

# Elektroanalytická chemie

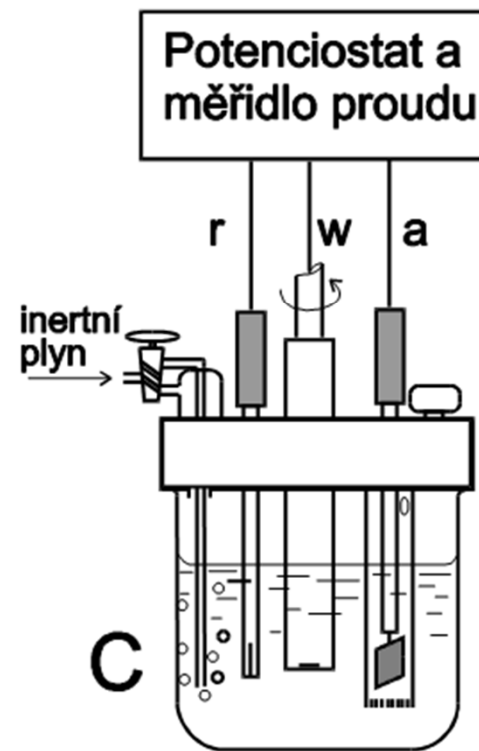
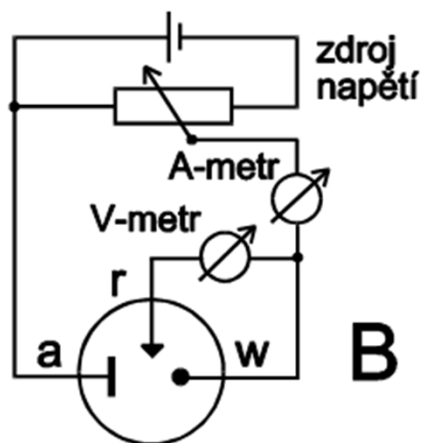
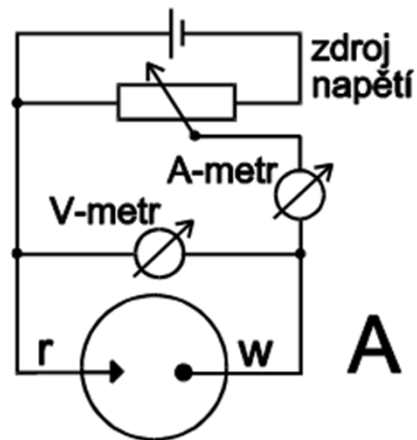
## Polarografie/Voltametrie

# Základy polarografického měření

- **voltametrie a polarografie** = metody při nichž se sleduje **závislost proudu ( $I$  [A])** procházejícího pracovní elektrodou ponořenou v analyzovaném roztoku **na potenciálu ( $E$  [V])**, který je na tuto elektrodu vkládán z vnějšího zdroje
- získaná závislost = **polarizační křivka**
- **analytický signál** = velikost proudu procházejícího v přítomnosti analytu při vhodném potenciálu elektrodou
- Závislost  $I$  na  $E$  lze měřit buď **v ustáleném stavu nebo za nestacionárních podmínek**
- **polarografie** = voltametrie se rtuťovými elektrodami

# Základní voltametrické zapojení

- dvouelektrodové (A) a tříelektrodové zapojení (B) elektrochem. článku pro voltametrickou analýzu; příklad realizace voltametrické nádoby (C)

