

POLAROGRRAFIE A VOLTAMETRIE NA RTUŽOVÝCH ELEKTRODÁCH

Tradiční elektrodové materiály

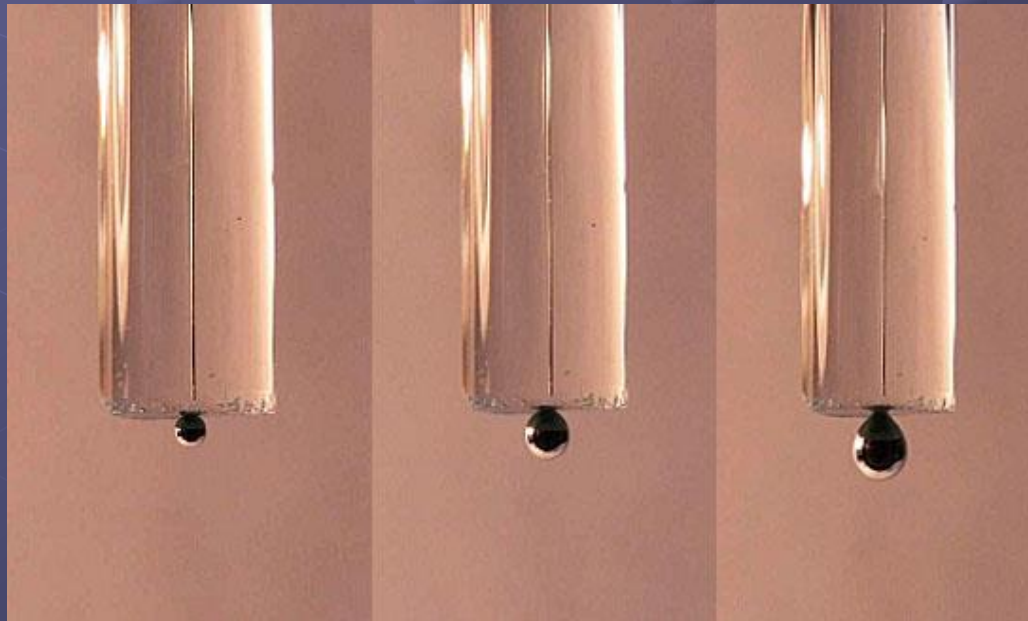
- **rtuť** (kapající, visící)
- **měď** (aminokyseliny)
- **platina**
- **zlato** (arsen, rtuť)
- **stříbro** (chloridy)
- **uhlík** (grafit) (pozitivní oblast potenciálů)

Novější elektrodové materiály

- amalgámové elektrody RED
- bismutové filmové elektrody RED
- diamantové filmové elektrody RED OX
- uhlíkové pastové elektrody na bázi skelného uhlíku OX RED
- uhlíkové filmové elektrody RED OX

Princip polarografie

- Polarografie je elektrolýza se rtuťovou kapkovou elektrodou
- Polarografie (voltametrie) je elektroanalytickou metodou, při níž se sleduje závislost elektrického proudu tekoucího pracovní elektrodou ponořenou v analyzovaném roztoku na jejím potenciálu, který se s časem mění (zpravidla lineárně s časem roste či klesá)



Elektroanalytická chemie

● Pěkně od začátku....

...Jaroslav Heyrovský a polarografie



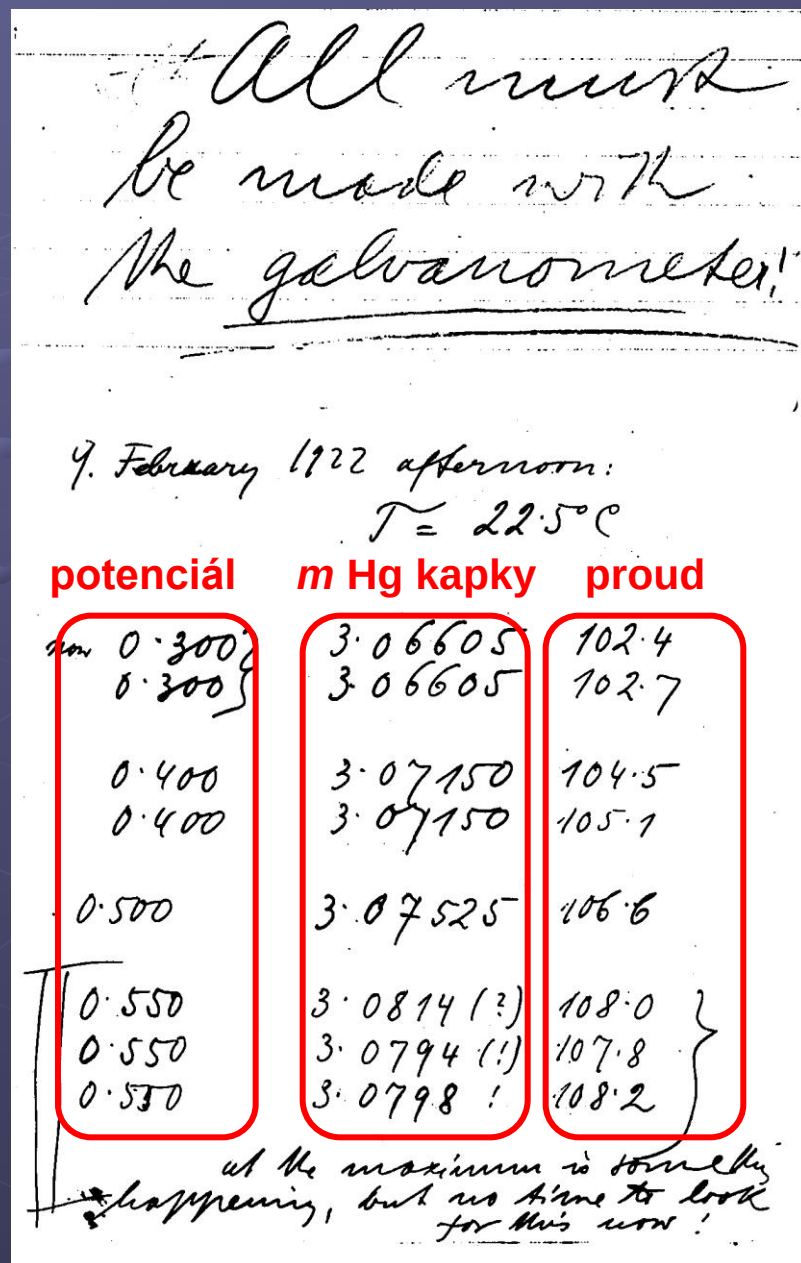
*20. prosince 1890, Praha

†27. března 1967, Praha⁴

Polarografie

● Pěkně od začátku....
...chlorid sodný

1922 – Jaroslav Heyrovský
poprvé publikoval
výsledky měření se
rtuťovou kapkovou
elektrodou
(*Chem. Listy* **1922**, 16,
256).



Polarografie

● Pěkně od začátku....

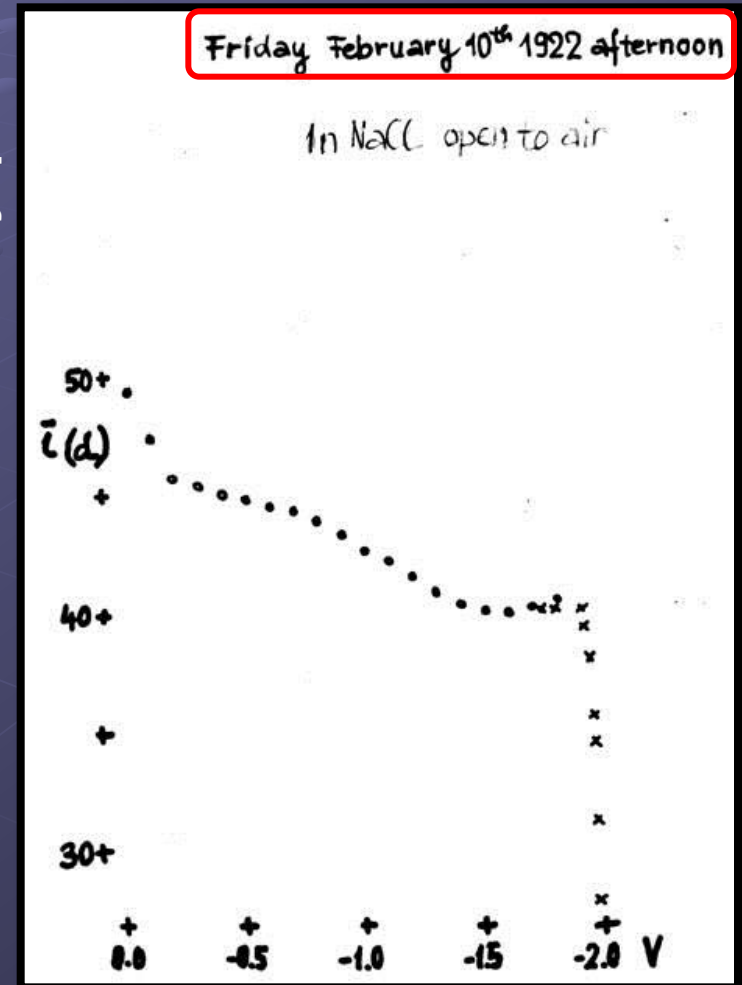
...první polarogram

potenciál proud

Voltage on	Galvano-meter	E+W during dropping	E+W after dropping	Notes
0.500	$\frac{45.4 - 44.5}{44.95}$	51.70	51.85	
0.600	$\frac{44.15 - 45.2}{44.60}$ at 0.600 was moved wire to stage!	51.65	51.80	
0.700	$\frac{43.8 - 44.9}{44.35}$	51.70	51.80	
0.800	$\frac{43.4 - 45.5}{43.95}$	"	"	
0.900	$\frac{42.8 - 43.9}{43.35}$	"	"	
1.000	$\frac{42.2 - 43.3}{42.75}$	52.05 Calomel +	unchanged	
1.100	$\frac{41.7 - 42.6}{42.15}$	52.15	52.00 after 3 min 51.90	Weston alone 51.90

Now let mercury circulated for 25 minutes.

Osa y: proud



Osa x: potenciál

Elektroanalytická chemie

● Pěkně od začátku....

....polarograf

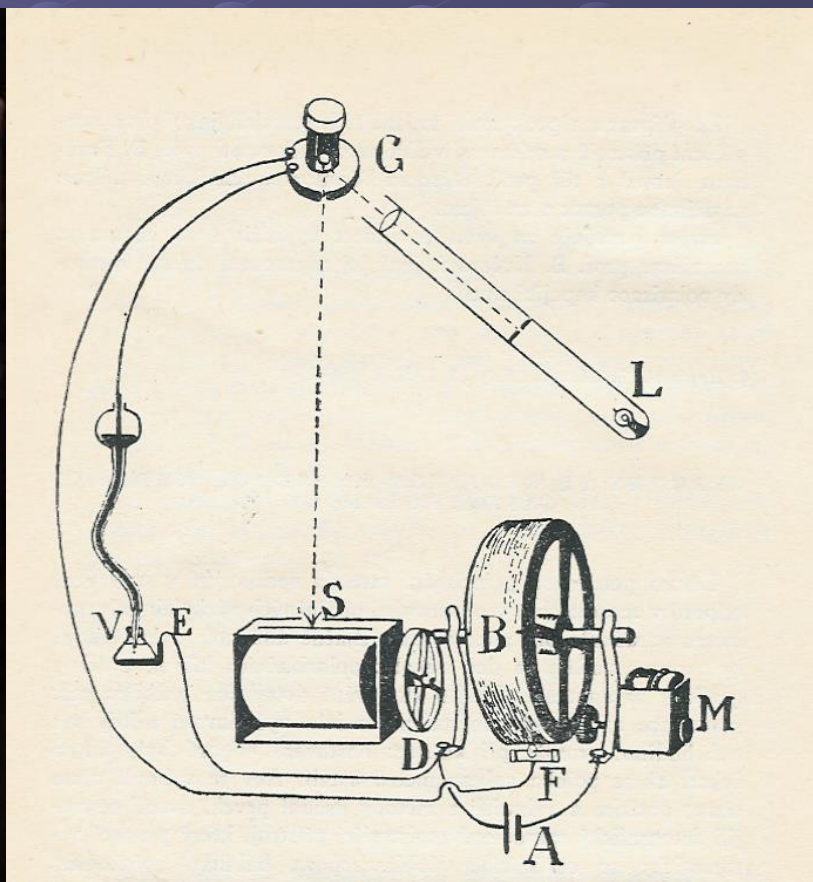
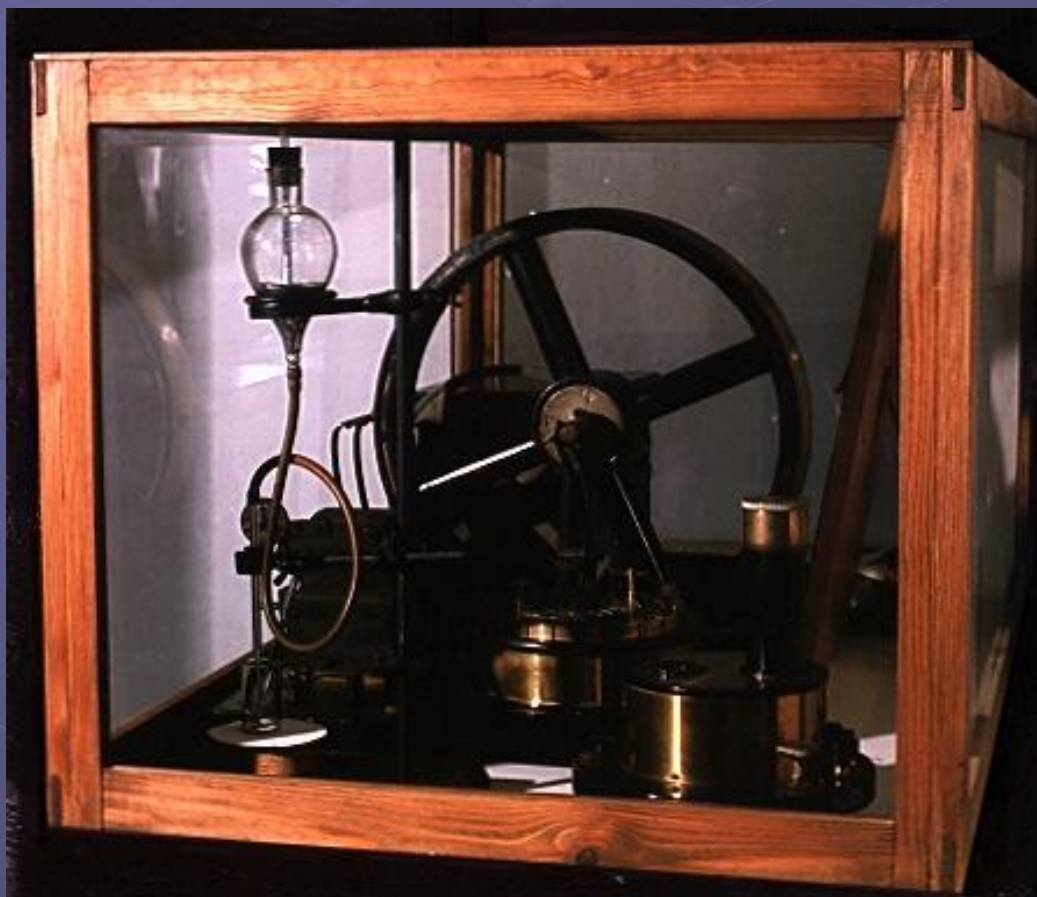
1924 – J. Heyrovský and M. Shikata zkonstruovali první analytický registrační přístroj pro automatickou registraci proudu při měnícím se napětí - polarograf

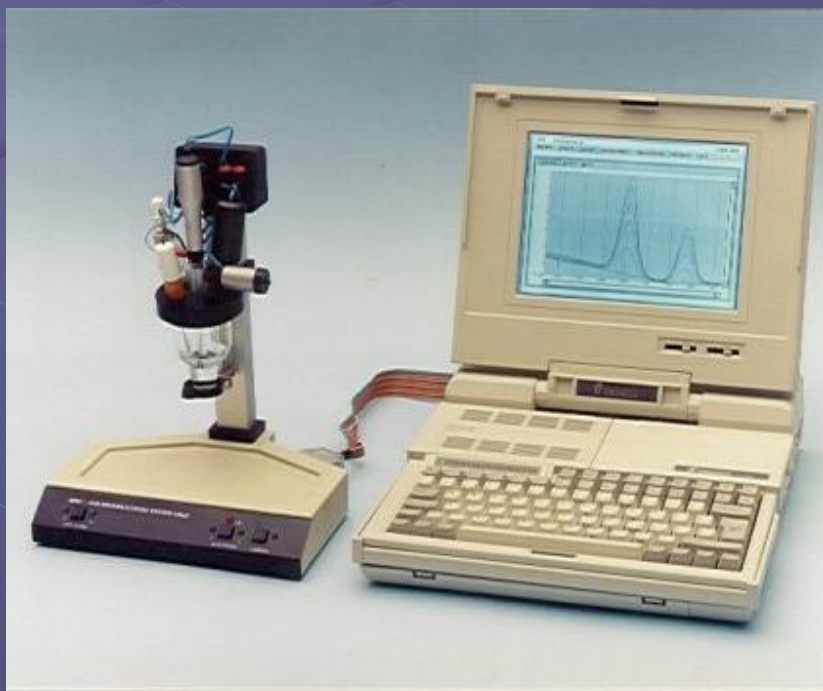
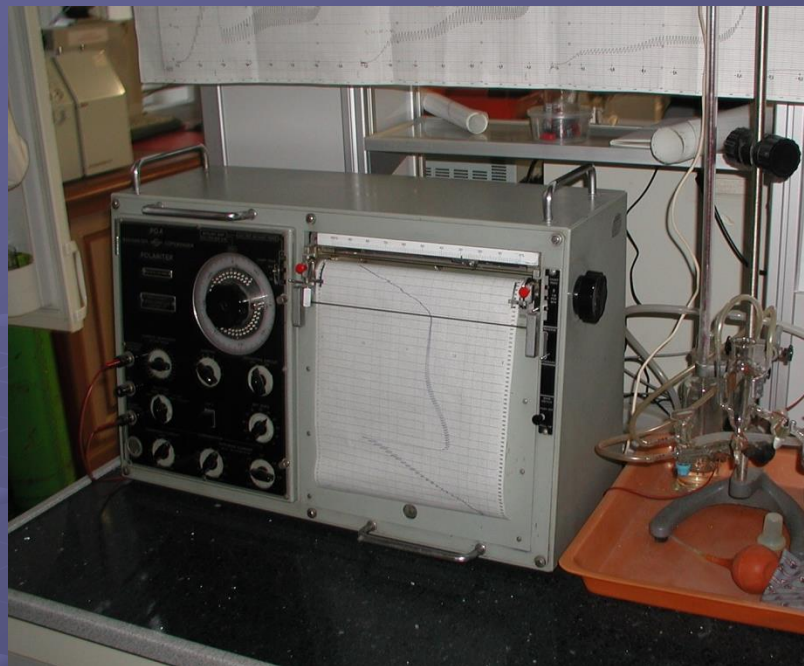
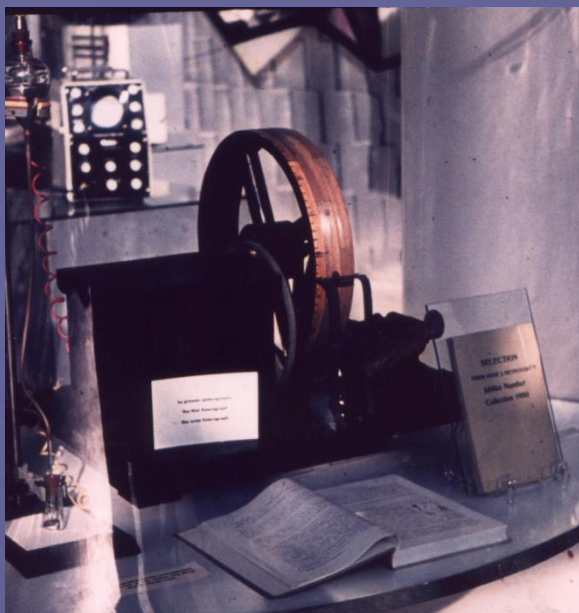


Elektroanalytická chemie

● Pěkně od začátku....

....polarograf





Elektroanalytická chemie

● Pěkně od začátku....

10.12. 1959 – J. Heyrovský dostal Nobelovu cenu za chemii



Elektroanalytická chemie

● Pěkně od začátku....

