milli Q, destilovaná, vodovodní, voda z potoku Ponávka, voda z jezírka, louže a vývojka). FIA-ED záznamy analýzy vzorků vodovodní vody a vývojky jsou zobrazeny na Obr. 3. Zjistili jsme, ve všech analyzovaných vzorcích vod, není stříbro stanovitelné s výjimkou vývojky, kde jsme stanovili $1,3\ \text{mM}$ koncentraci stříbrných iontů. Tento výsledek souvisí s používáním stříbra při vyvolávání fotografického materiálu.

Obr. 3 FIA-ED záznamy analýzy vzorků vody z vývojky a vodovodní vody.



ZÁVĚR

Přínosem předkládané práce je vývoj jednoduché, rychlé, senzitivní a levné analýzy stříbrných iontů ve vodách, které je možné aplikovat pro analýzu reálných vzorků vod a to jak velmi čistých i velmi znečištěných.

Poděkování:

Práce na tomto projektu byla podporována granty: GAČR 525/04/P132, INCHEMBIOL 0021622412 a FRVŠ 2348/F4a.

LITERATURA

- [1] J.W. Gorsuch and S.J. Klaine Toxicity and fate of silver in the environment, *Environmental Toxicology and Chemistry* 17 (1998) 537-538.
- [2] C.M. Wood, R.C. Playle and C. Hogstrand Physiology and modeling of mechanisms of silver uptake and toxicity in fish, *Environmental Toxicology and Chemistry* 18 (1999) 71-83.

- [3] R.A. Bell and J.R. Kramer Structural chemistry and geochemistry of silver-sulfur compounds: Critical review, *Environmental Toxicology and Chemistry* 18 (1999) 9-22.
- [4] J.R. Kramer, N.W.H. Adams, H. Manolopoulos and P.V. Collins Silver at an old mining camp, cobalt, Ontario, Canada, *Environmental Toxicology and Chemistry* 18 (1999) 23-29.
- [5] N.R. Bury, J.C. McGeer and C.M. Wood Effects of altering freshwater chemistry on physiological responses of rainbow trout to silver exposure, *Environmental Toxicology and Chemistry* 18 (1999) 49-55.
- [6] N.R. Bury, F. Galvez and C.M. Wood Effects of chloride, calcium, and dissolved organic carbon on silver toxicity: Comparison between rainbow trout and fathead minnows, *Environmental Toxicology and Chemistry* 18 (1999) 56-62.
- [7] D.J. Karen, D.R. Ownby, B.L. Forsythe, T.P. Bills, T.W. La Point, G.B. Cobb and S.J. Klaine Influence of water quality on silver toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*), fathead minnows (*Pimephales promelas*), and water fleas (*Daphnia magna*), *Environmental Toxicology and Chemistry* 18 (1999) 63-70.
- [8] F. Galvez and C.M. Wood Physiological effects of dietary silver sulfide exposure in rainbow trout, *Environmental Toxicology and Chemistry* 18 (1999) 84-88.
- [9] C. Hogstrand and C.M. Wood Toward a better understanding of the bioavailability, physiology and toxicity of silver in fish: Implications for water quality criteria, *Environmental Toxicology and Chemistry* 17 (1998) 547-561.
- [10] A. Bianchini and C.M. Wood Mechanism of acute silver toxicity in *Daphnia magna*, *Environmental Toxicology and Chemistry* 22 (2003) 1361-1367.
- [11] T.W. Purcell and J.J. Peters Sources of silver in the environment, *Environmental Toxicology and Chemistry* 17 (1998) 539-546.
- [12] T.W. Purcell and J.J. Peters Historical impacts of environmental regulation of silver, *Environmental Toxicology and Chemistry* 18 (1999) 3-8.
- [13] T. Shamspur, M.H. Mashhadizadeh and I. Sheikhsheae Flame atomic absorption spectrometric determination of silver ion after preconcentration on octadecyl silica membrane disk modified with bis[5-((4-nitrophenyl)azosalicylaldehyde)] as a new Schiff base ligand, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18 (2003) 1407-1410.
- [14] S. Saeki, M. Kubota and T. Asami Determination of silver in plants by flame atomic absorption spectrometry, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 64 (1996) 179-183.
- [15] A. Safavi, N. Iranpoor and N. Saghir Directly silica bonded analytical reagents: synthesis of 2-mercaptobenzothiazole-silica gel and its application as a new sorbent for preconcentration and determination of silver ion using solid-phase extraction method, *Separation and Purification Technology* 40 (2004) 303-308.
- [16] J.B. Raoof, R. Ojani and A. Kiani Kinetic determination of silver ion by its perturbation on Belousov-Zhabotinskii oscillating chemical reaction using potentiometric method, *Analytical Sciences* 20 (2004) 883-886.
- [17] D.E. Schildkraut, P.T. Dao, J.P. Twist, A.T. Davis and K.A. Robillard Determination of silver ions at sub microgram-per-liter levels using anodic square-wave stripping voltammetry, *Environmental Toxicology and Chemistry* 17 (1998) 642-649.
- [18] S.B. Zhang, X.J. Zhang and X.Q. Lin An ethylenediaminetetraacetic acid modified carbon paste electrode for the determination of silver ion, *Chinese Journal of Analytical Chemistry* 30 (2002) 745-747.
- [19] S.X. Guo and S.B. Khoo Highly selective and sensitive determination of silver(I) at a poly(8-mercaptoquinoline) film modified glassy carbon electrode, *Electroanalysis* 11 (1999) 891-898.
- [20] X.Z. Ye, Q.H. Yang, Y. Wang and N.Q. Li Electrochemical behaviour of gold, silver, platinum and palladium on the glassy carbon electrode modified by chitosan and its application, *Talanta* 47 (1998) 1099-1106.
- [21] J. Wang, J.M. Lu and P.A.M. Farias Remote electrochemical monitoring of trace silver, *Analytica Chimica Acta* 318 (1996) 151-157.