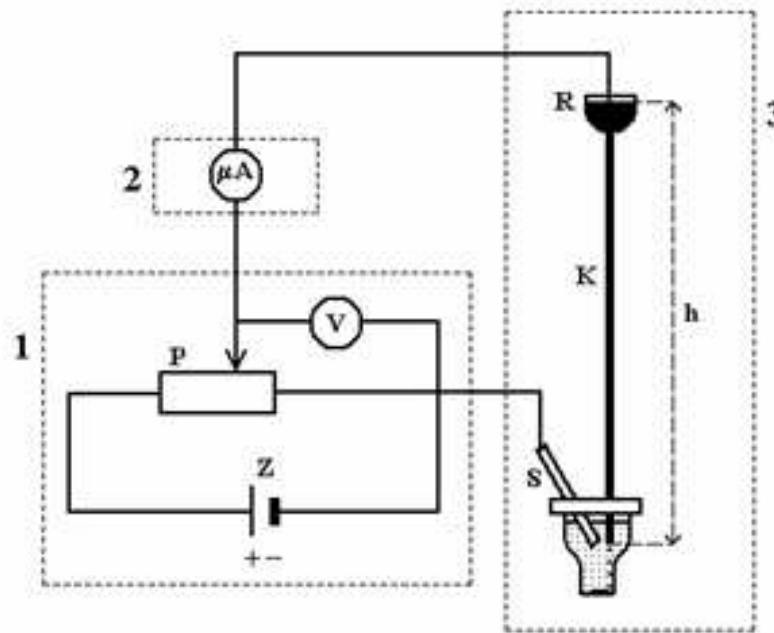


# Rtuťová kapková elektroda - instrumentace

tvořena kapilárou 0,05-0,08 mm spojenou s rezervoárem se rtuťí výška rezervoáru se volí tak, aby interval odkapávání byl 2 – 5 s (doba kapky  $t_1$ )

**průtoková rychlost rtuťi  $m$**  se volí tak, aby byla 1,5 – 4 mg.s<sup>-1</sup> – je dána vnitřním průměrem kapiláry

doba kapky a průtoková rychlost charakterizuje kapiláru



*R...rezervoár se rtuťí*

*Z....zdroj napětí*

*h ...výška hladiny rezervoáru se rtuťí*

*P...potenciometr*

*V....voltmetr*

*K ...rtuťová kapková elektroda*

*μA ...indikátor proudu*

*S ...srovnávací elektroda*

# Rtuťová kapková elektroda - vlastnosti

- dokonalá reprodukovatelnost – vliv pravidelného odkapávání
- má největší přepětí vodíku → z neutrálních roztoků mohou být vyloučeny i alkal. kovy snadněji než vodík
- vylučuje se jen malé množství depolarizátoru → téměř se nemění složení roztoku
- nepodléhá jevům pasivace a „otrav“
- Možnost měření i ve velmi malých objemech (0,01 – 0,05 ml)
- Lze měřit od + 0,4 V - -2,6 V (nad 0,4 V se anodicky rozpouští rtuť, pod -2,6 V dochází k rozkladu vody)

# Elektrodová dvojvrstva

- Elektrodový děj závisí na třech krocích:

a) transport elektroaktivních látek do mezifází

b) elektrodová reakce

c) transport produktů elektrodové reakce od mezifází

- elektrodový děj komplikován různými jevy – spřažené chem. reakce, adsorpce, katalýza apod.
- celková rychlost elektrodového děje (hodnota  $I$  [A]) je určena nejpomalejším dějem
- množství transportovaných látek přímo úměrné ploše mezifází  $A \rightarrow$  zavedení proudové hustoty  $i = I/A$