10.12. 1959 – J. Heyrovský dostal Nobelovu cenu za chemii

Kungliga Svenska Vetenskaps-
akademien har vid sin sammankomst
den 26 oktober 1959 i enlighet med
föreskrifterna i det av

ALFRED NOBEL

den 27 november 1895 upprättade
testamentet beslutat att det pris som
detta år bortgives åt den som gjort
den viktigaste kemiska upptäckt
eller förbättring skall tillerkännas

JAROSLAV HEYROVSKÝ

för hans uppfinning och utveckling
av den polarografiska analys-
metoden

Stockholm den 10 december 1959

Gunnar Carlqvist
Akademiens Preses



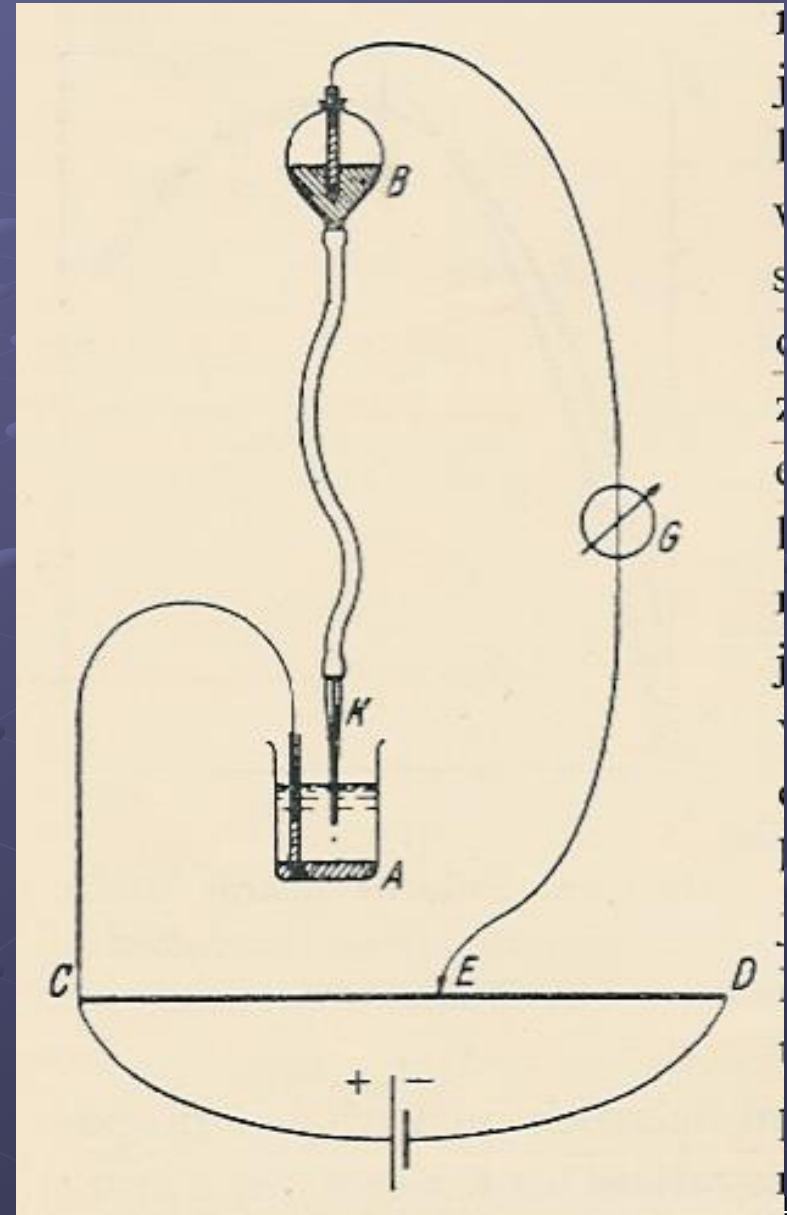
Reinhold Rudberg
Akademiens Sekreterare

- Nobelova cena udělena „za objev a rozvoj analytické polarografické metody“
- Nominován celkem 18x od roku 1934 (14x chemie, 1x fyzika, 3x fyziologie a medicína)

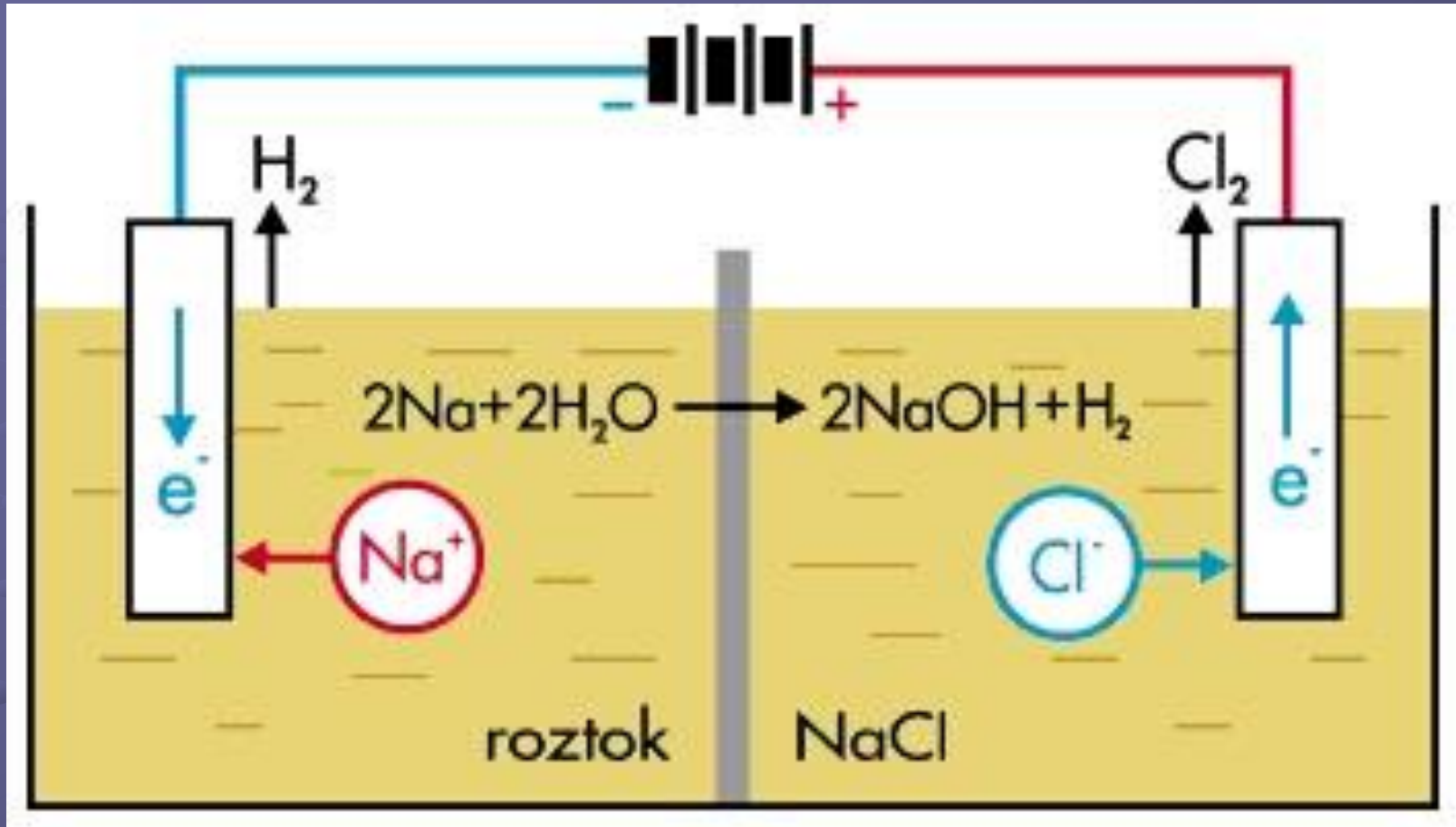
Rtuťová kapková elektroda DME

Parametry kapiláry

- Délka ≈ 10 cm
- Vnitřní průměr $\approx 0,05$ mm
- Doba kapky $\approx 1-5$ sec
- Průtoková rychlost $\approx$ mg/sec



Elektrolýza

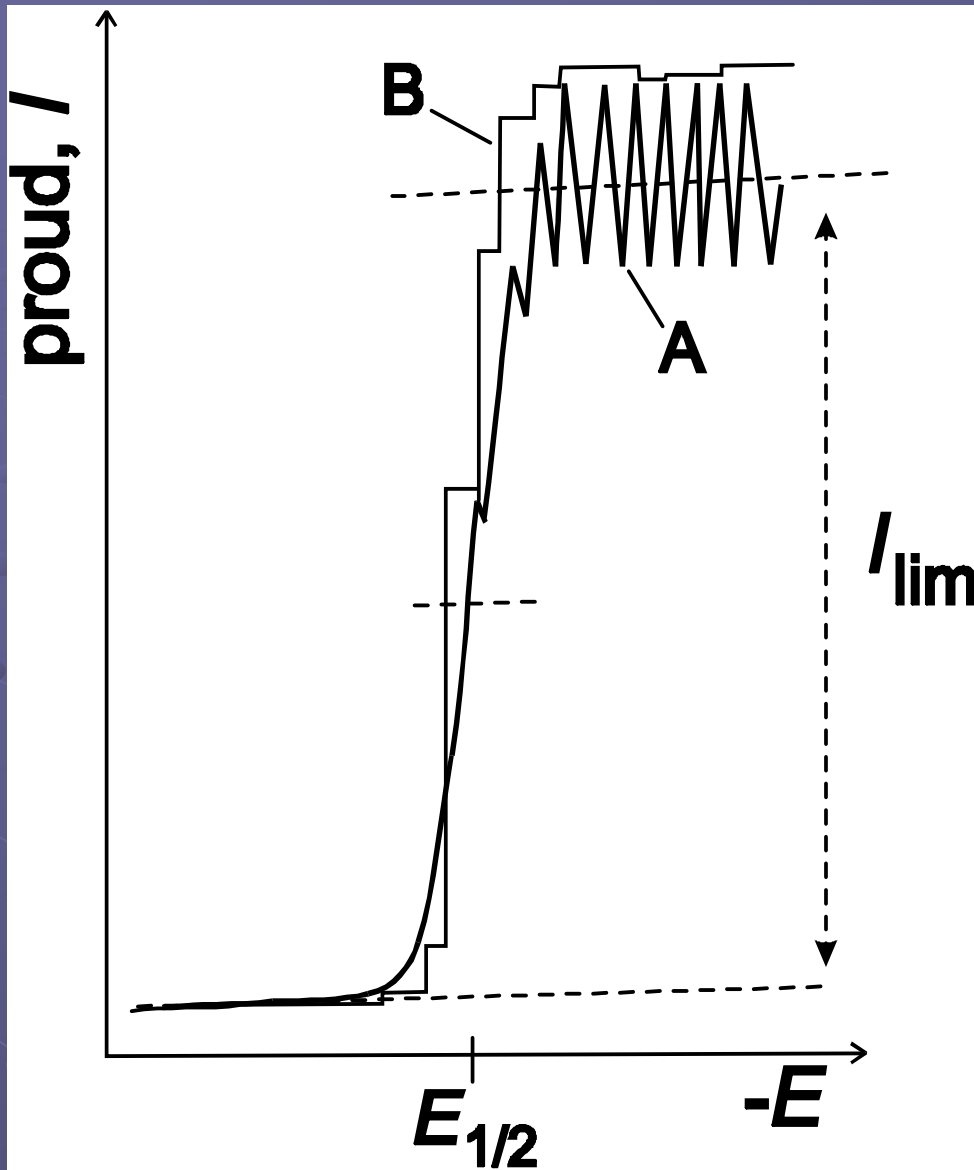


– pól, katoda:
redukce – příjem elektronů

+ pól, anoda:
oxidace – ztráta elektronů

Procházející proud I závisí na vloženém napětí U
 $U = RI$

Polarografie - polarografická vlna



➤ **Polarizační křivka**
(polarogram)
registrovaná v roztoku
v roztoku obsahujícím
jeden analyt (neznámá
látka)

➤ **Identifikace analytu**
 $E_{1/2}$: **půlvlnový potenciál**
(kvalita)

I_{lim} : **limitní difúzní proud**
(kvantita)

Kvalitativní a kvantitativní aspekt polarografie

● Kvantita - limitní difúzní proud

- metoda kalibrační křivky
- metoda standardního přídavku

● Kvalita - půlvlnový potenciál $E_{1/2}$

- potenciál v bodě, kdy $I = I_{\text{lim}}/2$.
- má blízký vztah k standardnímu (formálnímu) redoxnímu potenciálu redoxní reakce, která na elektrodě probíhá
- závisí na složení roztoku
- závisí na materiálu elektrody
- závisí na reverzibilitě systému

Limitní difúzní proud

Při určitém potenciálu je již rychlost reakce tak vysoká, že veškerá látka A, která se dostane k elektrodě je zredukována, takže její koncentrace na povrchu elektrody je nulová, $c(A)^0 = 0$, a proud již s dalším zvyšováním potenciálu nemůže růst. Dosahuje své limitní hodnoty, a protože jeho velikost je řízena difúzí látky A v difúzní vrstvě, nazývá se limitní difúzní proud.

$$I_{\text{lim}} = \frac{nFAD}{\delta} c(A) = Kc(A)$$

K závisí na:

Elektrodě

Potenciálovém programu

Prostředí

Analytu

Limitní difúzní proud I_{lim}

Ilkovičova rovnice

$$I_{\text{lim}} = 0,627 nFD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c$$

kde

n je počet vyměňovaných elektronů

F je Faradayova konstanta

D je difúzní koeficient analytu

m [g.s⁻¹] je průtoková rychlost rtuti

t [s] je doba jedné kapky

c je molární koncentrace analytu, vyjádřena v mol.ml⁻¹

$$I_{\text{lim}} = Kc$$

Odvození Ilkovičovy rovnice

● Ilkovičova rovnice – výsledek řešení bilance látkových toků ke rtuťové kapkové elektrodě:

a) bilance látkového toku; b) bilance změny koncentrace složek nesoucích náboj v čase

a) Látkový tok J_i složky i v roztoku

$$\vec{J}_i = \vec{J}_{i,dif} + \vec{J}_{i,mig} + \vec{J}_{i,kon}$$

$$\vec{J}_i = -D_i \text{grad} c_i - z_i F u_i c_i \text{grad} \phi + c_i \vec{v}$$

Proudová hustota j_i složky i v roztoku

$$\begin{aligned} \vec{J}_i &= \sum_i z_i F (\vec{J}_{i,dif} + \vec{J}_{i,mig} + \vec{J}_{i,kon}) = \sum_i z_i F (-D_i \text{grad} c_i - z_i F u_i c_i \text{grad} \phi + c_i \vec{v}) \\ &= -\sum_i z_i F D_i \text{grad} c_i + \kappa \text{grad} \phi \end{aligned}$$

$$\text{konvekce} \sum_i z_i F c_i \vec{v} = 0$$

$$\kappa = \sum_i z_i^2 F^2 u_i c_i \quad \text{specifická vodivost}$$

Odvození Ilkovičovy rovnice

Proudová hustota j_i složky i v roztoku

$$\vec{j}_i = - \sum_i z_i F D_i \text{grad} c_i + \kappa \text{grad} \phi$$

$$\kappa = \sum_i z_i^2 F^2 u_i c_i \quad \text{specifická vodivost } (\Omega^{-1} \text{m}^{-1})$$

c_i [mol.l⁻¹] je molární koncentrace složky i

D_i [cm²s⁻¹] je difúzní koeficient složky i :

z_i [mol.l⁻¹] je molární koncentrace složky i

F [96 485 C.mol⁻¹] je Faradayova konstanta

u_i [mol.m.s⁻¹.N⁻¹] je pohyblivost složky i

ϕ [V.m⁻¹] intenzita potenciálu elektrického pole

$$D_i = \frac{RT}{6\pi\eta_i N_A}$$

Odvození Ilkovičovy rovnice

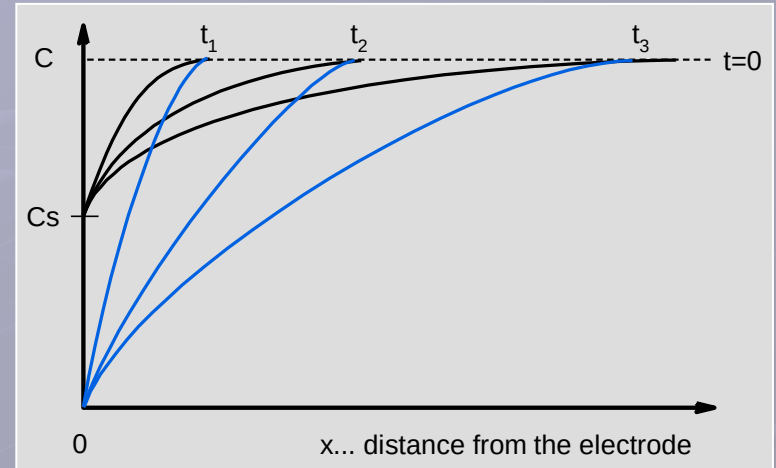
b) bilance změny koncentrace složek nesoucích náboj v čase

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -[J_i(x + \Delta x) - J_i(x)]A$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x}$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -D \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \right)_{x,t=0}$$

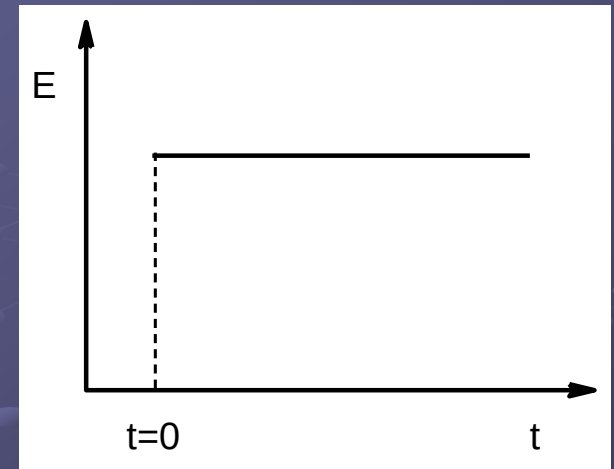
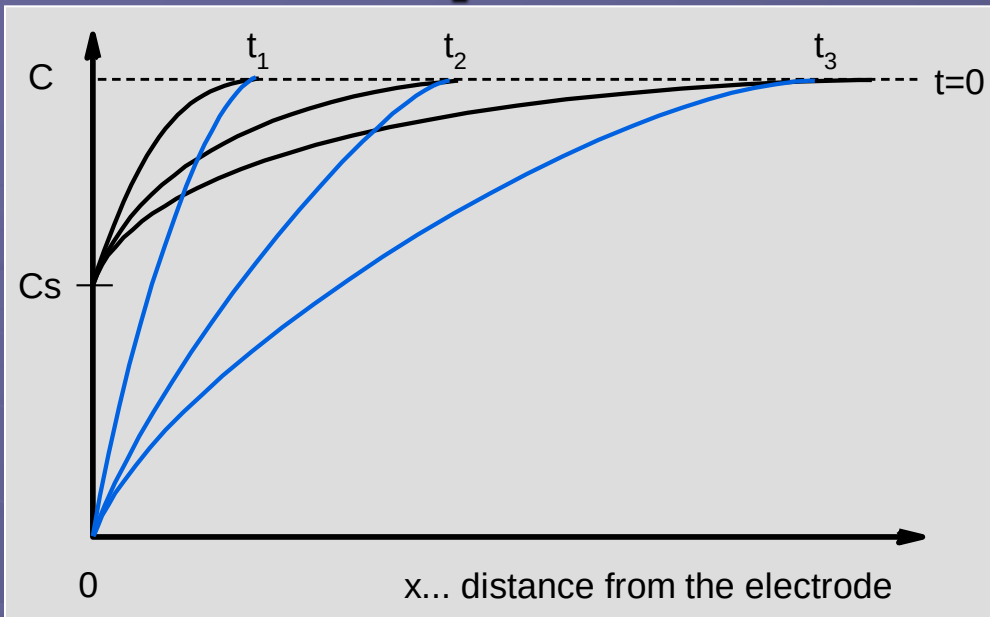
2. Fickův zákon-
difúzní složka



Celková bilance

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -D \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \right)_{x,t=0} - v \text{grad} c + z_i F u_i \text{grad} \phi \text{grad} c_i + \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_{\text{other}}$$

Cottrellova rovnice – časová závislost proudu na elektrodě



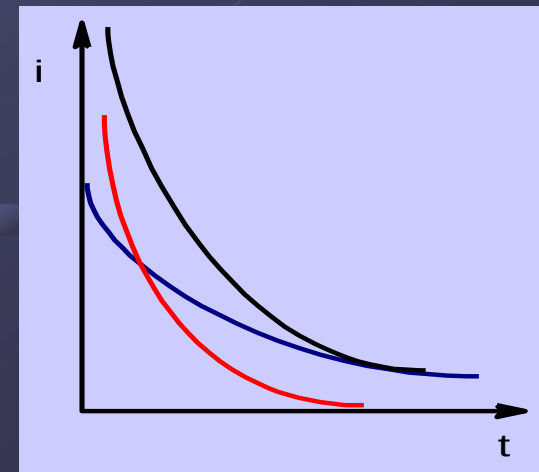
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

2. Fickův zákon-
difúzní složka

Matematické řešení pro počáteční podmínky – změna tloušťky Nernstovy difúzní vrstvy δ s v čase

$$i = zFD \frac{c_0 - c_s}{\sqrt{\pi Dt}}$$

δ



Nernstova difúzní vrstva

● Nernstova difúzní vrstva

Vzdálenost od elektrodového povrchu do místa, kde je konvekcí udržována koncentrace látky A na hodnotě rovné její koncentraci v hloubi roztoku se nazývá Nernstova difúzní vrstva, δ [cm]; v ní je dominantním transportním mechanismem difúze

- závisí na viskozitě prostředí, difúzním koeficientu elektroaktivní složky
- nezávisí na koncentraci elektroaktivní složky
- snižuje se s rostoucí konvekcí

Limitní difúzní proud na rtuťové kapkové elektrodě: Ilkovičova rovnice

2. Fickův zákon

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \right)_{x,t=0} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial c}{\partial t}$$

Pro okamžitý proud

$$I_{\text{lim}} = 0,732 \, nFD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c$$

Pro průměrný proud

$$I_{\text{lim}} = 0,627 \, nFD^{1/2} m^{2/3} t_1^{1/6} c$$

kde m [g.s⁻¹] je průtoková rychlost rtuti

t [s] je čas od počátku růstu kapky

t_1 [s] je doba jedné kapky

Je-li koncentrace c vyjádřena v mol.ml⁻¹, je proud v A.