# Elektrodová dvojvrstva

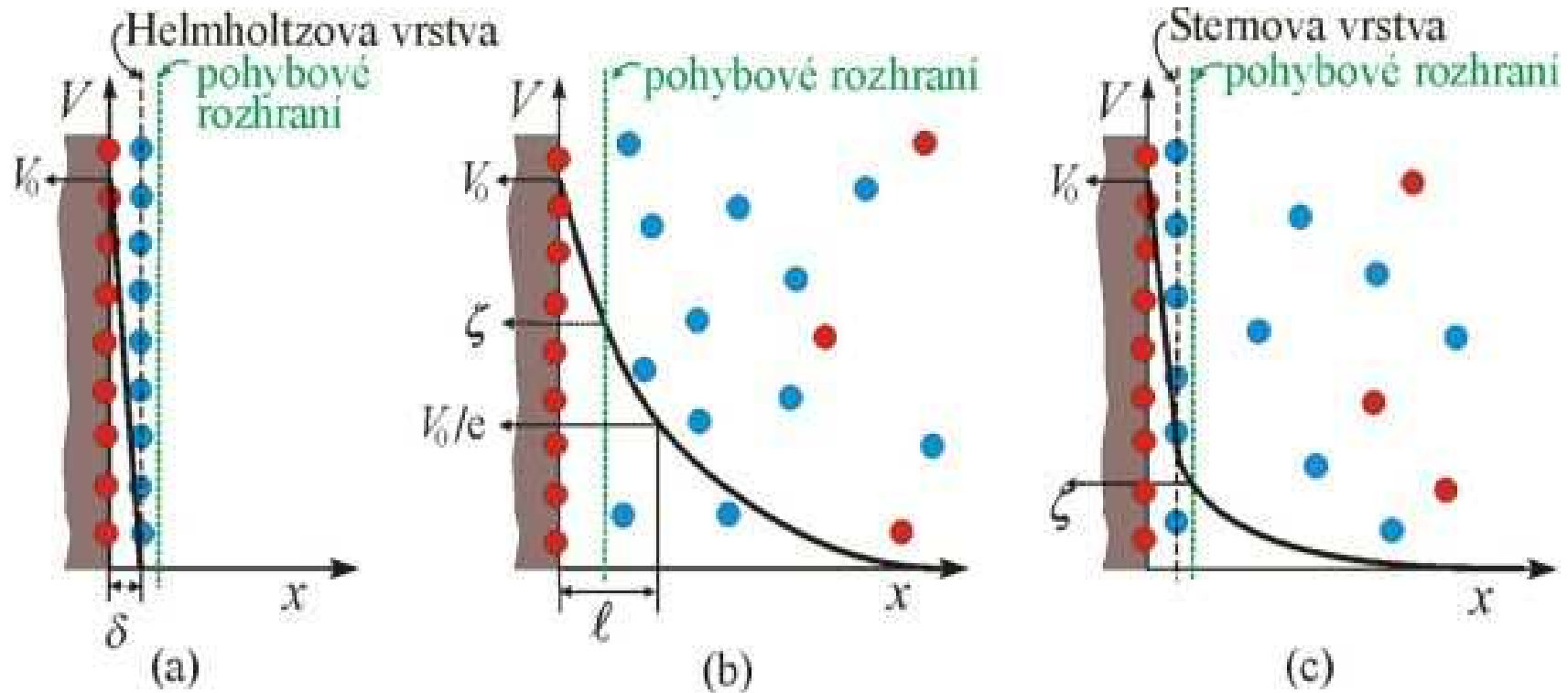
- v mezifázích elektrodového materiálu a elektrolytu se elektrostatickými interakcemi vytvoří tzv. **elektrická dvojvrstva** = dvě vrstvy orientovaných nábojů opačného znaménka

- *Elektrodová dvojvrstva rozdělena na dvě části*

1) **kompaktní – Helmholtzova vrstva** – její tloušťka určena poloměrem částic na povrchu elektrody

2) **difúzní vrstva** – podstatně větší tloušťka – určena konkurencí mezi intenzitou elektrostatického pole v mezifázích a neuspořádaným pohybem částic – tento útvar se chová jako kondenzátor

# Elektrodová dvojvrstva





# Polarizace elektrod

- každá elektroda za bezproudového stavu charakterizovaná hodnotou  $E$  (viz. Nernstova rce.)
- prochází-li elektrodou proud  $\rightarrow$  potenciál nabyde jiné než rovnovážné hodnoty  $E'$  - tento jev se nazývá **polarizace elektrod** – způsoben omezenou rychlostí dějů určujících elektrodový potenciál – transport elektroaktivních látek do mezifází a jejich produktů z mezifází + rychlost elektrochemické přeměny
- **polarizovatelná elektroda** = elektroda podléhající polarizaci
- **elektroda nepolarizovatelná** = zachovává si svůj rovnovážný potenciál i při průchodu proudem - elektrody II. druhu.