Koncentrační gradient gradc

- Koncentrační gradient = hnací síla difúze
v jednoduchém modelu ho lze považovat za
považovat za lineární a platí pro něj:

$$\frac{\Delta c(A)}{\Delta x} = \frac{c(A) - c(A)^0}{\delta}$$

- Procházející proud = důsledek redukce látky A,
závisí na koncentračním gradientu a pro jeho
velikost platí rovnice

$$I = nFAD \frac{\Delta c(A)}{\Delta x} = nFAD \frac{c(A) - c(A)^0}{\delta}$$

n je počet vyměňovaných elektronů v příslušné elektrodové reakci, A [cm²] je geometrická plocha elektrody

Typy proudů v polarografii

Název

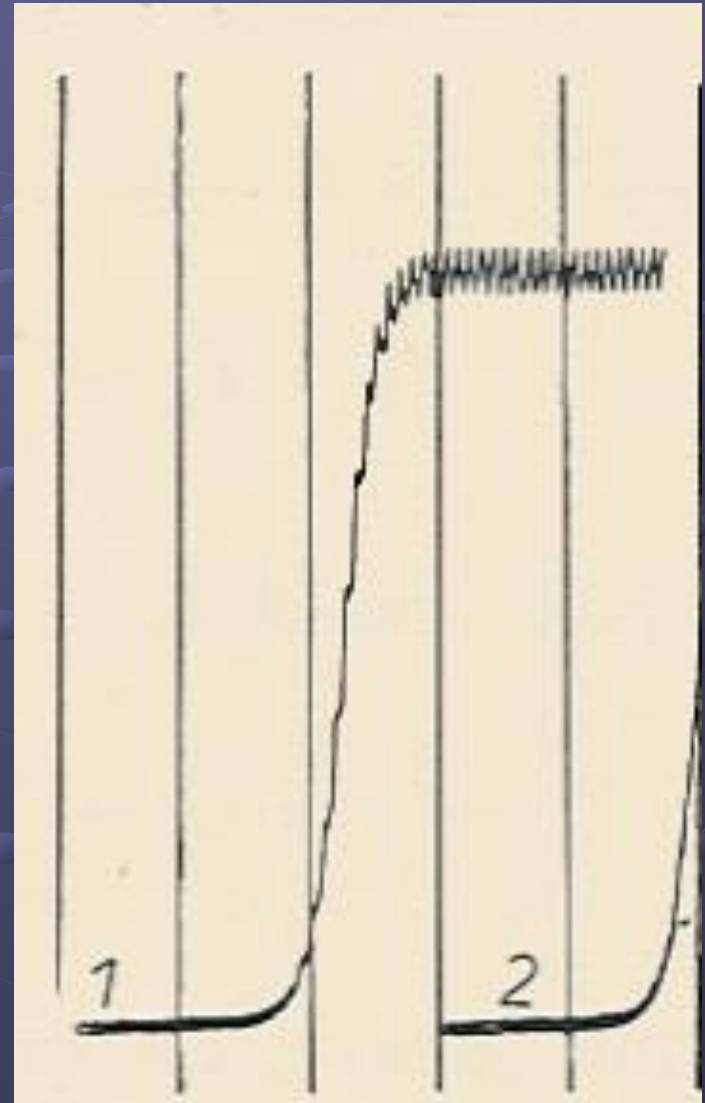
- Limitní proud
- Nabíjecí proud
- Faradayický proud
- Difuzní proud
- Migrační proud
- Konvektivní proud
- Kinetický proud
- Katalytický proud
- Adsorpční proud

Souvislost s:

rychlost určujícím stupněm
nabíjením elektrody
přenosem náboje
transportem
transportem
transportem
mechanismem reakce
mechanismem reakce
adsorpcí na povrchu
elektrody VL, MP, VP

Limitní proud

- Fenomenologický popis
- Prakticky nezávislý na potenciálu
- Může být limitován např.
 - ✓ difuzí
 - ✓ konvekcí
 - ✓ kinetikou



Limitní difuzní proud I_d

- Kontrolován difuzí
- Popsán Ilkovičovou rovnicí
- Závisí na
 - ✓ Koncentraci $I_c = kC$
 - ✓ parametrech elektrody ($m^{2/3}$, $t^{1/6} \Rightarrow h^{1/2}$)
 - ✓ parametrech roztoku (D)
 - ✓ parametrech analytu (n, D)
 - ✓ teplotě (1,63 – 1,74 %/°C)
- Nejčastěji používán v kvantitativní analýze

Nabíjecí (kapacitní) proud I_c

- Odpovídá nabíjení elektrody na požadovaný potenciál
- Může mít katodický i anodický směr
- Matematický popis

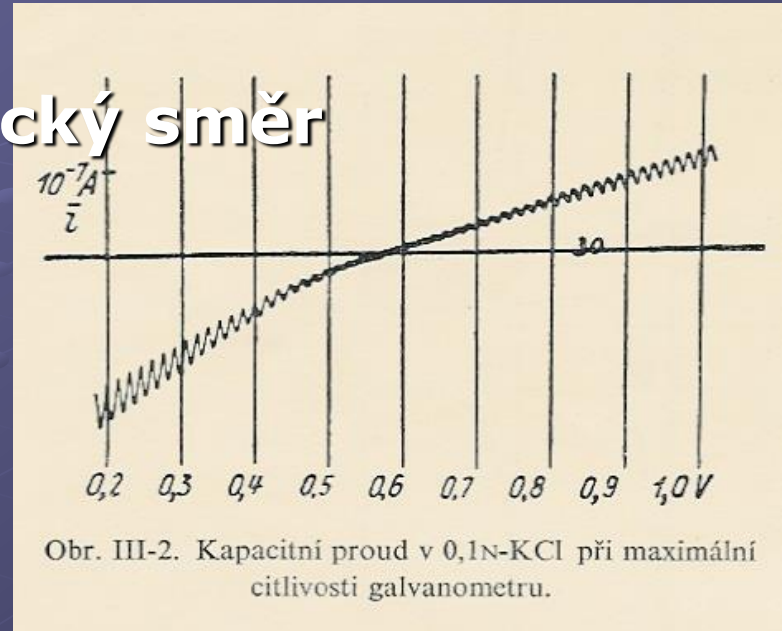
$$i_c = \frac{dQ}{dt} = E^* \frac{dC}{dt},$$

- Diagnostická kritéria

- Závisí na:

- ✓ Složení roztoku
- ✓ Potenciálu
- ✓ Parametrech elektrody
- ✓ $\sim h$ ($m \sim h$; $t \sim 1/h \Rightarrow I_c \sim h^0$)

$$I(c) = \frac{\Delta E}{R} \exp\left(-\frac{t}{RC}\right)$$

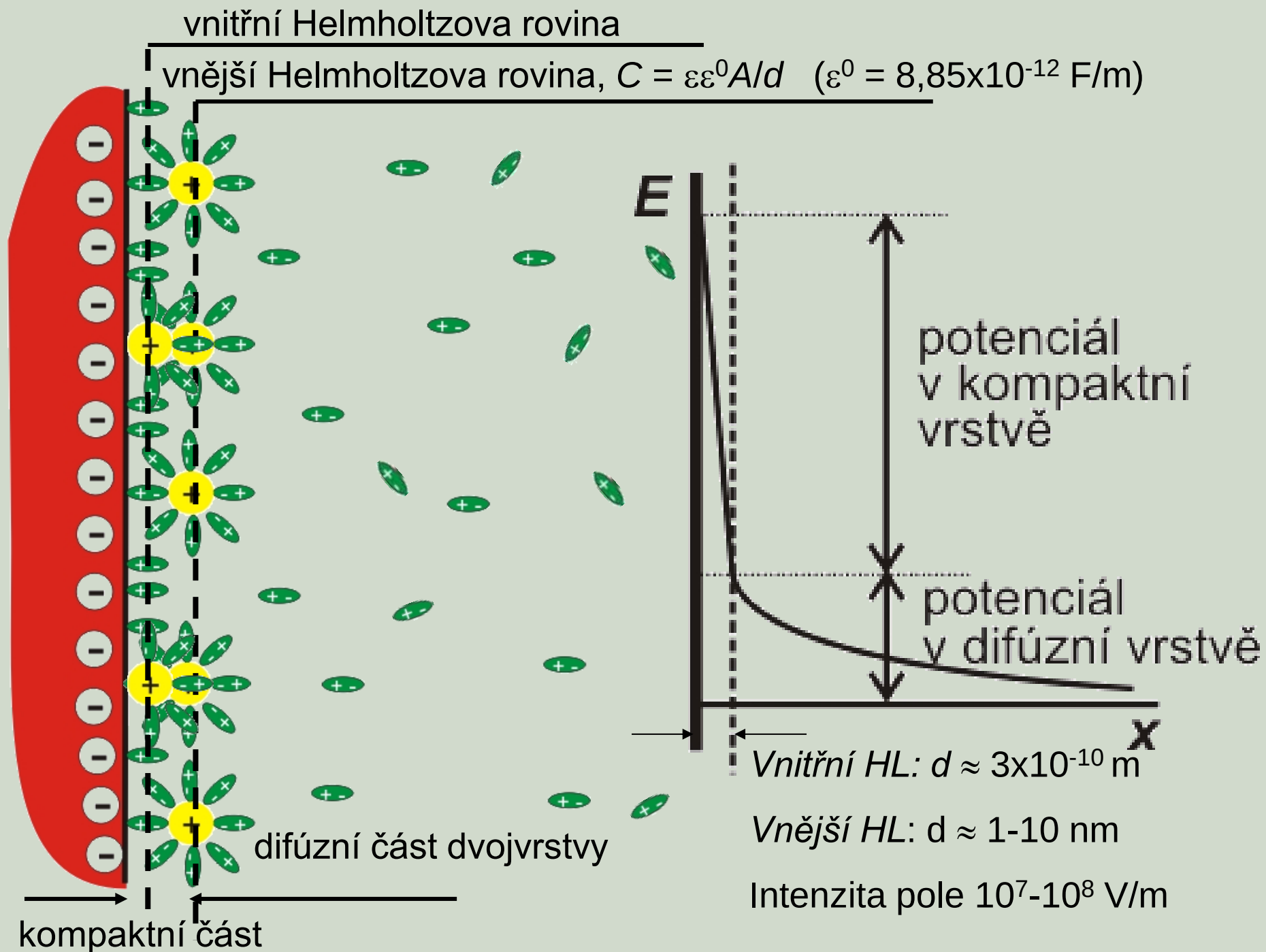


okamžitý

$$i_c = E^* C' \frac{dq}{dt} = \frac{2}{3} \cdot 0,85 E^* C' m^{2/3} t^{-1/3}.$$

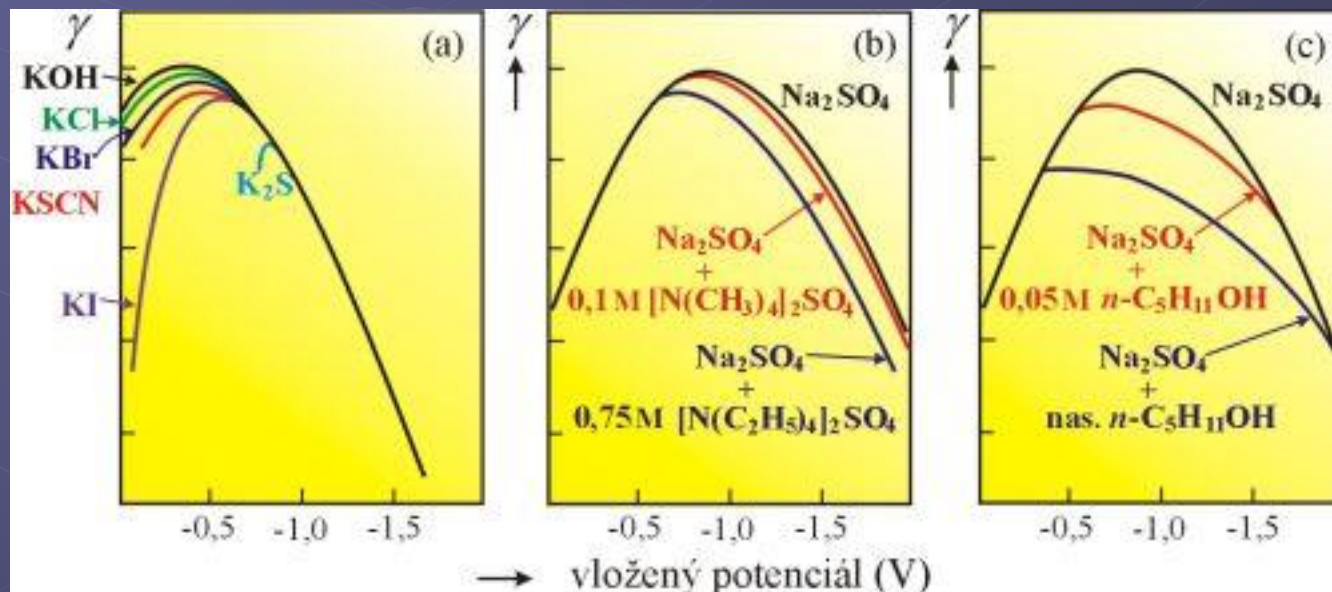
průměrný

$$\bar{i}_c = \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} i_c dt = 0,85 E^* C' m^{2/3} t_1^{-1/3},$$



Elektrokapilární křivka

- Náboj v elektrické dvojvrstvě ovlivňuje povrchové napětí rtuti
- Potenciál elektrokapilární nuly: povrch rtuti není nabit – netboří se dvojvrstva, kapacitní proud je roven nule



Faradayický proud

- Odpovídá přenosu náboje přes fázové rozhraní elektroda-roztok
- Nese informaci o kvalitě a kvantitě analytu
- Závisí na
 - ✓ potenciálu
 - ✓ složení roztoku
 - ✓ parametrech elektrody
 - ✓ materiálu elektrody
- Může být kontrolován různými procesy

Migrační proud

- **Definice migrace**

Pohyb nabitých částic způsobený vloženým elektrickým proudem

- **Způsobí změnu proud danou Ilkovičovou rovnicí**

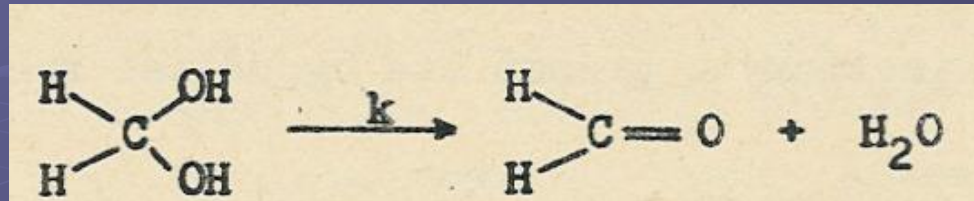
- **Potlačení migračního proudu**

- **přídavek základního elektrolytu**

- **musí být vodivý a elektrochemicky inaktivní ve sledovaném potenciálovém oknu**

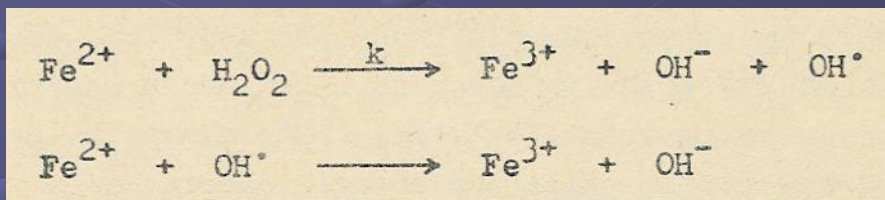
Kinetický proud

- Elektroaktivní látka vzniká chemickou reakcí v okolí elektrody
- ✓ předřazená reakce
- ✓ vřazená reakce
- ✓ následná reakce
- Srovnání s velikostí difuzního proudu je vždy menší
- Závislost na kinetice reakce, ta je ovlivněna:
 - ✓ Teplota?
 - ANO
 - ✓ Koncentraci analytu?
 - závisí na řádu reakce
 - ✓ Parametrech roztoku (např. pH)?
 - ANO
 - ✓ Parametrech elektrody
 - NE $I_k \sim h^0$ - není řízen transportem látky



Katalytický proud

- Elektroaktivní látka je regenerována chemickou reakcí
- Srovnání s proudem daným Ilkovičovou rovnicí
- Zvýšení katodické vlny trojmocného železa



- Závislost na:
 - ✓ h exponent mezi 0 a 1
 - ✓ C sigmoidní kinetika Michaelis-Mentenové
 - ✓ Složení základního elektrolytu

Adsorpční proud

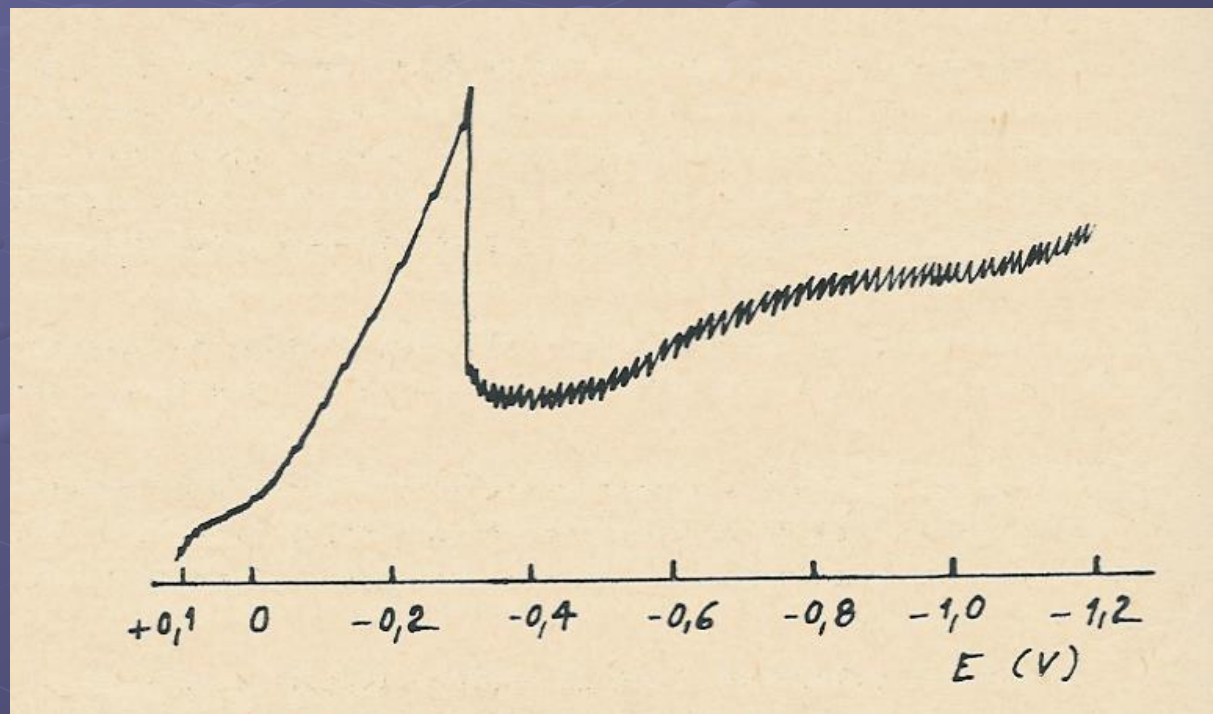
- Při procesu transportu analytu či produktu se uplatňuje adsorpce
- Odpovídá redukci adsorbované látky nebo adsorpci vzniklého produktu
- Je přímo úměrný h
- Při rostoucí koncentraci dosahuje určité limitní hodnoty související s maximálním možným pokrytím povrchu elektrody
- Zpravidla nezávisí na koncentraci základního elektrolytu

Vliv kyslíku

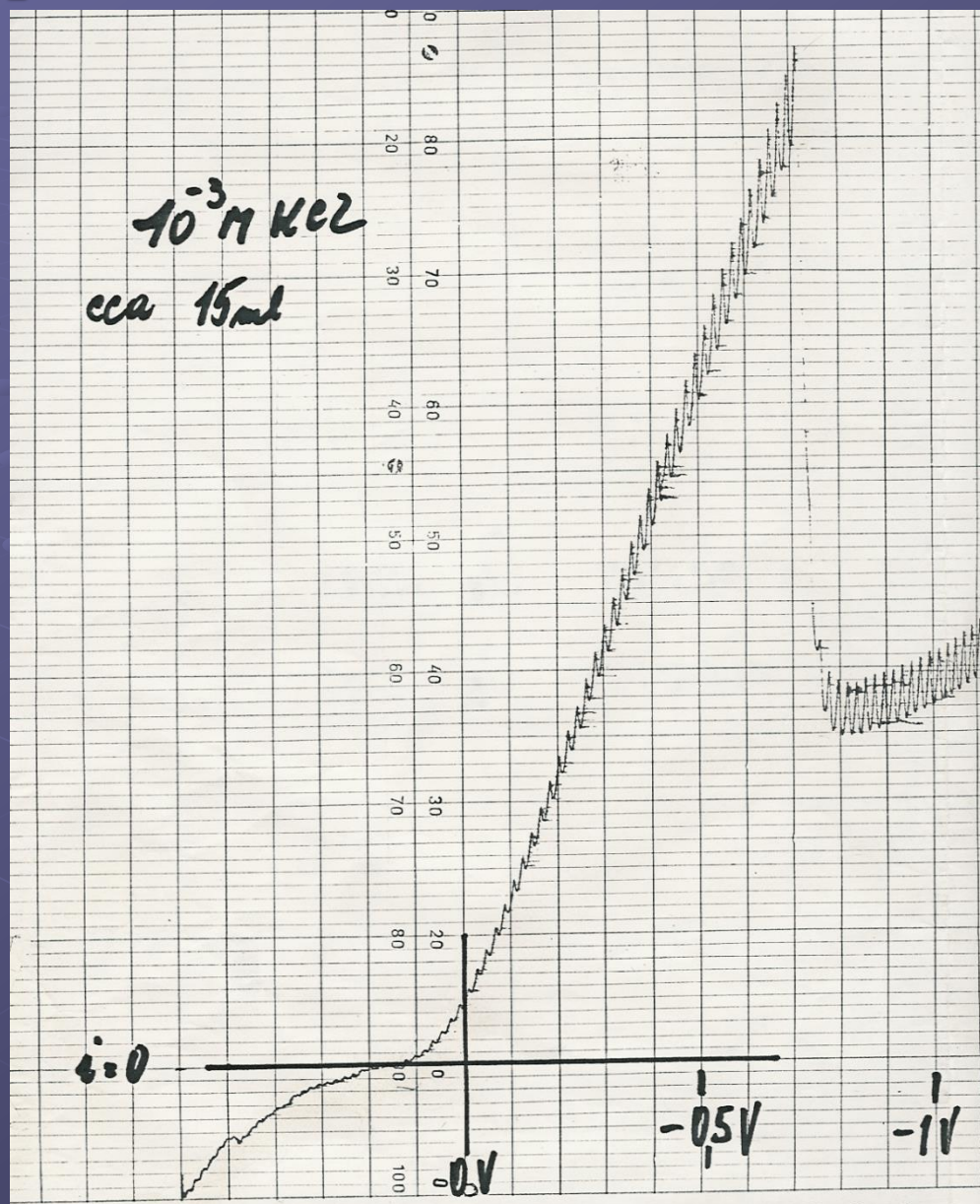
Koncentrace kyslíku v roztoku

8 mg/l

$5 \cdot 10^{-4}$ M



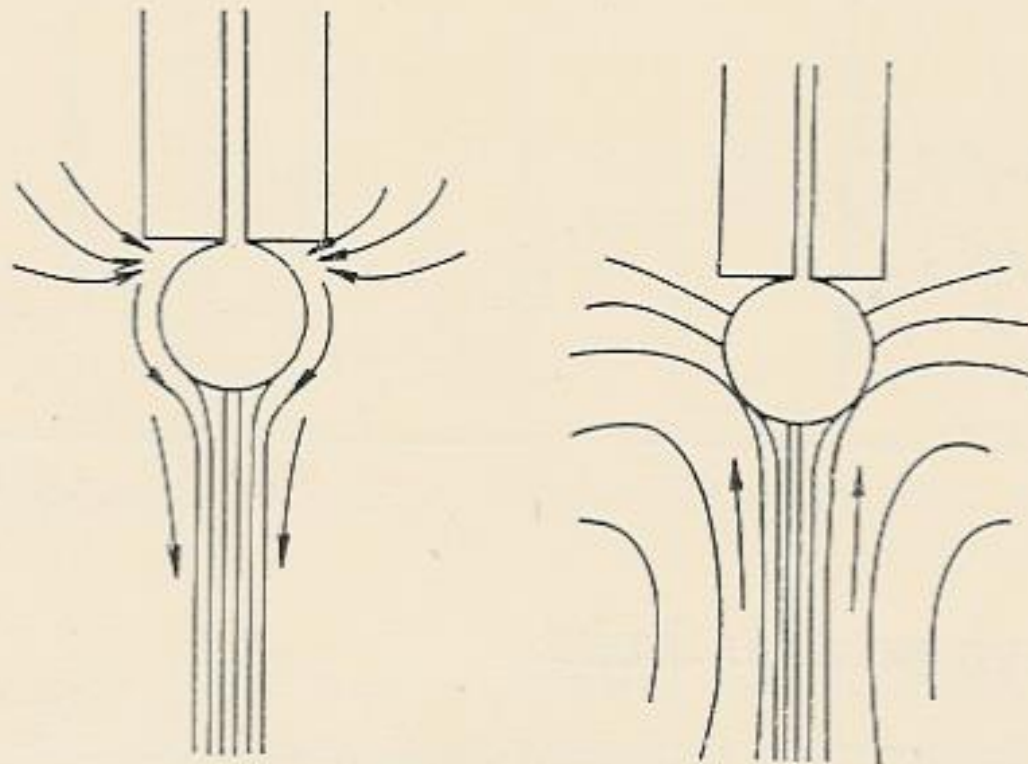
Kyslíkové maximum



Kyslíkové maximum

Rozdíl potenciálů na povrchu kapky rtuti způsobený průchodem proudu vyvolá rozdíl povrchového napětí, čímž vznikne v povrchu rtuti pohyb; povrch se stahuje do místa o vyšším povrchovém napětí a strhne s sebou i roztok. Nejrychleji se pohybuje vrstva roztoku těsně při povrchu elektrody a rychlost pohybu klesá směrem do nitra roztoku. Tato konvekce má za následek vzrůst proudu nad limitní difusní proud

Vířivá maxima



Obr. XVIII-12. Směr proudění roztoku u maxim prvního druhu: vlevo — pozitivní maxima, vpravo — negativní maxima.

Logaritmická analýza polarografické křivky

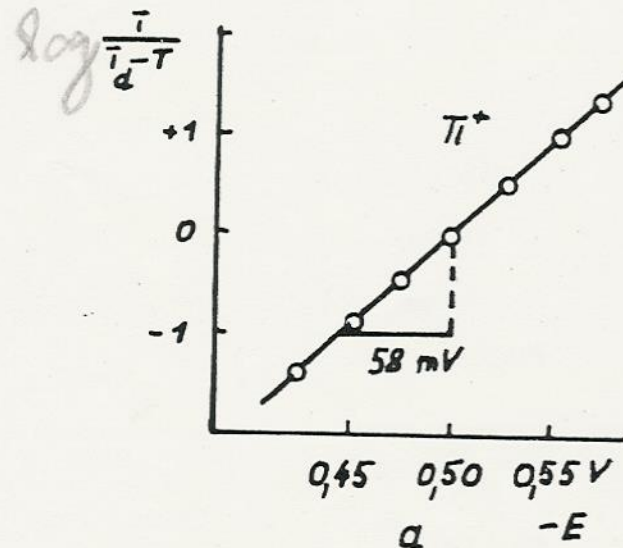
K ověření reversibility elektrodové reakce a případně k určení počtu vyměňovaných elektronů se používá logaritmická analýza polarografické křivky. Rovnice katodické křivky

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_d - I} \quad (3.25)$$

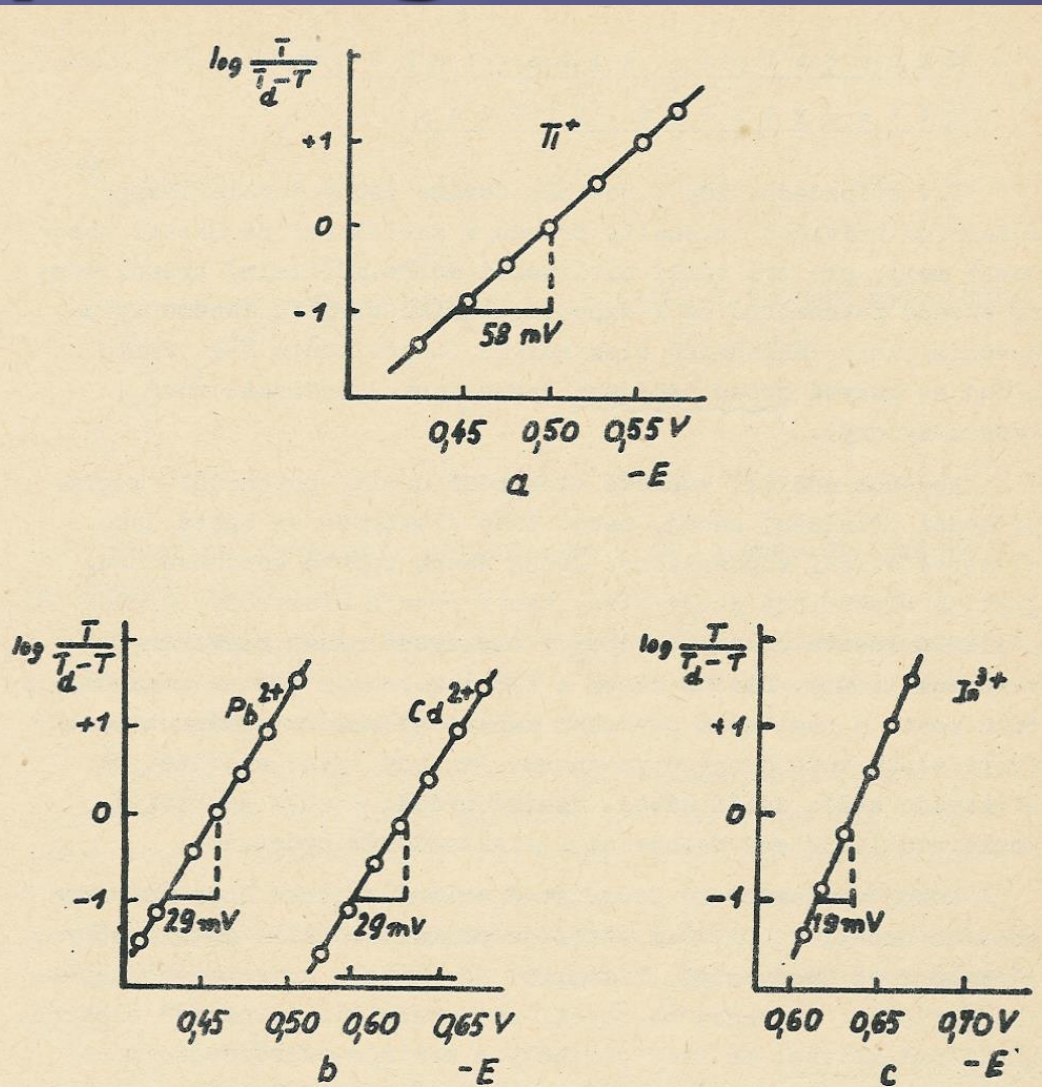
po převedení přirozeného logaritmu na dekadický a numerickém vyčíslení přejde na rovnici přímky ve tvaru

$$\frac{n}{0,059} (E_{1/2} - E) = \log \frac{I}{I_d - I} \quad (3.26)$$

Tato přímka má tedy směrnici 0,059, 0,029 a 0,019 V pro n rovno 1, 2 a 3; hodnota půlvlnového potenciálu odpovídá hodnotě $E_{1/2}$; $[I/(I_d - I)]$ (viz obr. 3.8).

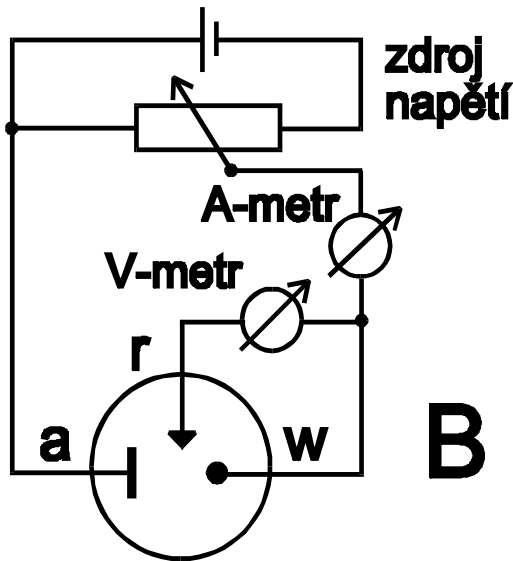
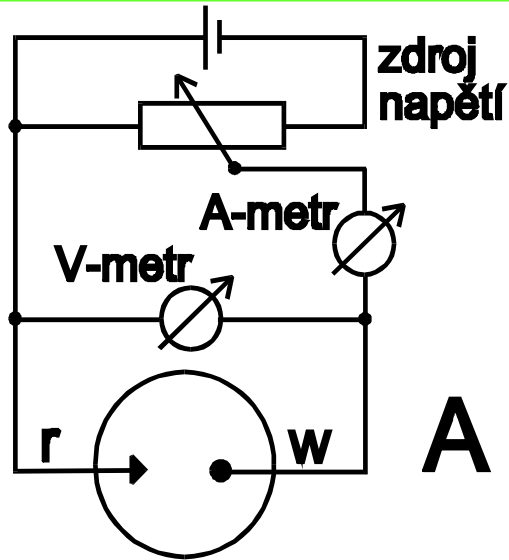


Logaritmická analýza polarografické křivky



Obr. III. 7. Logaritmická analýza polarografických křivek.

Blokové schéma polarografu



(A) **dvouelektrodové**
uspořádání

(B) **tříelektrodové** uspořádání
realizace voltametrické
nádobky pro měření

a – pomocná elektroda,
r – referentní elektroda,
w – pracovní elektroda

Aplikace polarografie

Anorganické látky

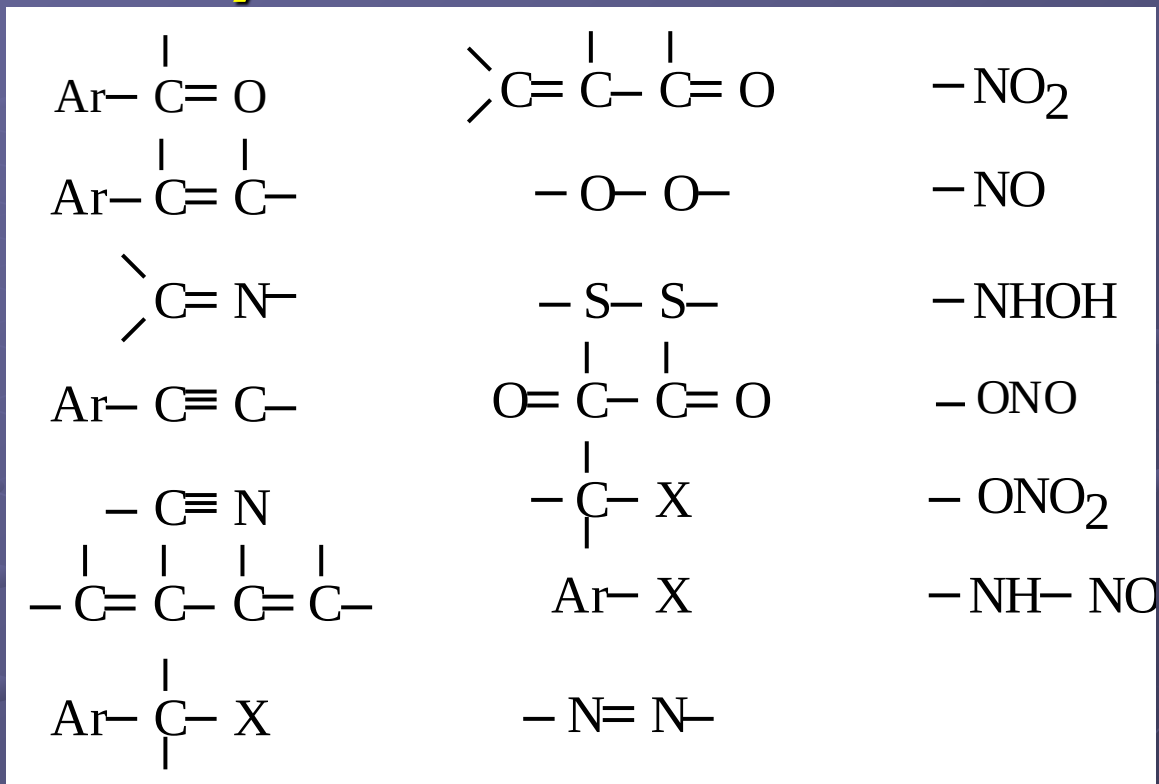
- **Kovy (kationty):** Cd, Cu, Zn, Pb, Sn, Tl, Mo, Cr, Ni, Ag, V, Hg, ...speciace (různá mocenství)
- **Anionty:** Chloridy, bromidy, jodidy, jodičnany, sírany, fosforečnany, dusičnany, dusitany

Organické látky

- **Aminokyseliny** (cystein, cystin,...)
- **Nukleové kyseliny** (adenin, guanin, thymín, cytosin, uracil)
- **DNA**
- **Výbušniny** - nitrolátky (TNT, nitrobenzen)
- **Heterocykly** (alkaloidy, vitaminy, hormony, steroidy, sacharidy)
- **Karcinogeny, toxické látky, léky, pesticidy ...**

Aplikace polarografie

Elektrochemicky redukovatelné funkční skupiny



Heterocyklické sloučeniny obsahující O, S či N, alkaloidy, vitaminy, hormony, steroidy, sacharidy

Elektrochemicky oxidovatelné funkční skupiny



Oblasti aplikací

- Hygienické stanice
- Školství (SŠ, VŠ)
- Zdravotnictví (toxikologické laboratoře, nemocnice)
- Vědecká a výzkumná pracoviště (Akademie věd, VŠ)
- Čistírny odpadních vod
- Spalovny
- Průmyslové závody (chemičky, automobilky, výrobci elektroniky, elektrárny)
- Policie, celní správa, civilní ochrana, hasiči

12. září 2006 11:33,

Na gymnáziu V. Hlavatého v Lounech byla dopoledne přerušena výuka.

Zásahová jednotka likvidovala v několika učebnách a v šatnách kuličky rtuti. Podle hasičů jí bylo půl decilitru. Jedovatou látku přinesl do školy jeden ze studentů tercie.

Studenti gymnázia byli evakuováni na školní hřiště. Krátce po 11. hodině ředitel znovu zahájil výuku.

"Kromě tříd, ve kterých byla rtuť přímo nalezena, už se všude učí. V těchto místnostech ještě preventivně větráme," řekl iDNES.cz ředitel školy Milan Rieger. "Všichni studenti jsou v pořádku," dodal.

"Jeden student přinesl rtuť do školy. Chtěl se asi pochlubit spolužákům ve třídě. Došlo k úniku malého množství této látky v několika učebnách," řekl ředitel.

Chlapec nosil jedovatou látku v batohu, vzal ji prý doma rodičům. "Už jsme zjistili, o koho jde. Mluvil jsem s rodiči tohoto studenta, vzhledem k tomu, že je nezletilý, vyvodíme z toho nějaké konkrétní kázeňské řešení podle našeho školního řádu," tvrdí ředitel. S podobnou záležitostí se prý za svou kariéru setkává poprvé.

Rtuť byla i v šatnách.

"Do školy v Poděbradské ulici v Lounech byla přivolána naše zásahová jednotka. Hasiči vysávali speciálním vysavačem kousky rtuti ve dvou třídách, v šatnách a ve skříňkách," potvrdil iDNES.cz mluvčí ústeckých hasičů Lukáš Marvan. Případ nyní vyšetřuje policie.

"Mohu potvrdit, že záležitost nyní vyšetřují kriminalisté z Loun. Látka bude také podrobena expertíze," sdělila iDNES.cz mluvčí policie Jaromíra Střelcová.

Rtut' ve vestibulu uzavřela stanici metra

Zásah ve stanici metra I.P. Pavlova kvůli rtuťi (Autor:) 1. května 2006 10:41,
Podezřelá chemikálie uzavřela metro na I.P. Pavlova. Vlaky stanicí dvě hodiny jen projížděly. Hasiči zjistili, že šlo o rtuť'.

Policie dostala hlášení o neznámé chemické látce sedm minut před půl desátou.

Látka byla na schodech do metra a ve vestibulu stanice.

"Místo jsme zajistili a po domluvě s dopravním podnikem začaly soupravy stanicí jen projíždět," řekl iDNES policejní mluvčí Ladislav Bernášek.

Kromě policistů dorazili na místo i hasiči - pražská protichemická jednotka a také zásahový oddíl pražského dopravního podniku.

"Zjistili, že podezřelou látkou je rtuť'," sdělil iDNES mluvčí hasičů Vít Pernica.

Hasiči rtuť' pokrývající plochu zhruba třiceti metrech čtverečných vysáli speciální vývěvou na chemické látky a poté prostor metra dočišťovali.

Policie vyšetřuje, odkud se rtuť' vzala a kdo a z jakého důvodu ji do metra dal.



Metoda kalibrační křivky; LOD

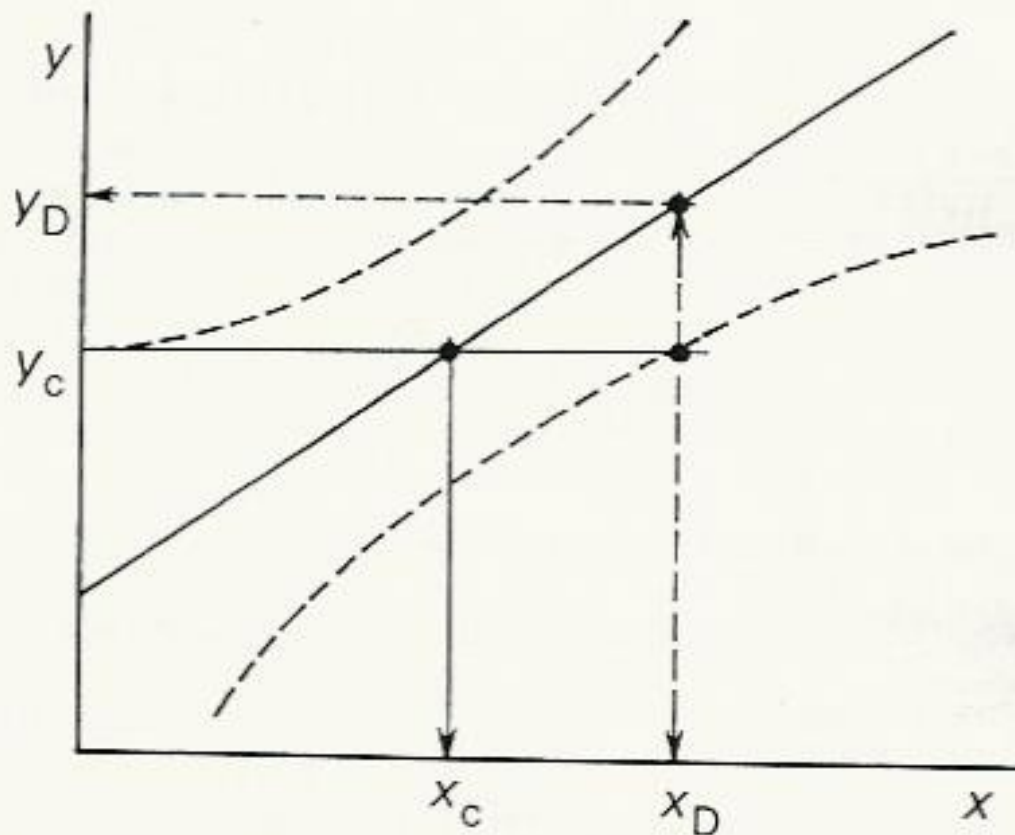


Fig. 6.69—Definition of the critical level y_c , the detection limit y_D and their corresponding concentrations x_c and x_D .

Metoda standardních přídavek

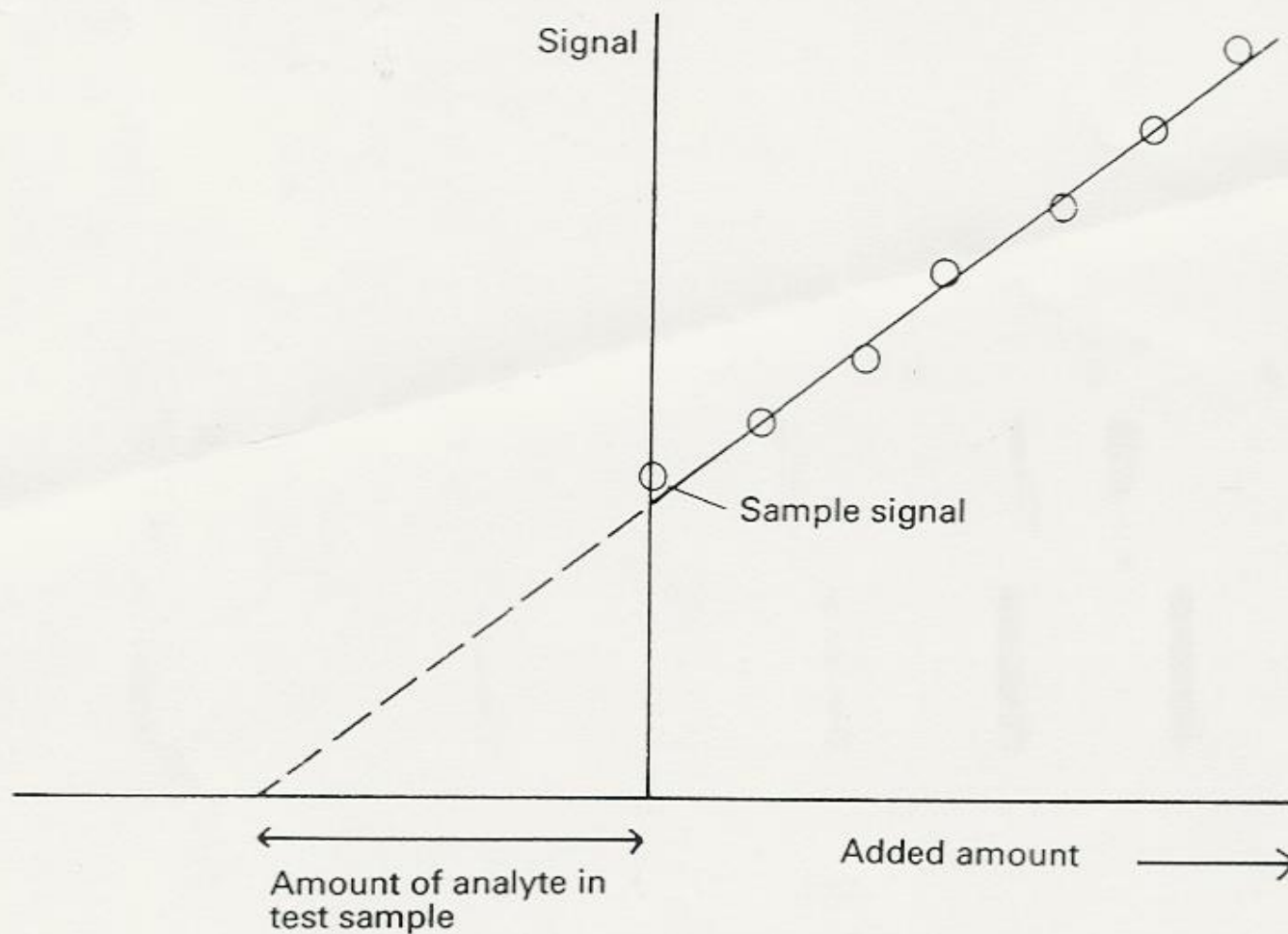
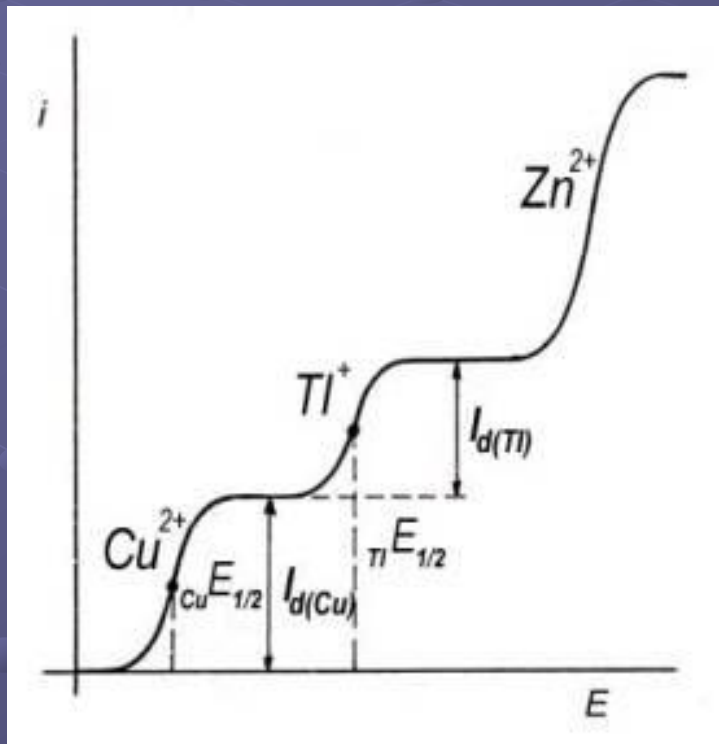
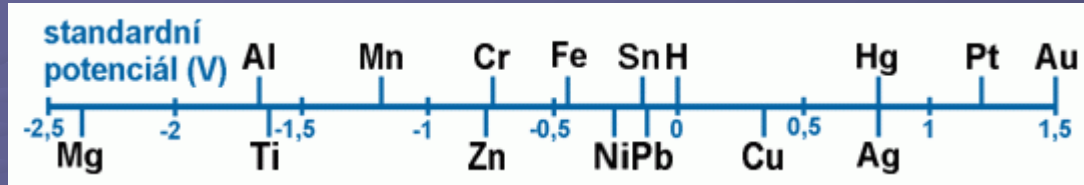


Fig. 5.9. The method of standard additions.