---

# Polarizace elektrod

- látky reagující na elektrodě snižují stupeň polarizace = depolarizátory

Příspěvky k celkové hodnotě polarizace jsou způsobeny:

1) koncentrační polarizací – transport depolarizátoru

2) aktivační polarizací – omezená rychlost elektrod. děje

3) ohmickou polarizací – odpor článku

---

# Proudy v polarografii

- v případě polarografie se při měření vyskytuje více proudů:
  - a) kapacitní
  - b) migrační
  - c) difúzní
- úlohou polarografie je sledovat difúzní proud → nutné minimalizovat proudy kapacitní a migrační

# Kapacitní proud

- způsoben

a) přítomností depolarizátoru (lze snadno eliminovat)

b) tvorbou elektrické dvojvrstvy na povrchu elektrody (rtuťové kapky) – tato dvojvrstva se chová jako kondenzátor – k nabití kondenzátoru je nutné dodat proud = **kapacitní proud** (nežádoucí)

eliminace kapacitního proudu

**stacionární elda** – nabita kapacitním proudem pouze jednou

**Hg kapková elektroda** – nabíjí se opětovně – lze eliminovat použitím visící kapky (celé stanovení provedeno na jedné kapce)

# Migrační proud

- způsoben složením elektrolytu
- zvýšení napětí na elektrodách, stoupá proud → vzniku polarografické vlny
- když už se hodnota proudu nemění se stoupajícím napětím = **limitní proud**
- dosažení limitního proudu – koncentrace elektrolytu na povrchu eldy je téměř nulová → limitní proud určován pouze **rychlostí přenosu** depolarizátoru k povrchu elektrody

# Migrační proud

Mohou nastat dva případy transportu depolarizátoru k povrchu elektrody

a) depolarizátorem pouze elektroneutrální molekuly – limitní proud řízen pouze difúzí

- depolarizátor: nabité ionty – limitní proud ovlivněn difúzí i migrací iontů (potenciálový spád)
- eliminace migračního proudu použitím **indiferentního elektrolytu** – KCl, NaNO<sub>3</sub>; 50 – 100 x větší koncentrace indif. elektrolytu = migrační proud je téměř nulový

# Polarizace a depolarizační děje na elektrodách

- při polarografické analýze nejprve je zřetelný pomalý, velmi nízký lineární nárůst proudu daný nabíjecím proudem
- je-li v roztoku přítomen pouze základní elektrolyt (KCl), dojde asi při -1,8 V k náhlému prudkému nárůstu proudu → redukce  $K^+$  iontů
- dosažení značně záporných potenciálů na rtuťové elektrodě umožněno velkým přepětím vodíku na rtuti
- látky účastnící se elektrolytických procesů = **depolarizátory**
- depolarizátory se na polarografickém záznamu projeví vznikem charakteristické vlny

# Polarografická maxima

- na polarografických křivkách v důsledku rostoucího napětí vzrůstá velikost proudu nad hodnotu danou Ilkovičovou rovnicí
- poté klesá při určitém potenciálu (náhle či zvolna) na hodnotu difúzního proudu →
- na polarogr. křivce vznikají reprodukovatelná maxima ovlivňující správnost odečtení výšky vlny nebo vlnu zcela zakrýt
- v praxi se potlačují přidavkem povrchově aktivních látek – triton, želatina apod.