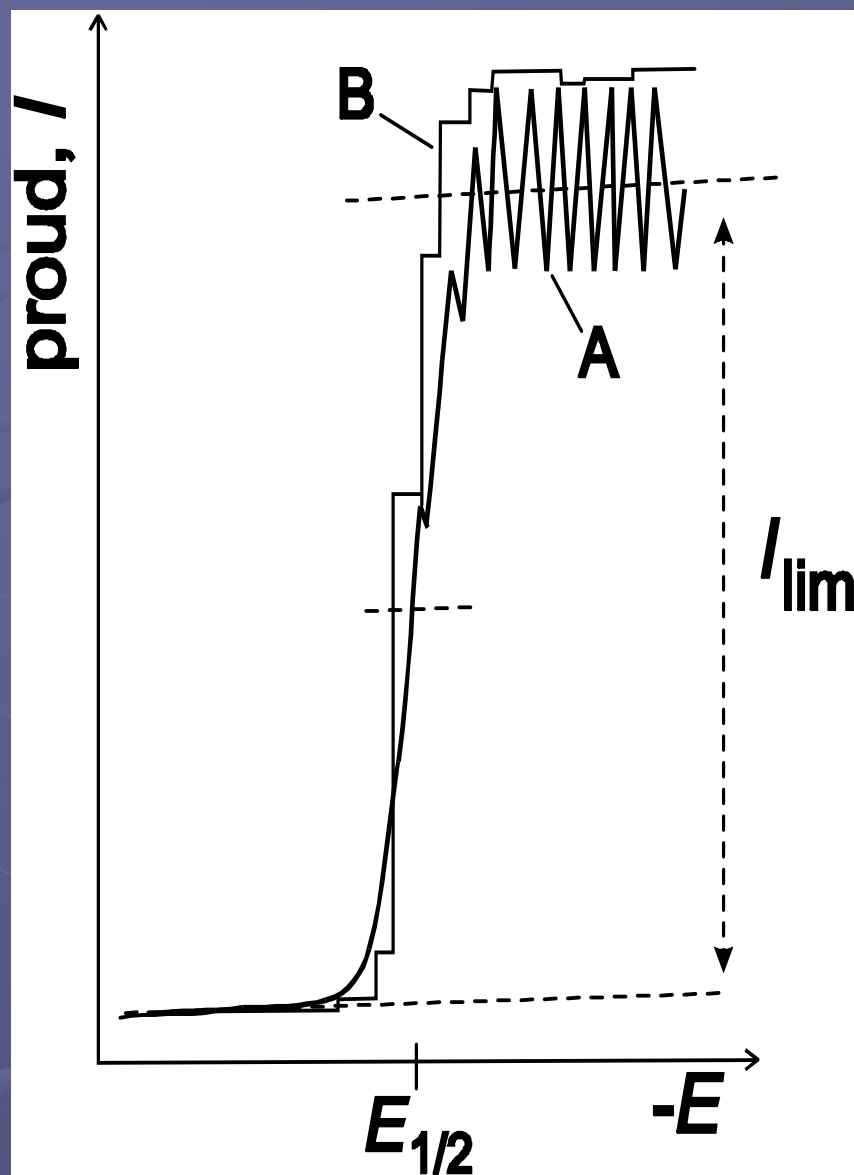
Půlvolnový potenciál $E_{1/2}$

Beketovova řada kovů



- potenciál v bodě, kdy $I_{\text{lim}} = I/2$.
- má blízký vztah k standardnímu redoxnímu potenciálu redoxní reakce, která na elektrodě probíhá

Moderní polarografie - polarografická vlna



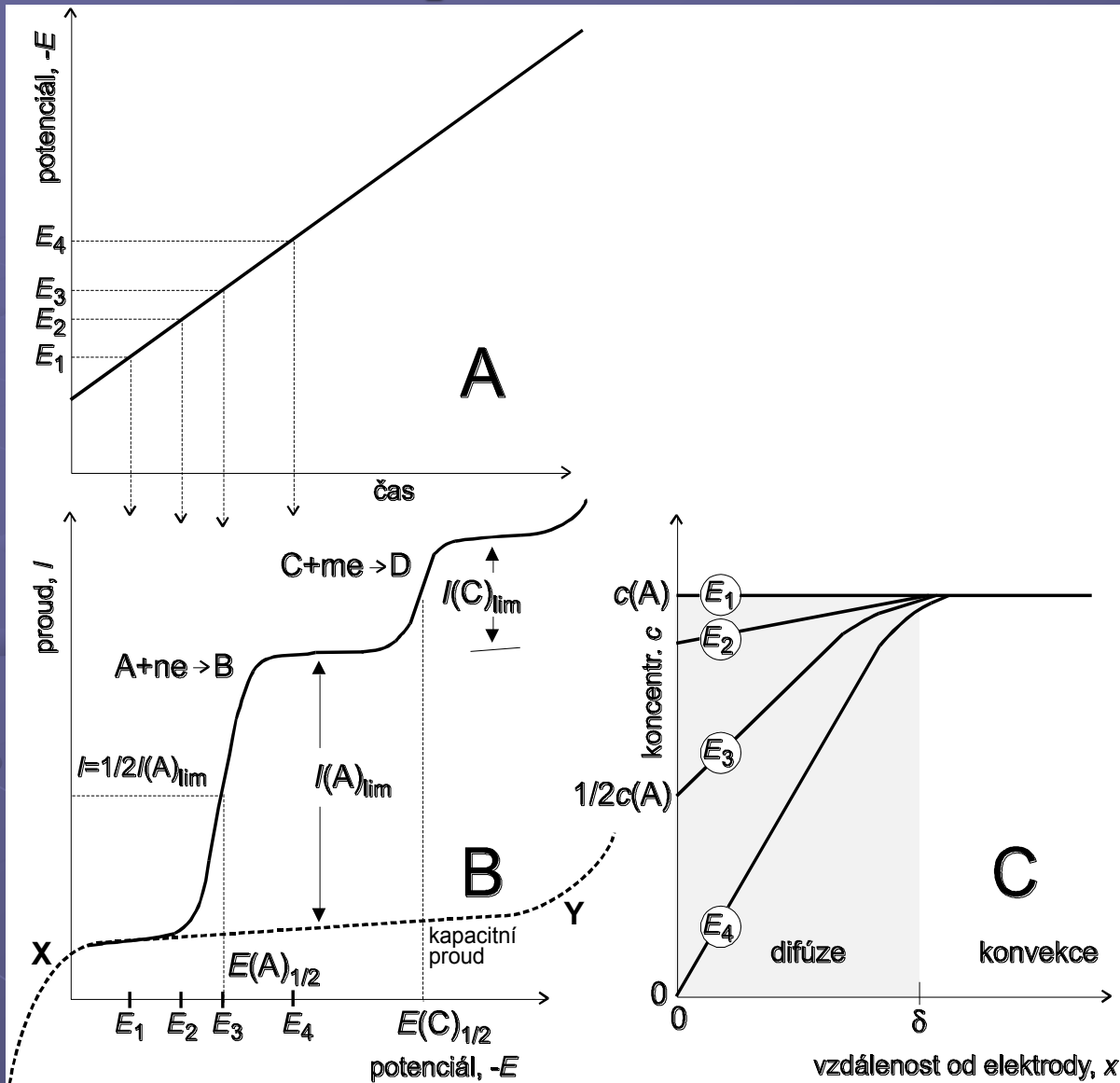
A. Polarografická vlna normální DC polarografie

A. táž vlna registrovaná metodou tast polarografie s rtuťovou kapkovou elektrodou s řízenou dobou života

Názorné vysvětlení polarografické křivky

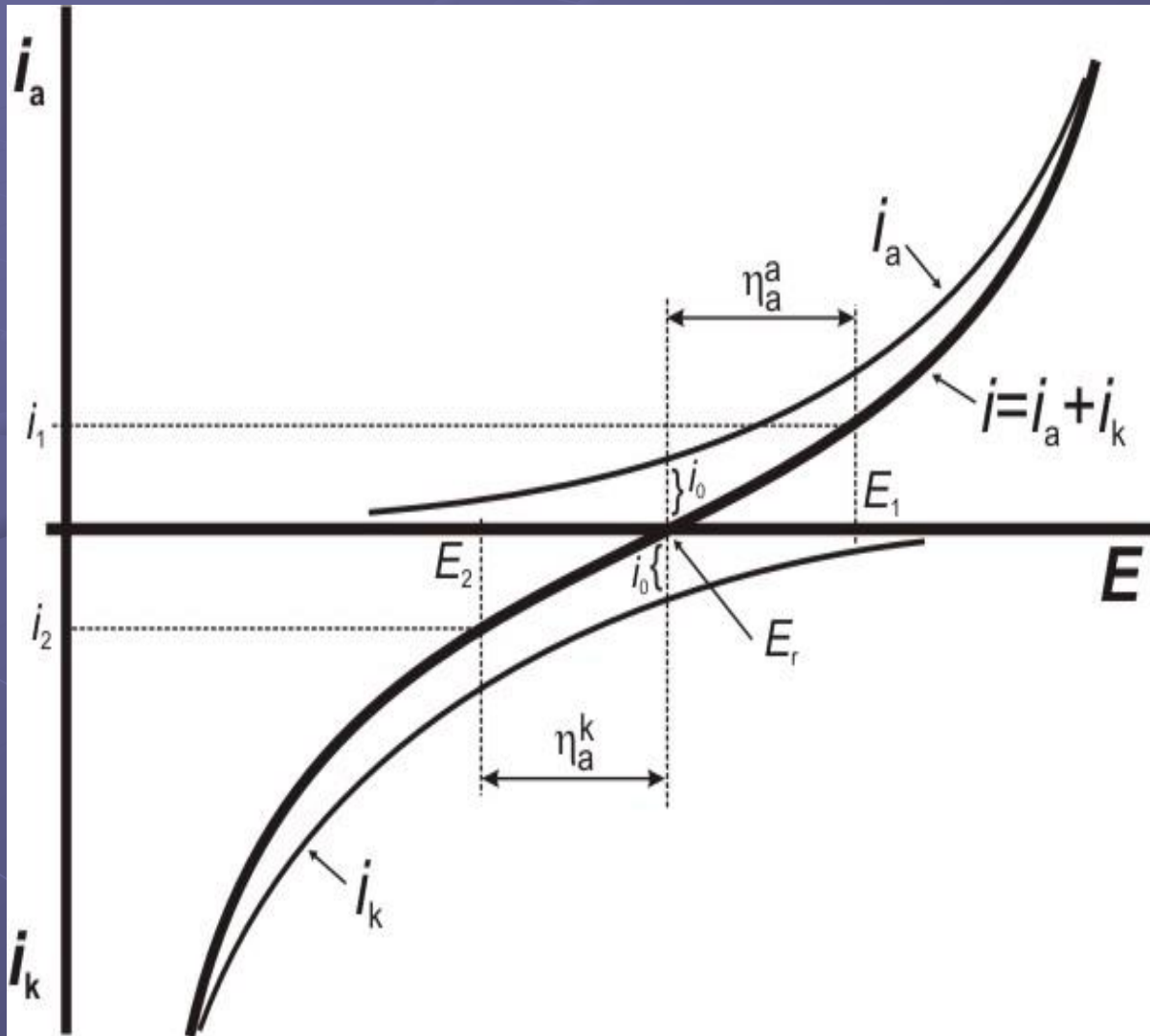
- Tvar
- Oscilace

Princip voltametrické analýzy



- časový průběh potenciálu vkládaného na pracovní elektrodu
- polarizační křivka registrovaná v roztoku neobsahujícím analyt (čárkovaná křivka) a v roztoku obsahujícím dva analyty, A a C (plná křivka)
- průběh koncentrace analytu A v blízkosti elektrodového povrchu při čtyřech různých potenciálech (pro látku C je průběh koncentrace obdobný).

Polarizační křivka



Polarizační křivka pro $\alpha = 0,5$

i_a, i_k – dílčí proudové hustoty;

i – celková (měřená) proudová hustota;

E_r – rovnovážný potenciál ($E_r = \text{pro } c(\text{Ox}) = c(\text{Red})$);

i_0 – výměnná proudová hustota;

η_a^a – anodické aktivační přepětí pro proudovou hustotu i_1 ;

η_a^k – katodické aktivační přepětí pro proudovou hustotu i_2

Reakce přenosu náboje

V nejjednodušším případě



Je-li reakce prvního řádu, pak např. pro redukční děj

(2)

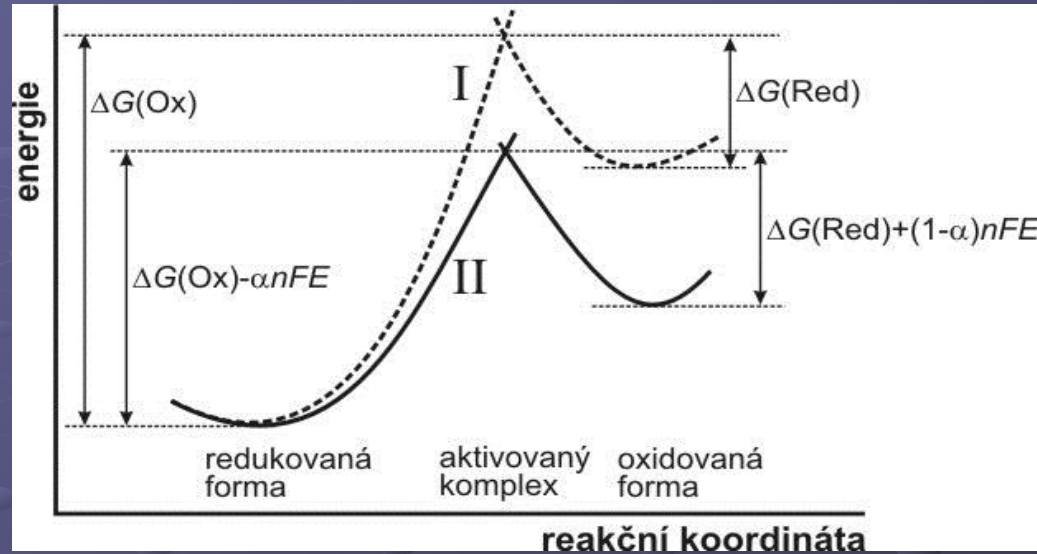
$$-\frac{dn_{\text{Ox}}}{dt} = \frac{dn_{\text{Red}}}{dt} = k_{\text{k}} c_{\text{Ox}} - k_{\text{a}} c_{\text{Red}}$$

- Určení rychlosti elektrodové reakce – měření proudu
- Určení závislosti rychlostních konstant na podmínkách měření
- Určení závislosti koncentrace reaktantu u povrchu elektrody na koncentraci v hloubi roztoku

Butler-Volmerova teorie

$$k_k = k_k^0 \exp \left[-\frac{\alpha z F}{RT} E \right]$$

$$k_a = k_a^0 \exp \left[\frac{(1-\alpha) z F}{RT} E \right]$$



α - koeficient přenosu náboje (přenosový koeficient)
vyjadřuje symetrii energetické bariéry (viz
obrázek)

Pro rychlost reakce přenosu náboje

$$v = -\frac{dn_{\text{Ox}}}{dt} = \frac{dn_{\text{Red}}}{dt} = c_{\text{Red}} k_a^0 \exp \left[\frac{(1-\alpha) z F}{RT} E \right] - c_{\text{Ox}} k_k^0 \exp \left[\frac{-\alpha z F}{RT} E \right]$$

a pro proudovou hustotu platí

(5)

i_a

i_k



$$i = i_a + i_k$$

Rovnováha (potenciál E_r) pro $i = 0 \Rightarrow i_k = -i_a$

$$E_r = \underbrace{\frac{RT}{zF} \ln \frac{k_k^0}{k_a^0}}_{E_c^\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} \quad (\text{Nernstova rovnice})$$

$$E_c^\circ$$

Pro $i = 0$ a $c_{\text{Ox}} = c_{\text{Red}}$ platí $E = E_c^\circ$, a proto

$$k_k^0 \exp\left[\frac{-\alpha zF}{RT} E_c^\circ\right] = k_a^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF}{RT} E_c^\circ\right] = k'$$

tedy

$$i = zFk' \left\{ c_{\text{Red}} \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF}{RT} (E - E_c^\circ)\right] - c_{\text{Ox}} \exp\left[\frac{-\alpha zF}{RT} (E - E_c^\circ)\right] \right\}$$

Butler-Volmerova rovnice

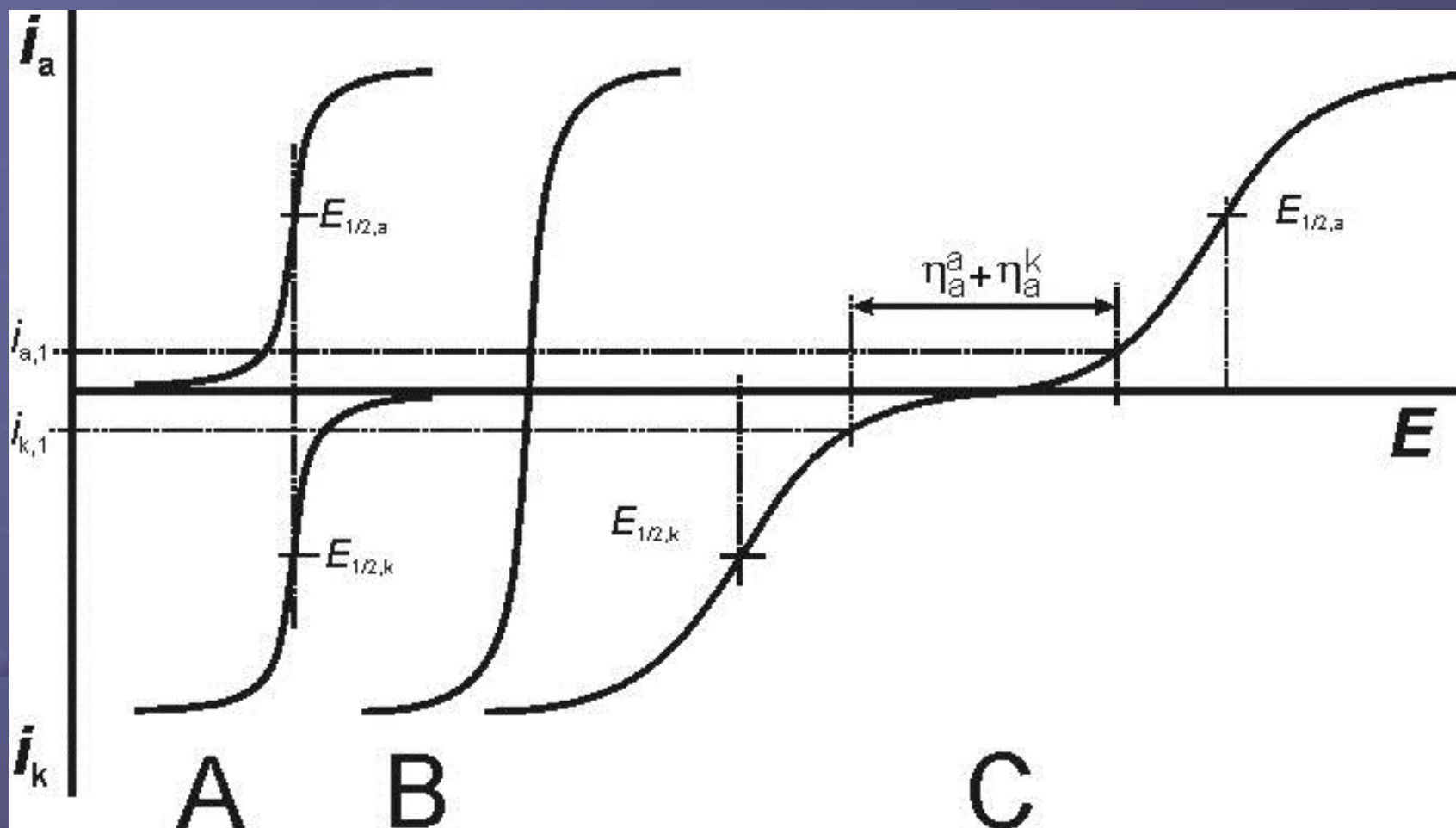
**Přepětí = polarizace pracovní elektrody –
rozdíl aktuálního potenciálu elektrody E
při nerovnovážném stavu (tj. průchodu
proudu) a rovnovážného potenciálu E_r**

$$\eta = E - E_r$$

η

- η_a - aktivační (pomalý přenos náboje)
- η_c - koncentrační (pomalý transport depolarizátoru)

Anodicko-katodická polarizační křivka



Pro výměnnou proudovou hustotu i_0 platí

$$i_0 = zFk_a^0 c_{\text{Red}} \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF}{RT} E_c^o\right] = -zFk_k^0 c_{\text{Ox}} \exp\left[\frac{-\alpha zF}{RT} E_c^o\right]$$



$$i = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta\right] - \exp\left[\frac{-\alpha zF}{RT} \eta\right] \right\}$$

kde přepětí $\eta = E - E_c^o$

Pro $k' \rightarrow 0$ je děj ireverzibilní (pomalý)

$k' \gg 0$ je děj reverzibilní (rychlý)

(nejde o termodynamickou reverzibilitu, ale o rychlost děje!)