# Maxima prvního druhu

- vířivá maxima – výskyt ve zředěných roztocích depolarizátorů s nízkou koncentrací zákl. elektrolytu
- → v takovém prostředí je rtuťová kapka průchodem I nestejně polarizována → vede k rozdílnému povrchovému napětí
- Rozdílné povrchové napětí má za následek pohyb rtuti → pohybuje se i okolní roztok a k difúzi přibude i konvekce → vede ke zvýšení proudu
- Povrchově aktivní látky se adsorbují na elektrodě na místech s vysokým povrchovým napětím a potlačují konvekci
- Př: kyslíkové maximum = redukce kyslíku – nežádoucí → odstraní se probubláváním inertním plynem ( $N_2$ , He)

---

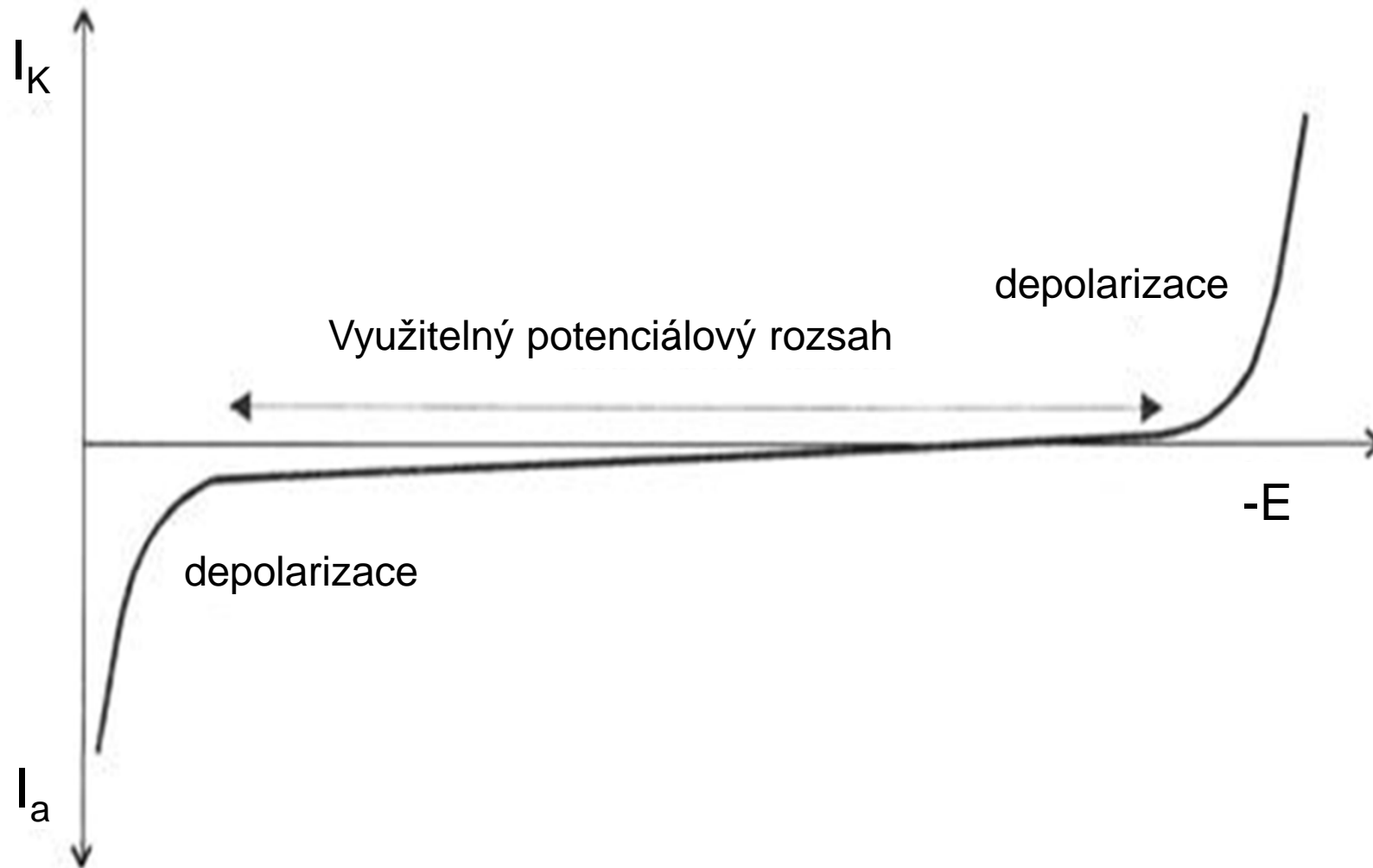
## Maxima druhého druhu

- vznikají v koncentrovaných roztocích elektrolytů při  $E$  negativnějších než  $E$  elektrokapilární nuly
- Souvisí s průtokovou rychlostí rtuti kapilárou  $\rightarrow$  tzn. s rostoucí výškou  $h$  rtuťového rezervoáru
- potlačuje se povrchově aktivními látkami + snížením výšky  $h$

# Úprava vzorku pro polarografická měření

- koncentrace stanovované látky v analyzovaném roztoku za použití tradiční techniky polarografie obvykle leží v oblasti kolem  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$
- k roztoku se přidává základní elektrolyt (KCl,  $\text{KNO}_3$ , roztok minerální kyseliny)
- možnost přidání komplexotvorných látek k maskování rušících iontů
- roztok promýván před analýzou proudem bublinek inertního plynu pro odstranění kyslíku → přítomnost  $\text{O}_2$  má rušivý vliv - projevuje se dvěma vlnami (redukce na peroxid vodíku a následovně na vodu)

# Příklad polarizační křivky základního elektrolytu



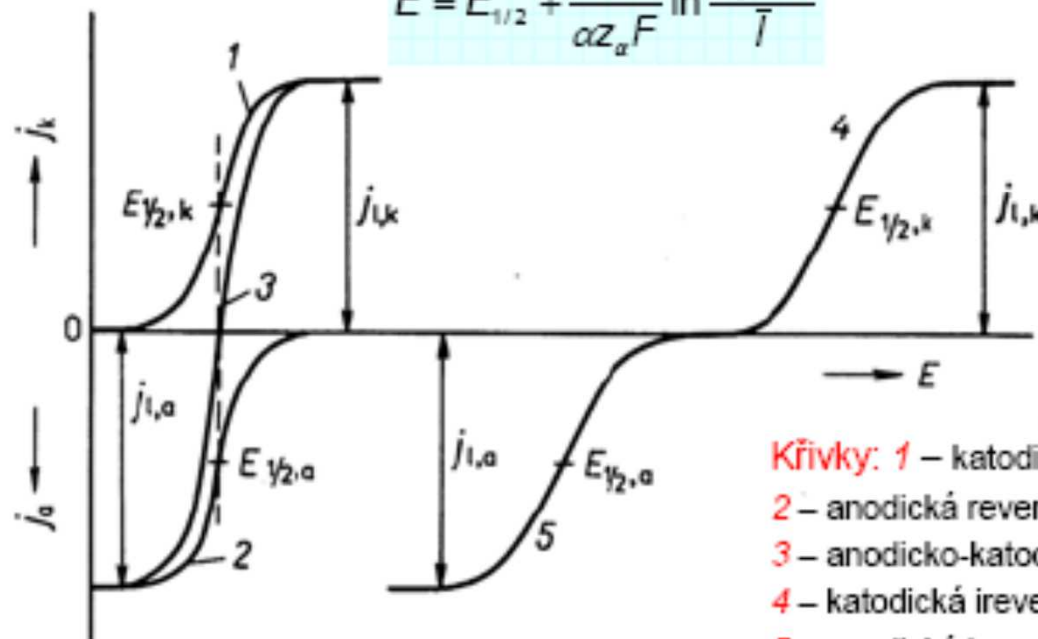
# Anodicko-katodická vlna pro reverzibilní a ireverzibilní polarografický děj

Rovnice anodicko-katodické reverzibilní difúzní vlny  
(Heyrovský-Ilkovič):