Čím větší k' , tím menší η - a naopak

POZOR! - Hodnota η závisí na proudové hustotě

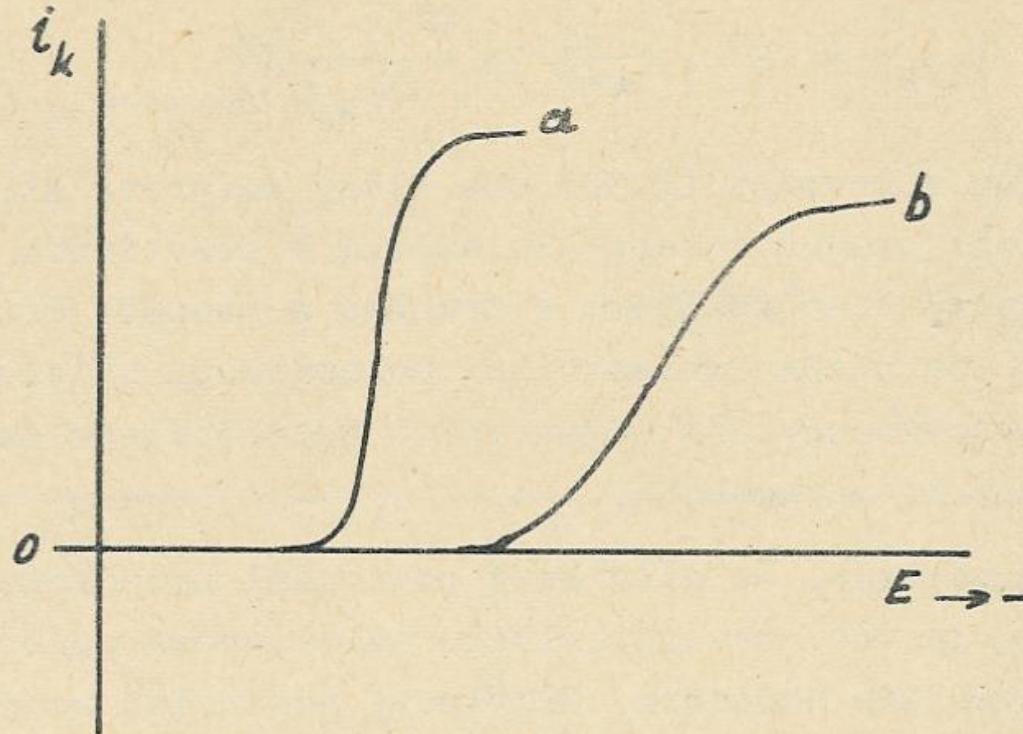
- děj reverzibilní při nízké proudové hustotě se stává ireverzibilním při vysoké proudové hustotě

Reverzibilita elektrodového děje

Charakter anodicko-katodické vlny závisí na tzv. elektrochemické reverzibilitě redoxního systému. Reverzibilní systémy reagují na elektrodě stejnou rychlostí při redukci i oxidaci a platí pro ně $E(k)_{1/2} = E(a)_{1/2}$, redukce a oxidace ireverzibilních systémů probíhají na elektrodě rychlostí různou a $E(k)_{1/2} \neq E(a)_{1/2}$, kde $E(k)_{1/2}$ je půlvlnový potenciál katodické a $E(a)_{1/2}$ anodické vlny

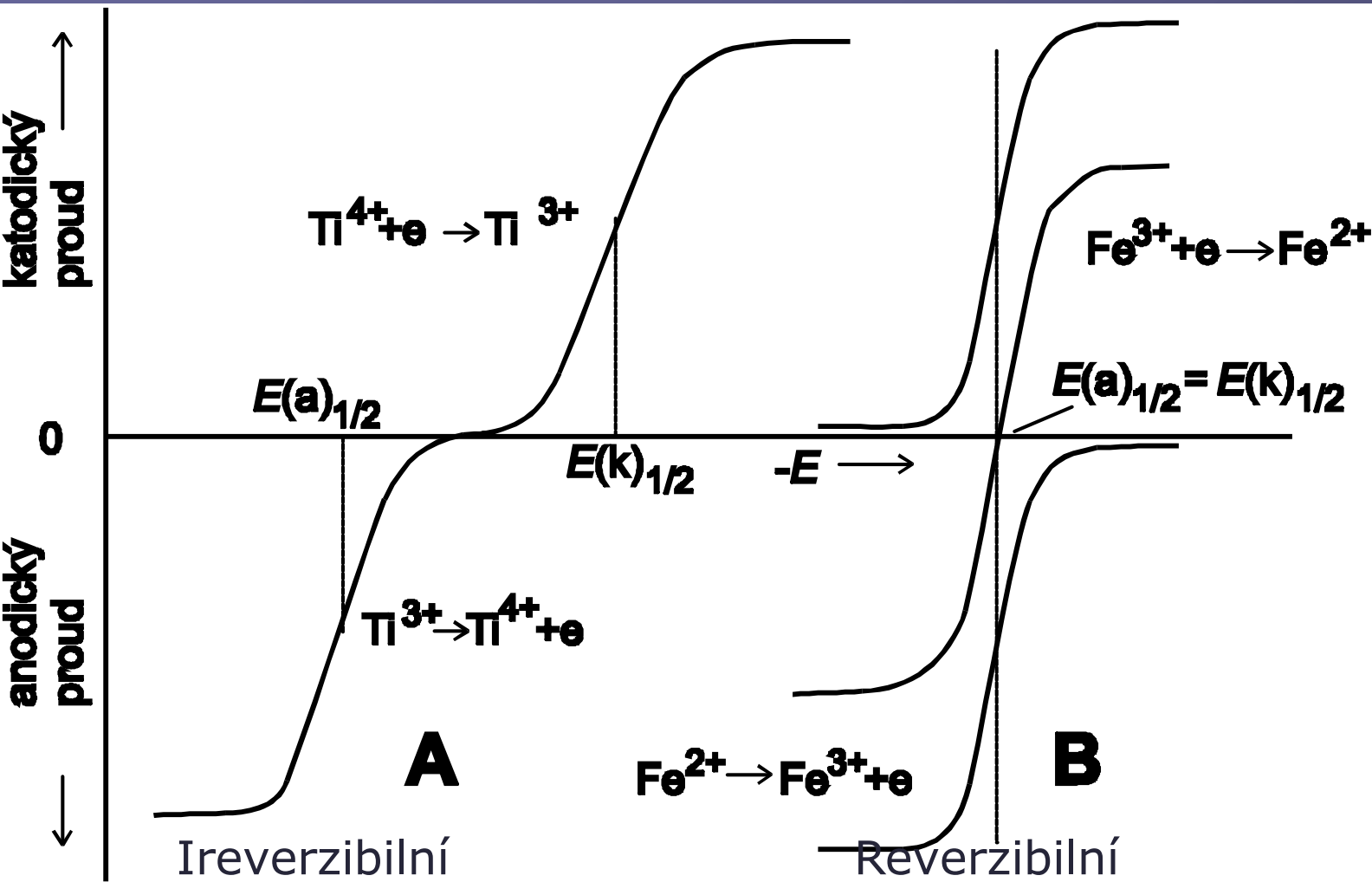
Heyrovského - Ilkovičova rovnice

katodická vlna - reverzibilní děj



Obr. I.9. Katodická polarisační křivka. a - reversibilní,
b - irreversibilní.

Reverzibilní a ireverzibilní vlny



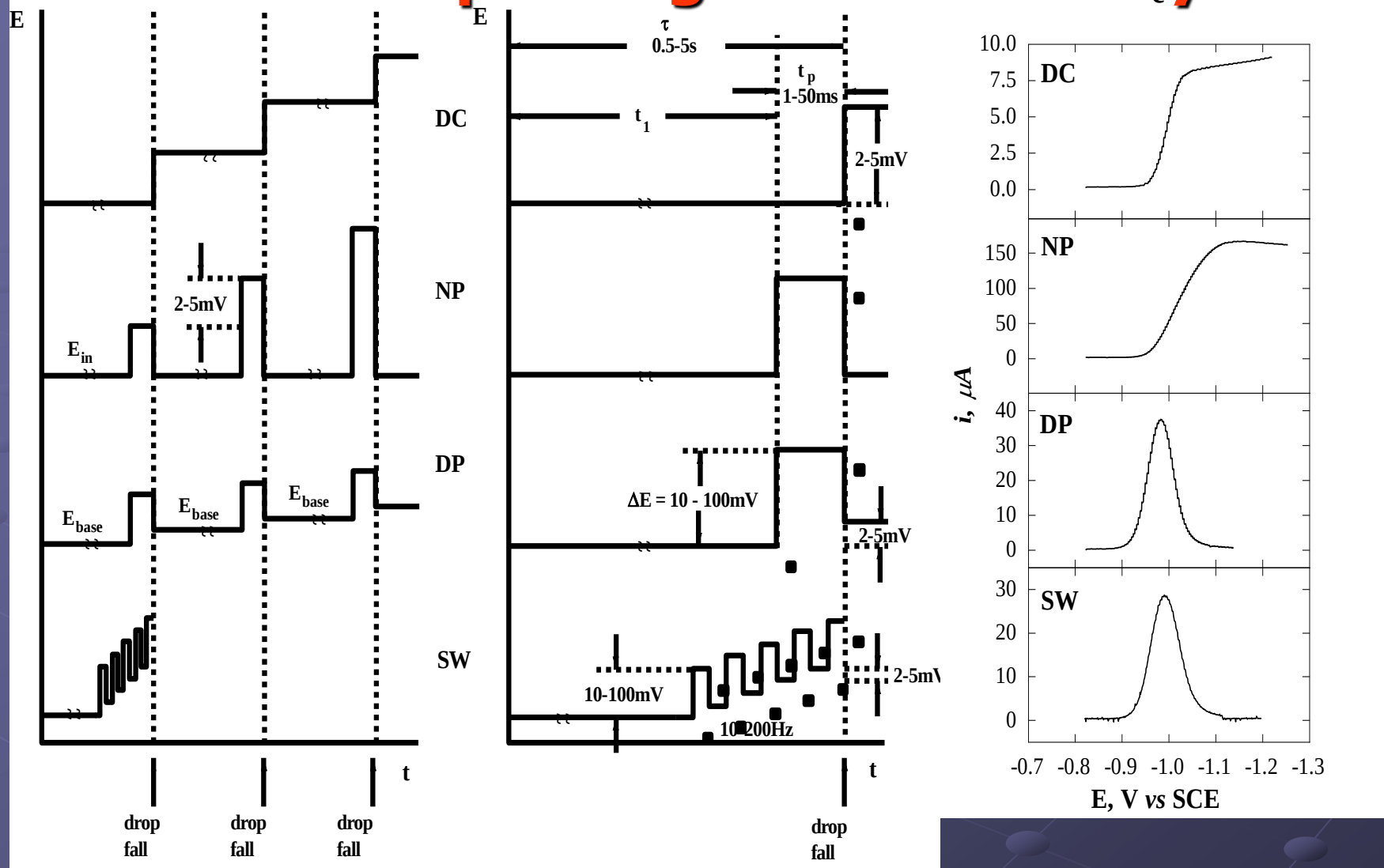
Reverzibilní děje

- Symetrické strmé vlny
- Lineární logaritmická analýza se směrnici odpovídající n a úsekem odpovídajícím $E_{1/2}$
- $E_{1/2}$ nezávisí na koncentraci depolarizátoru a době kapky
- $E_{1/2 k} \sim E_{1/2 a} \sim E_r$

Ireverzibilní děje

- Protáhlé vlny
- $E_{1/2\text{ k}} \neq E_{1/2\text{ a}} \neq E_{\text{r}}$
- Logaritmická analýza nelineární
- Cyklická voltametrie
- Vliv reverzibility na diferenční pulsní polarogramy

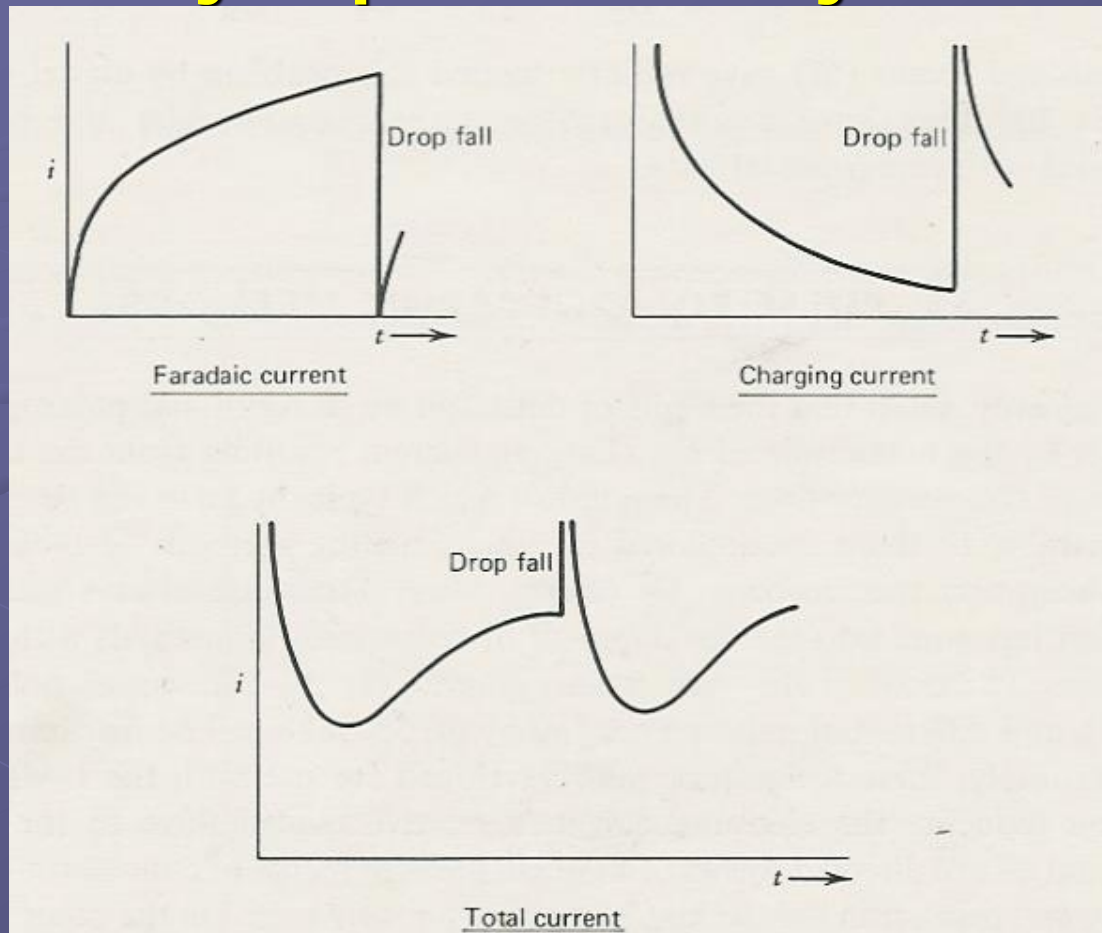
Moderní polarografické metody



(a) Potential sequence of a polarogram. (b) Potential sequence on a single drop (■ current sampling). (c) Current-potential curves for 1 mM Zn^{2+} in 1 M KNO_3 .
 DC: $\tau = 2$ s; NP: $\tau = 2$ s, $t_p = 5$ ms; DP: $\tau = 2$ s, $t_p = 5$ ms; $\Delta E_p = 20$ mV;
 SW: delay time = 4 s, $\Delta E_p = 20$ mV, $f = 100$ Hz.

Moderní polarografické a voltametrické metody

● Nabíjecí proud omezuje citlivost DC polarografie



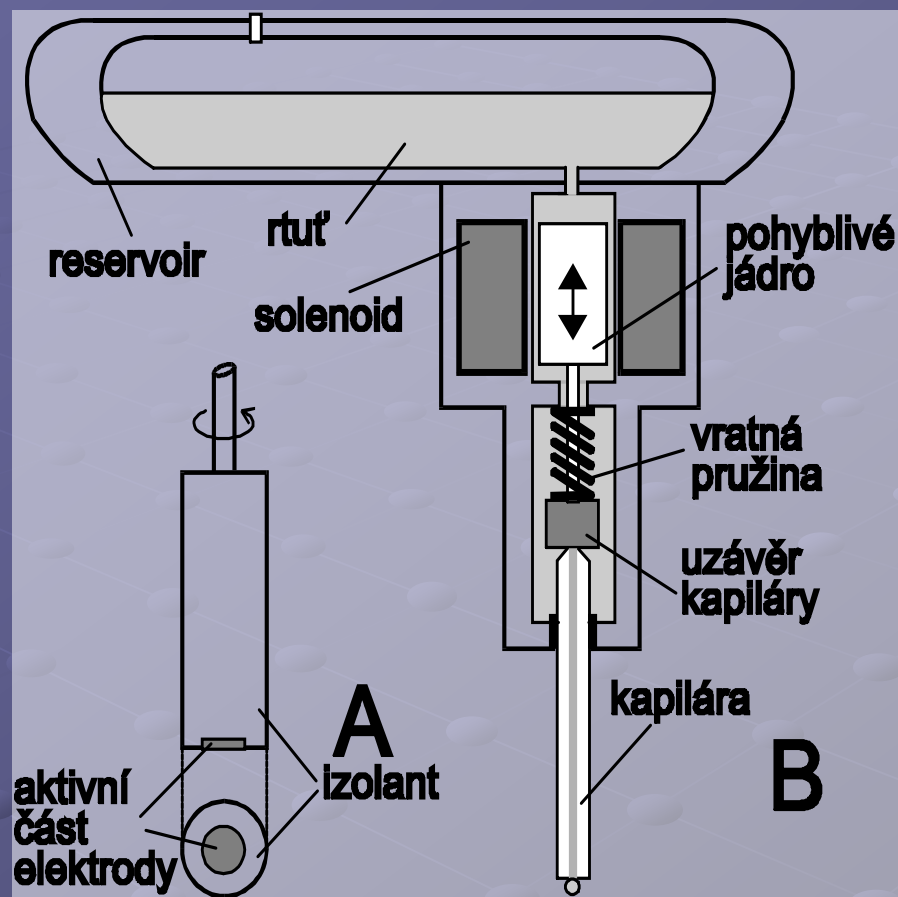
$$I(c) = \frac{\Delta E}{R} \exp\left(-\frac{t}{RC}\right)$$

Cotrellova rovnice

$$I(f) = \frac{nFAD^{1/2}c^0}{\sqrt{\pi t}}$$

● 2 způsoby kompenzace nabíjecího proudu SMDE x TAST

Statická rtuťová kapková elektroda SMDE



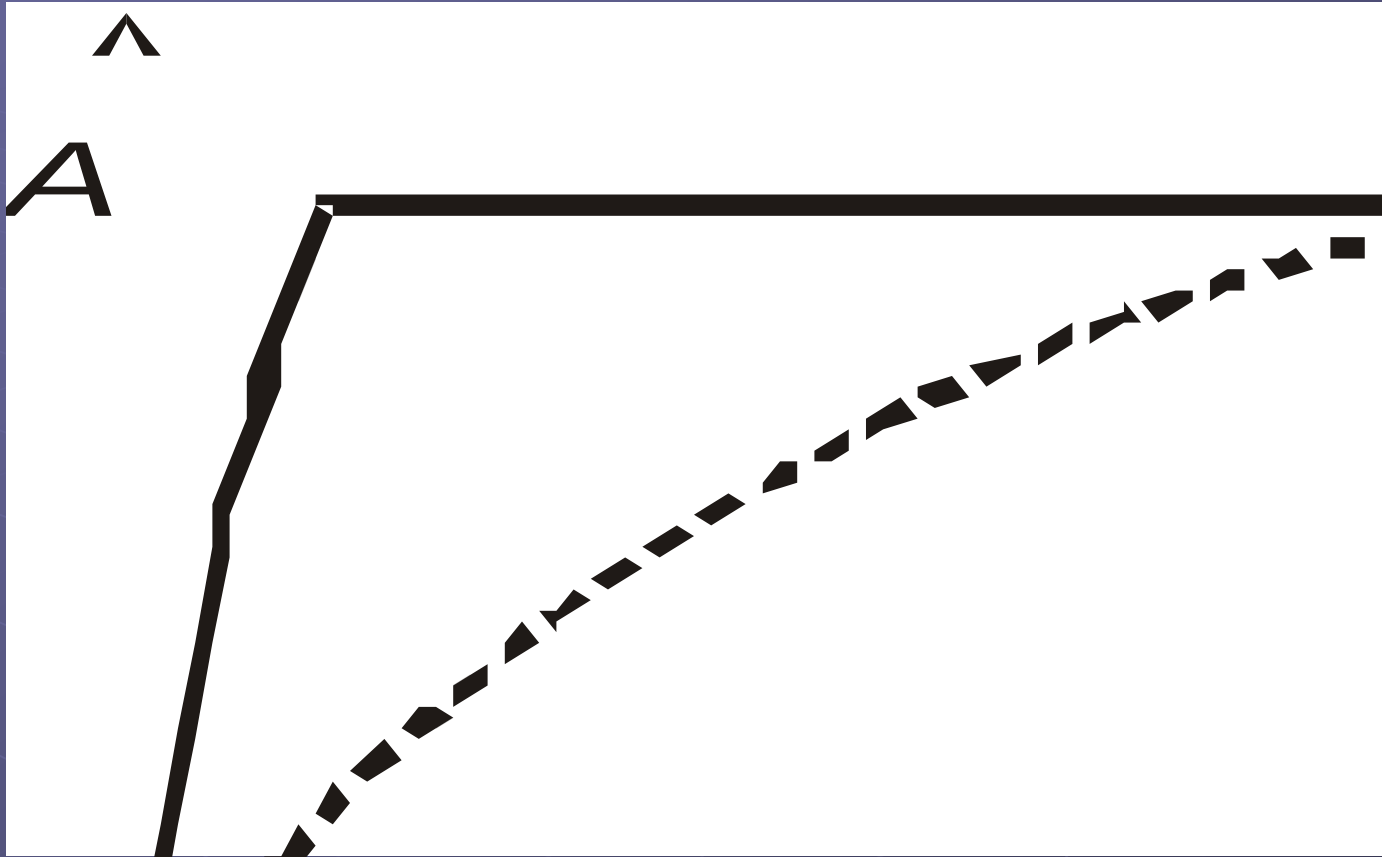
SMDE x HMDE

v klidovém stavu je působením vratné pružiny na uzavěr kapilára uzavřena. Při aktivaci solenoidu pohyblivé jádro uzavěr nazdvihne a rtuť může z rezervoáru téci do kapiláry. Velikost kapky se řídí dobou otevření kapiláry. Elektroda umožňuje práci v modu SMDE i HMDE. Je doplněna elektronicky řízeným klepátkem, které lehkým úderem na kapiláru odtrhne starou kapku před vytvořením kapky nové.

Odlišná závislost A na t pro DME a HMDE

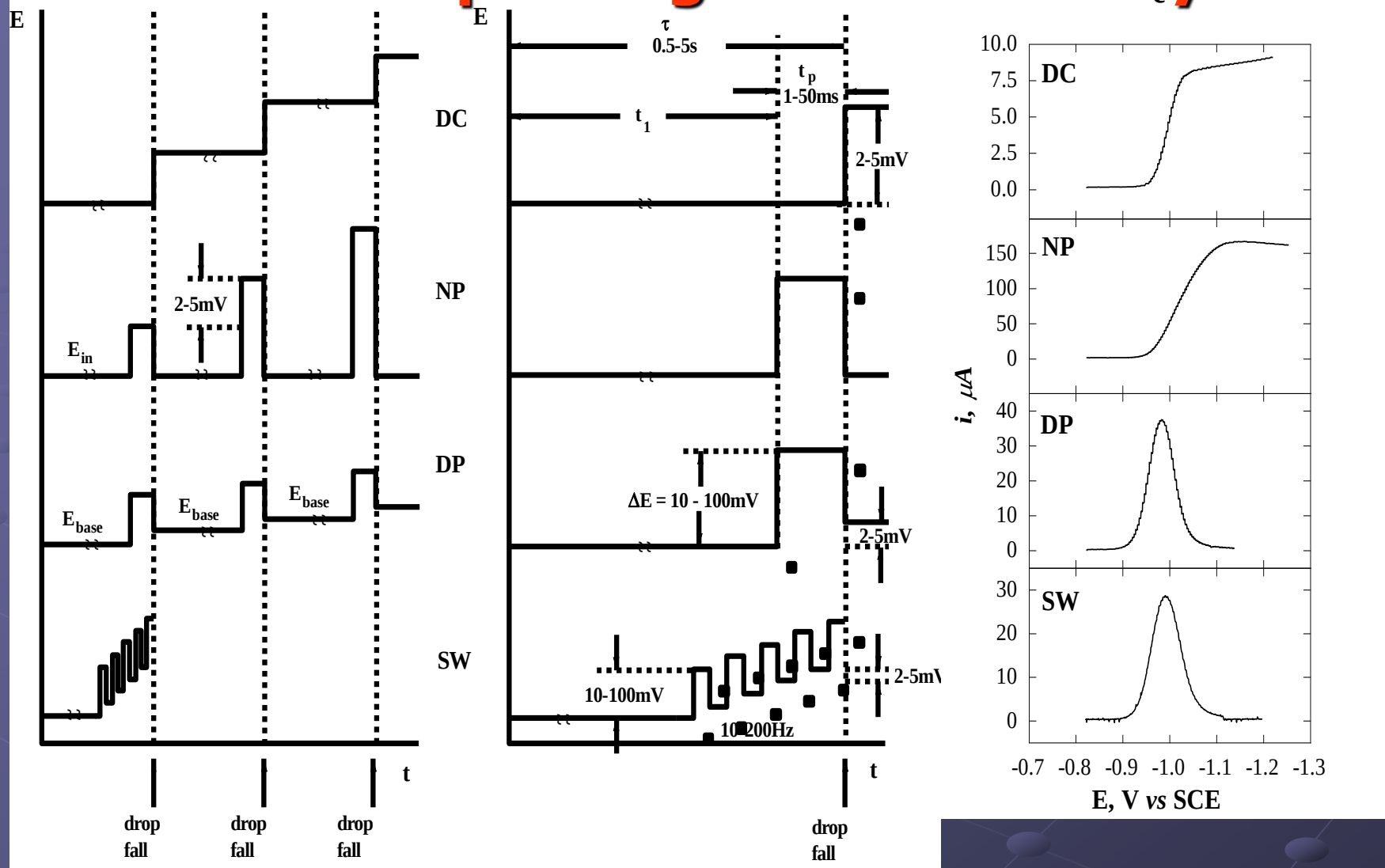
$$dA/dt \rightarrow 0 \Rightarrow I_c \rightarrow 0$$

DME x SMDE



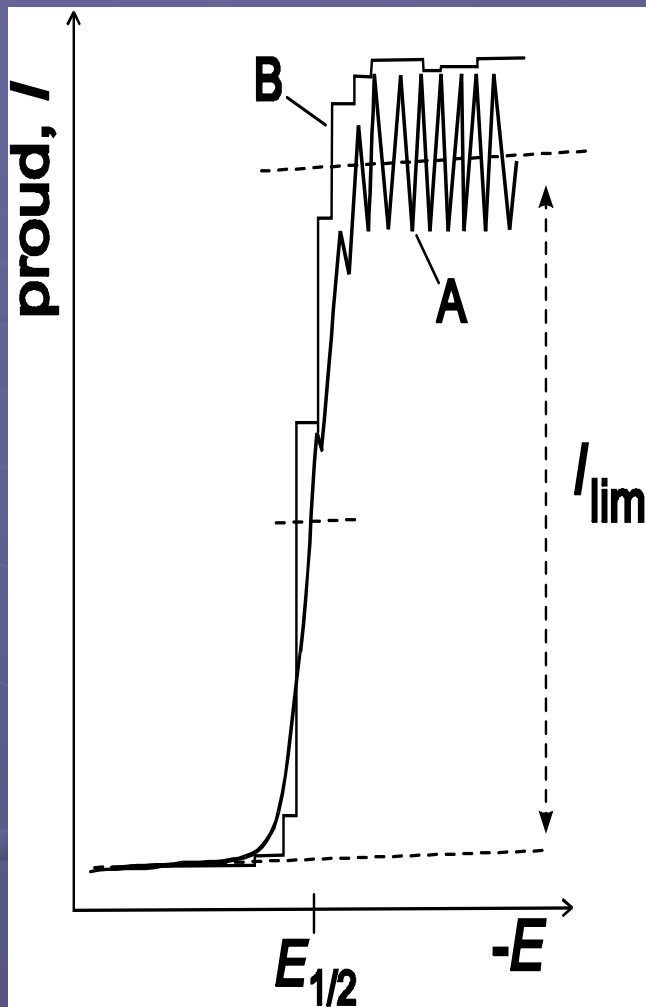
$$I_c \sim dQ/dt \sim dA/dt \rightarrow 0$$

Moderní polarografické metody



(a) Potential sequence of a polarogram. (b) Potential sequence on a single drop (■ current sampling). (c) Current-potential curves for 1 mM Zn^{2+} in 1 M KNO_3 .
 DC: $\tau = 2 s$; NP: $\tau = 2 s$, $t_p = 5 ms$; DP: $\tau = 2 s$, $t_p = 5 ms$; $\Delta E_p = 20 mV$;
 SW: delay time = 4 s, $\Delta E_p = 20 mV$, $f = 100 Hz$.

Tast polarografie-vzorkování proudu

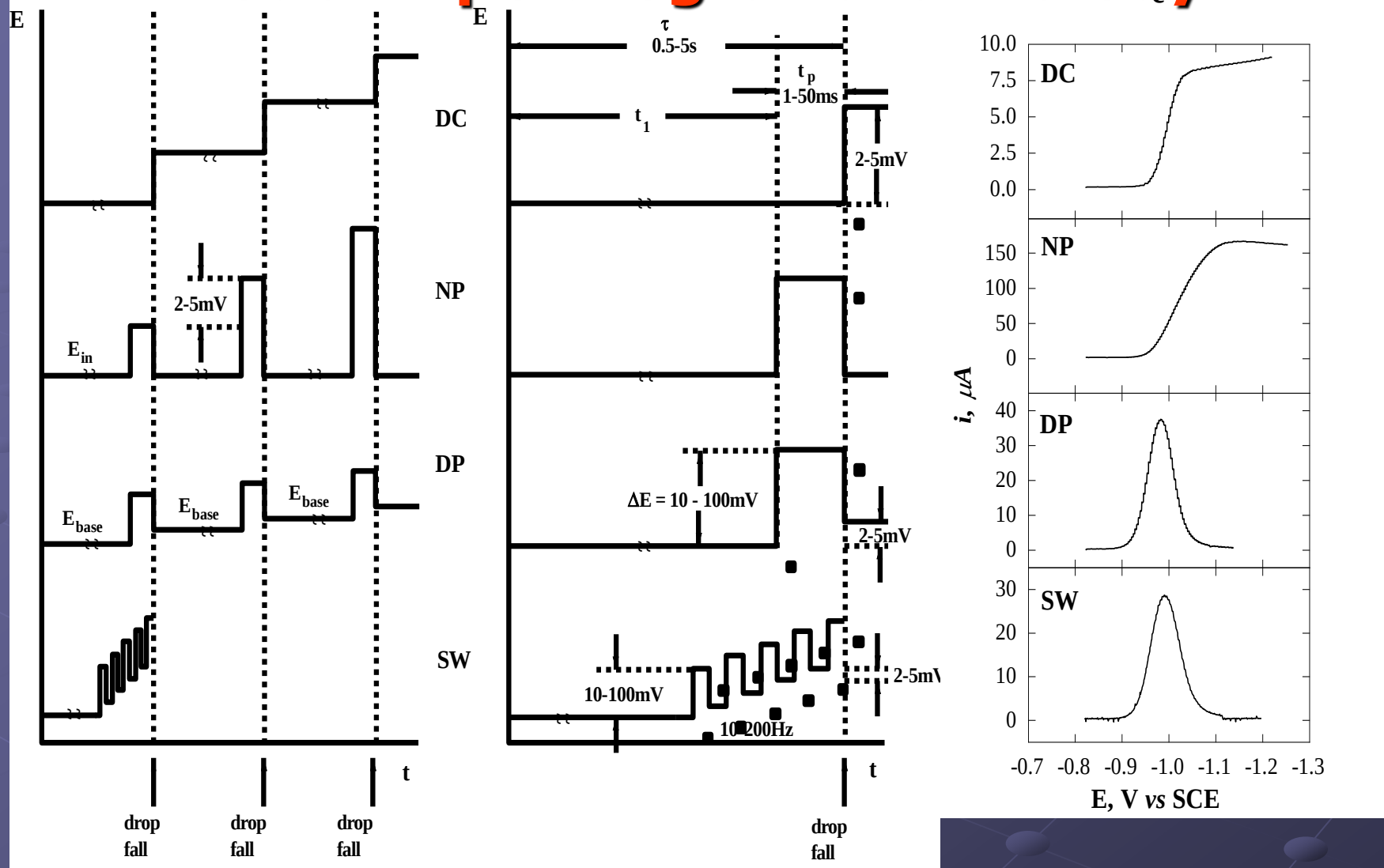


A DC polarogram

B Tast polarogram

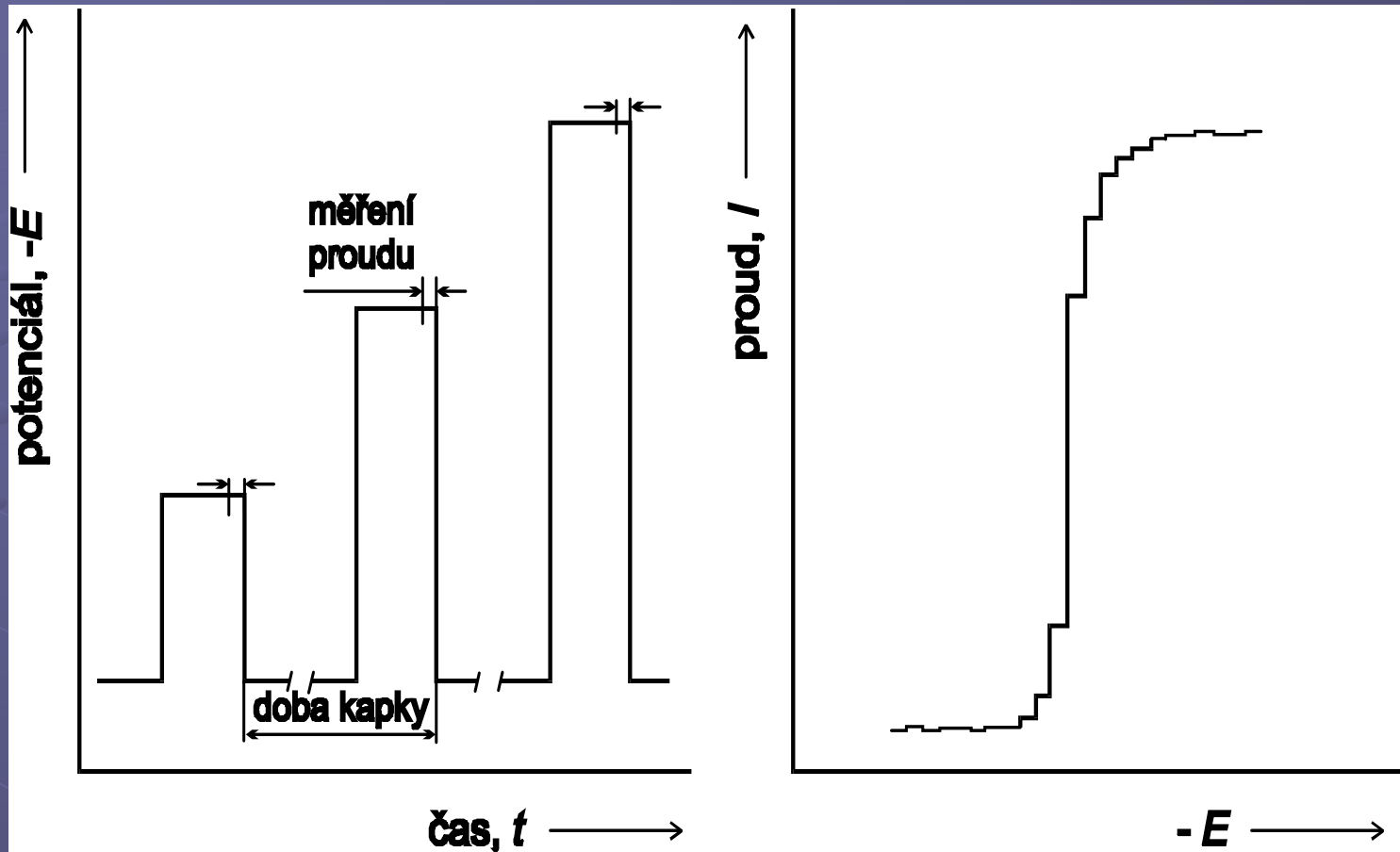
Princip vzorkování proudu
LOD $\sim 10^{-6}$ M

Moderní polarografické metody



(a) Potential sequence of a polarogram. (b) Potential sequence on a single drop (■ current sampling). (c) Current-potential curves for 1 mM Zn^{2+} in 1 M KNO_3 .
 DC: $\tau = 2$ s; NP: $\tau = 2$ s, $t_p = 5$ ms; DP: $\tau = 2$ s, $t_p = 5$ ms; $\Delta E_p = 20$ mV;
 SW: delay time = 4 s, $\Delta E_p = 20$ mV, $f = 100$ Hz.

Normální pulsní polarografie

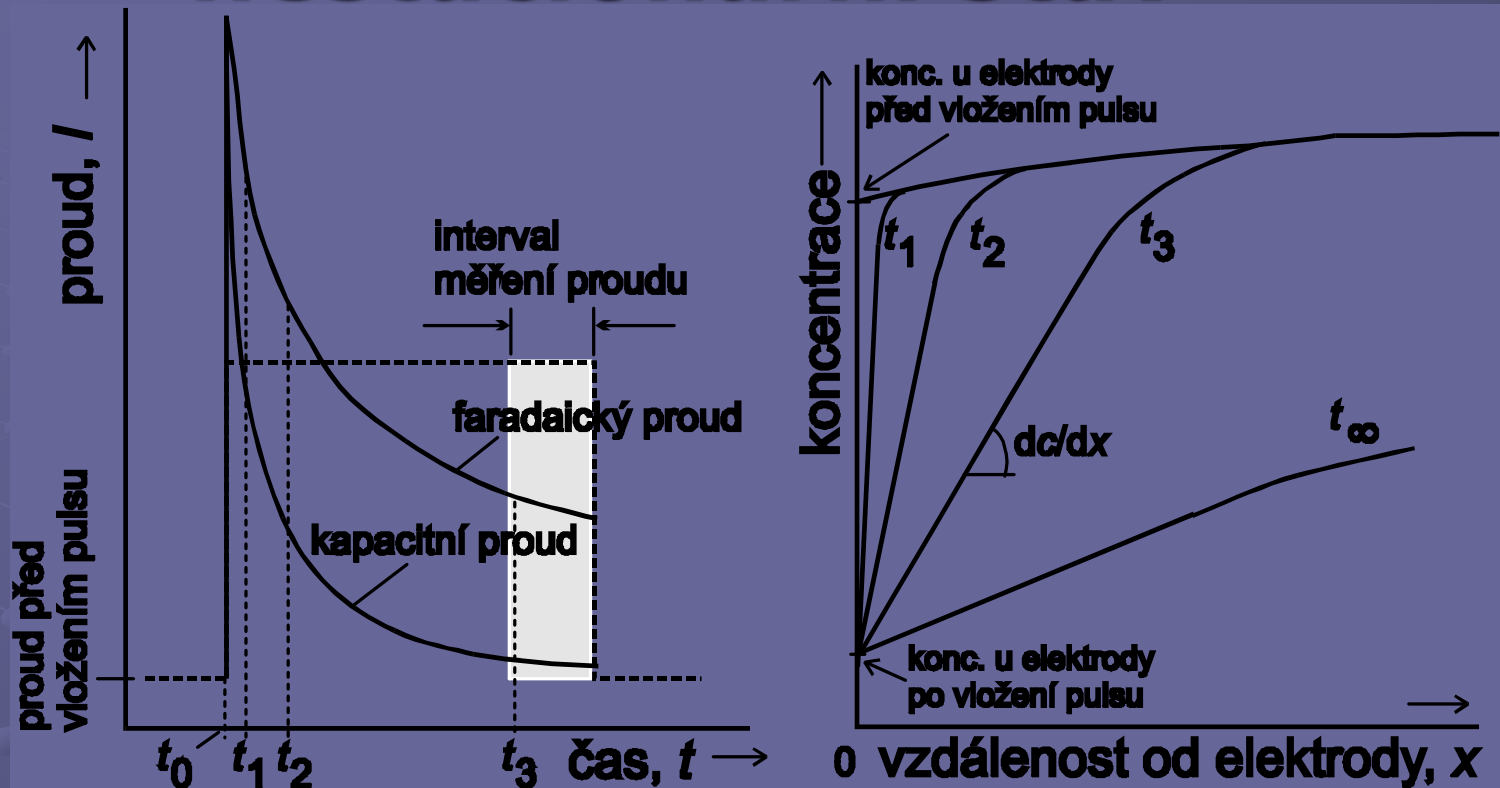


Potenciálový program

Proudová odezva

LOD $\sim 10^{-7} \text{ M}$

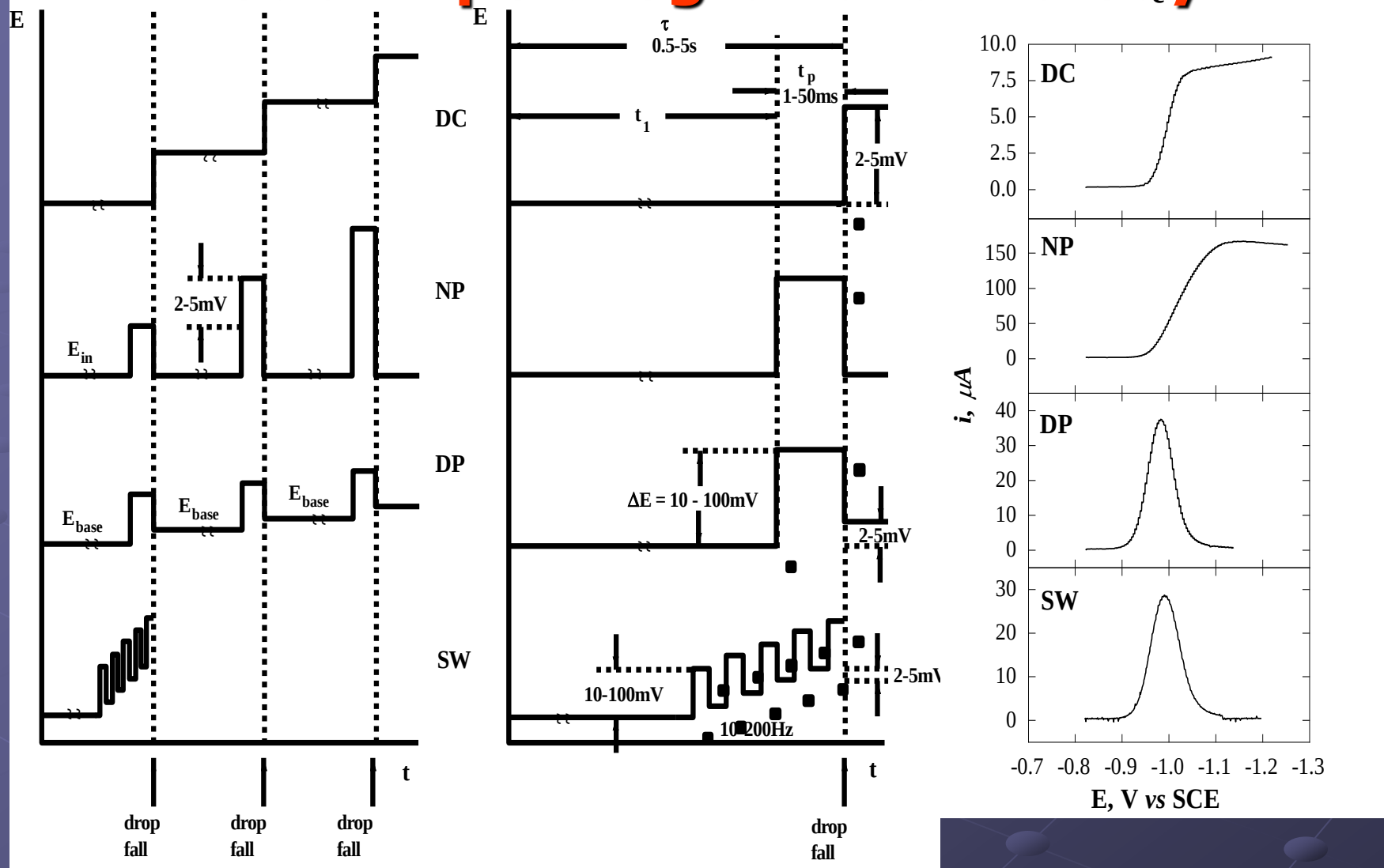
Normální pulsní polarografie- nestacionární stav



- **Potenciálový program**

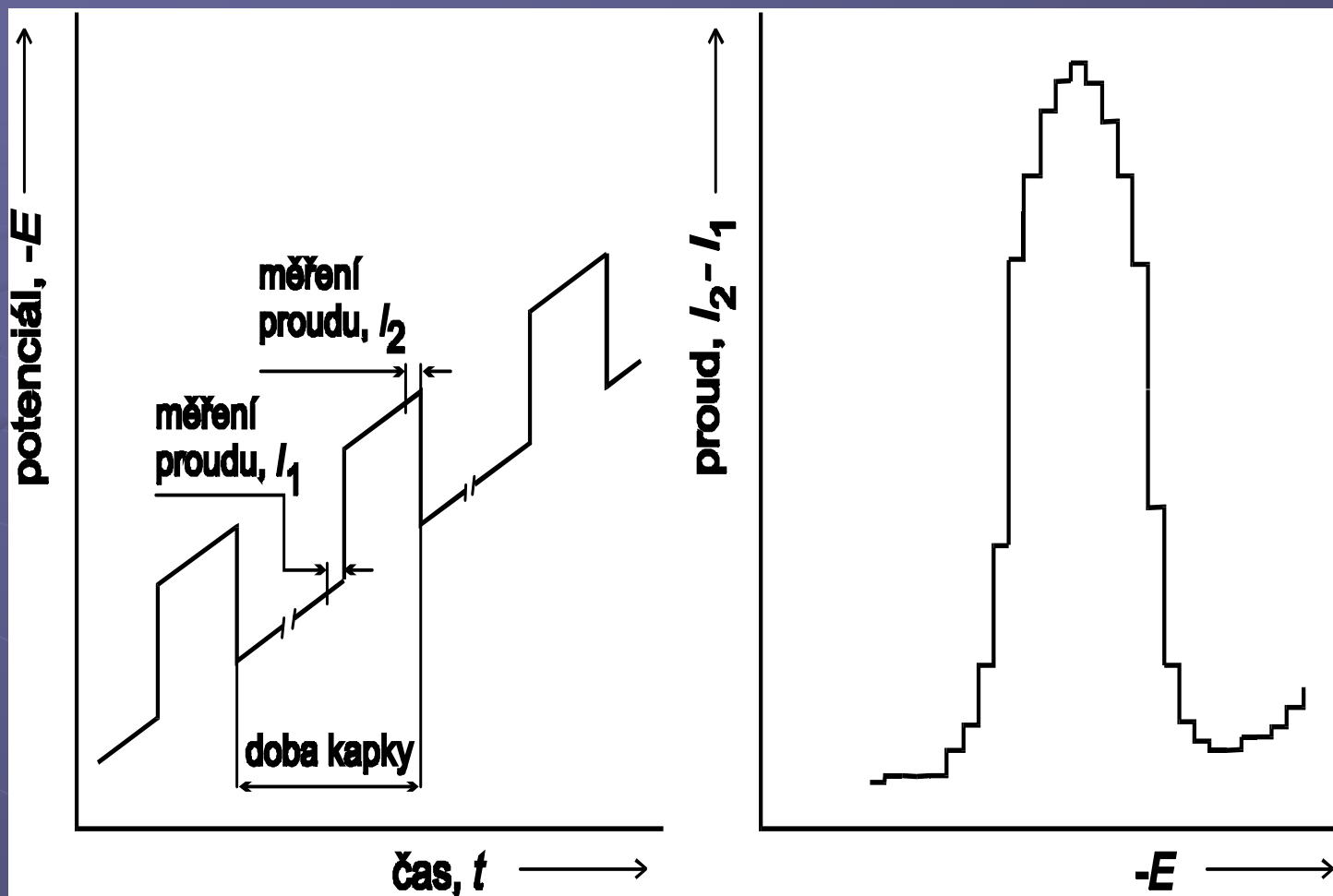
- Časový průběh faradaického a kapacitního proudu
- Závislost koncentrace na vzdálenosti od elektrodového povrchu v různých dobách po vložení pulsu.

Moderní polarografické metody



(a) Potential sequence of a polarogram. (b) Potential sequence on a single drop (■ current sampling). (c) Current-potential curves for 1 mM Zn^{2+} in 1 M KNO_3 .
 DC: $\tau = 2 s$; NP: $\tau = 2 s$, $t_p = 5 ms$; DP: $\tau = 2 s$, $t_p = 5 ms$; $\Delta E_p = 20 mV$;
 SW: delay time = 4 s, $\Delta E_p = 20 mV$, $f = 100 Hz$.

Diferenční pulsní polarografie



Potenciálový program

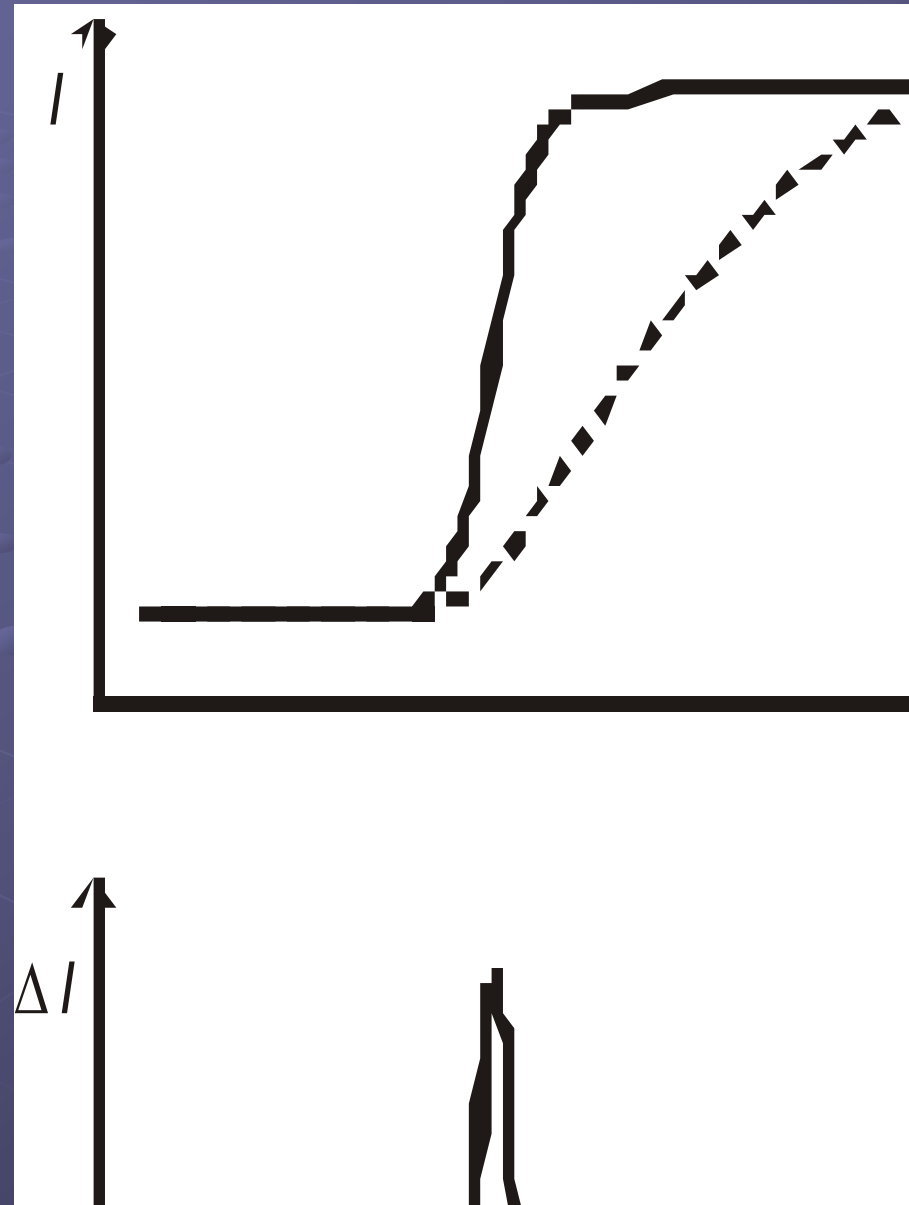
Proudová odezva

LOD $\sim 10^{-7}$ M

Srovnání DPP a NPP

- Tvar křivky – integrální či diferenciální záznam
- Vyhodnotitelnost
- Vliv reversibility na proudovou odezvu
- Vliv pasivace elektrody na proudovou odezvu
- Analýza směsí
- Stanovení minoritních složek

DCP, DPP a NPP pro rev. a irev. děje

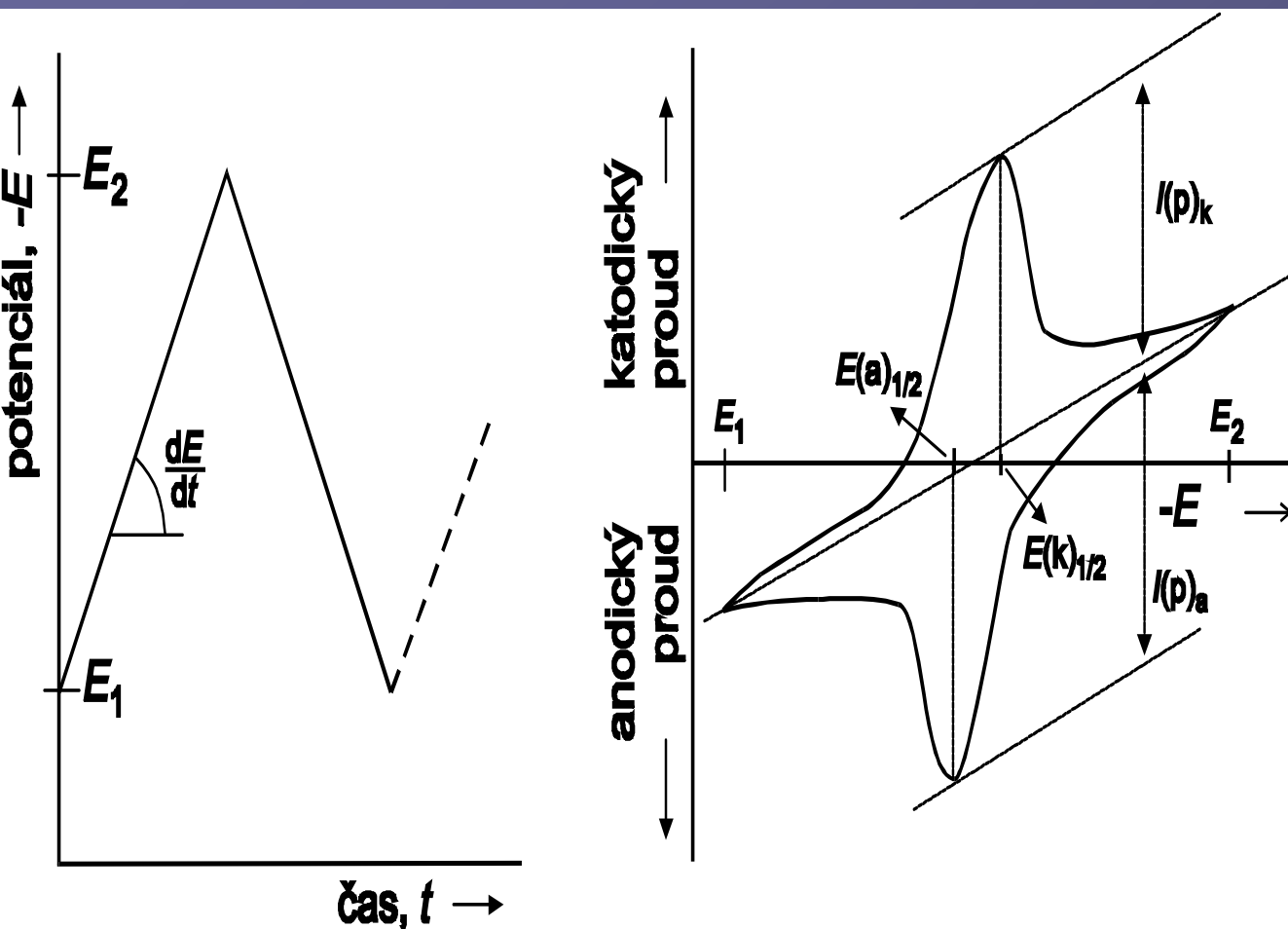


DCV, NPV a DPV na HMDE či MFE

Hg	versus	ostatní elektrodové materiály
+	PASIVACE	-
+	KATODICKÝ ROZSAH	-
-	ANODICKÝ ROZSAH	+
-	“TOXICITA”	+

DME	versus	HMDE
+	CENA	-
+	SPOLEHLIVOST	-
+	PASIVACE	-
-	AKUMULACE	+
-	CITLIVOST	+
-	SPOTŘEBA RTUTI	+

Cyklická voltametrie



Reverzibilní děj

$$E(a)_p - E(k)_p = 0,059/n$$

$$I(a)_p / I(k)_p = 1;$$

$$E_p \neq f(dE/dt)$$

$$E_p - E_{p/2} = 0,059/n$$

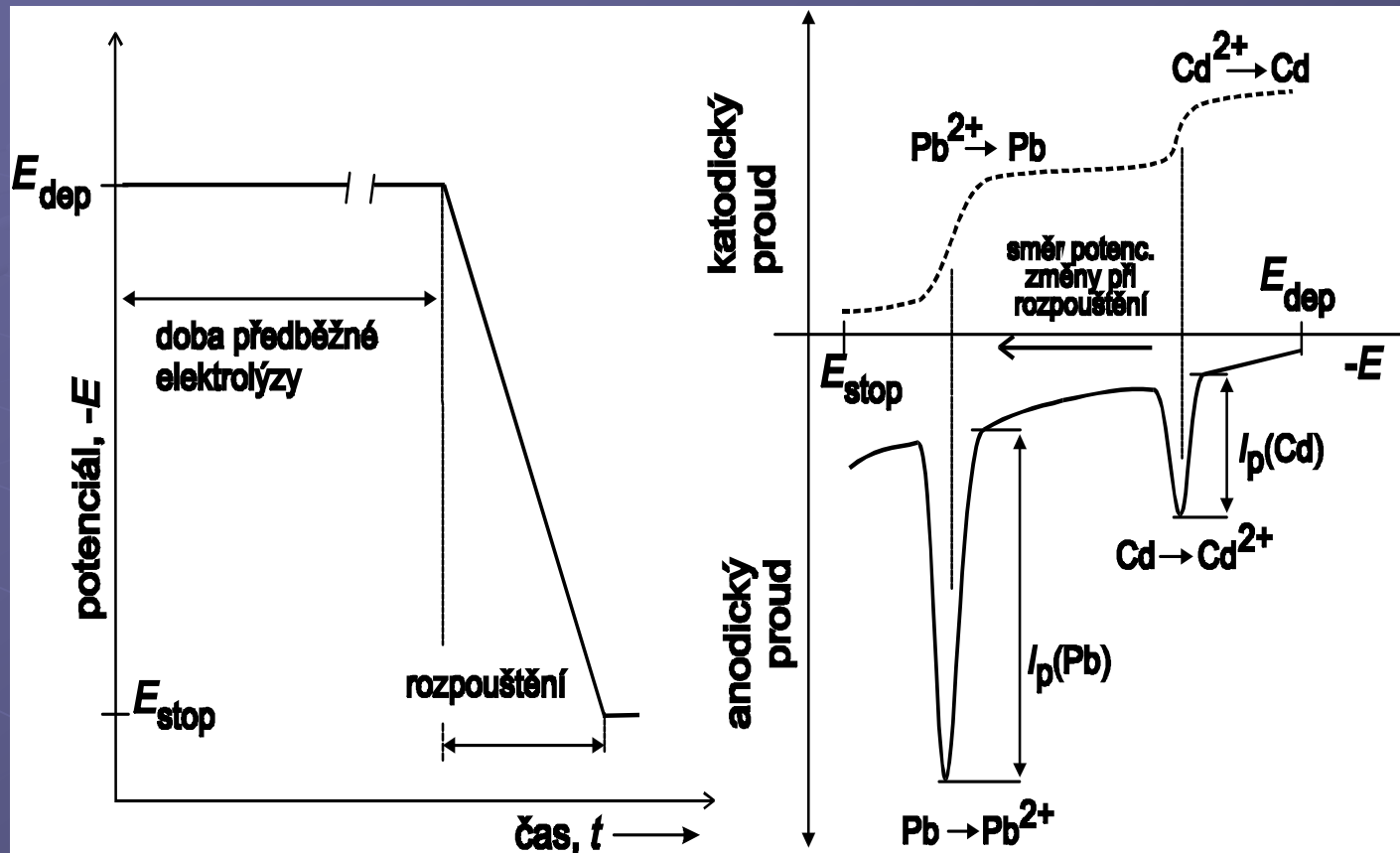
Difusí kontrolovaný děj

$$I_p \sim (dE/dt)^{1/2}$$

Potenciálový program

Proudová odezva.

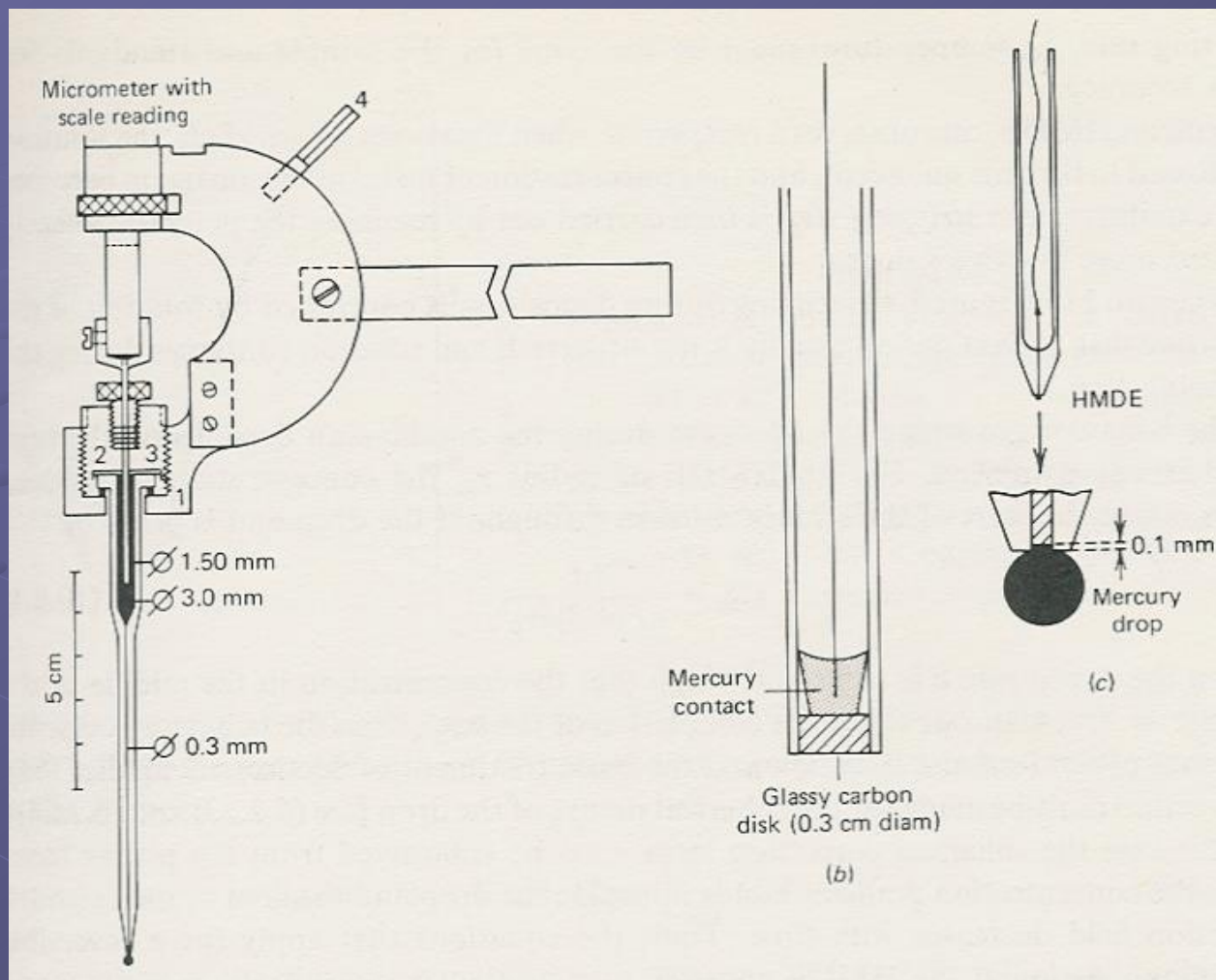
Anodická rozpouštěcí voltamtrie



Potenciálový program
LOD $\sim 10^{-10}$ M

Proudová odezva

Elektrody používané při ASV



HMDE (Kemula)

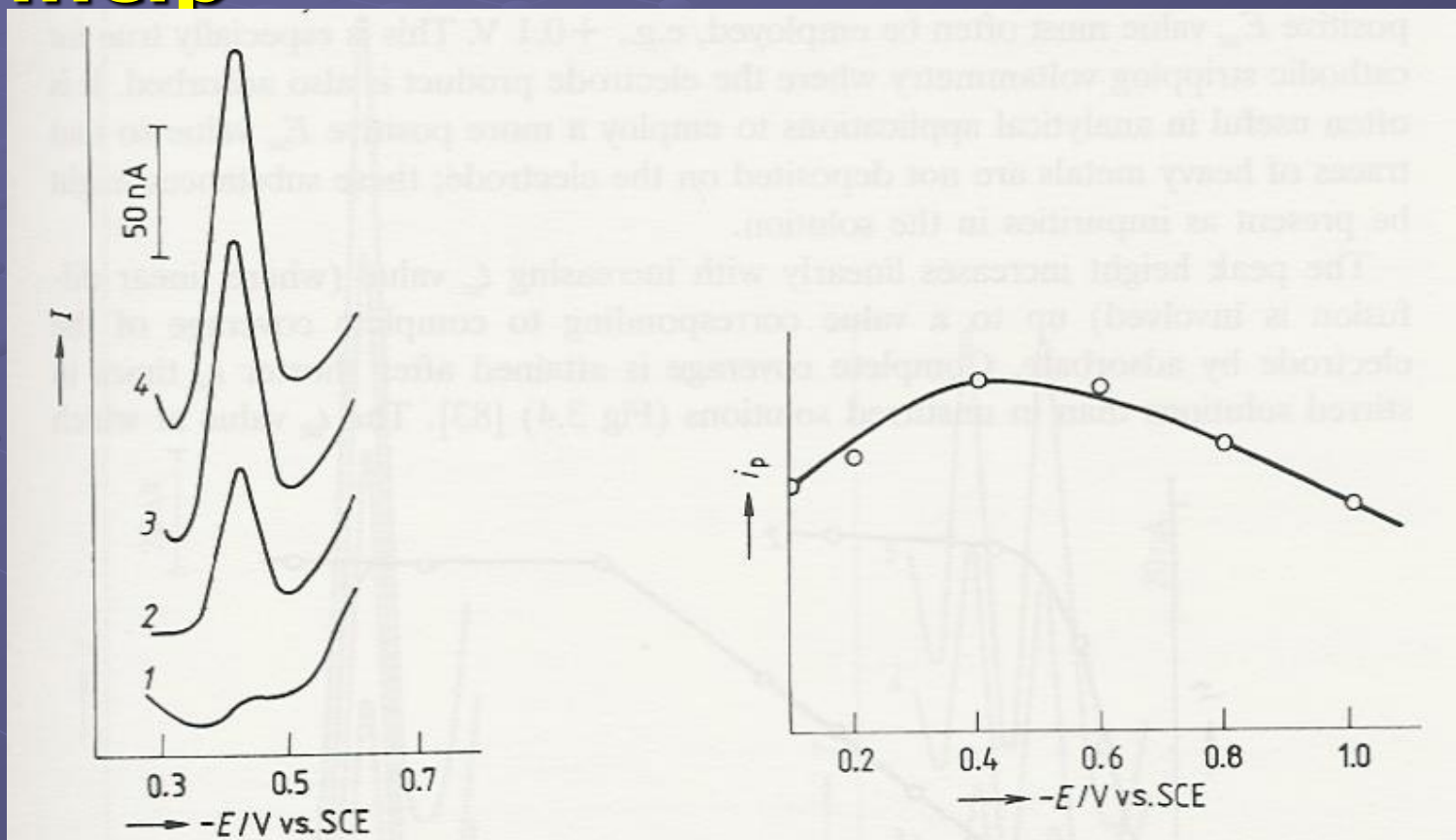
MFE HMDE na Pt (Shain)

Tloušťka filmu $82 \mu\text{m} \Rightarrow$ užší píky

29.10.2014

Adsorpční rozpouštěcí voltametrie

Princip



Optimalizace podmínek

LOD $\sim 10^{-11}$ M