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{I}_{d,k} - \bar{I}}{\bar{I} - \bar{I}_{d,a}}$$

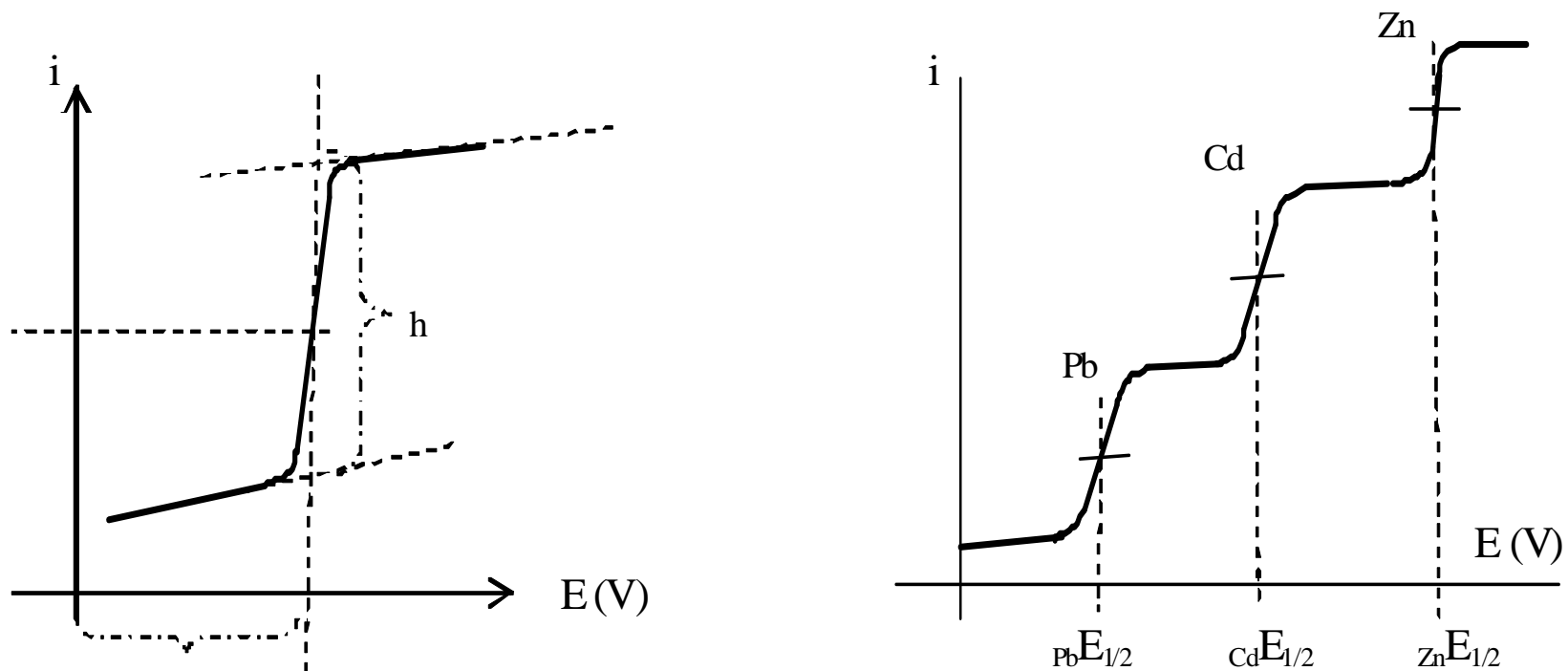
Rovnice katodické ireverzibilní difúzní vlny:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha z_a F} \ln \frac{\bar{I}_{d,k} - \bar{I}}{\bar{I}}$$



- Křivky: 1 – katodická reverzibilní  
2 – anodická reverzibilní  
3 – anodicko-katodická reverzibilní  
4 – katodická ireverzibilní  
5 – anodická ireverzibilní

# Polarografická vlna

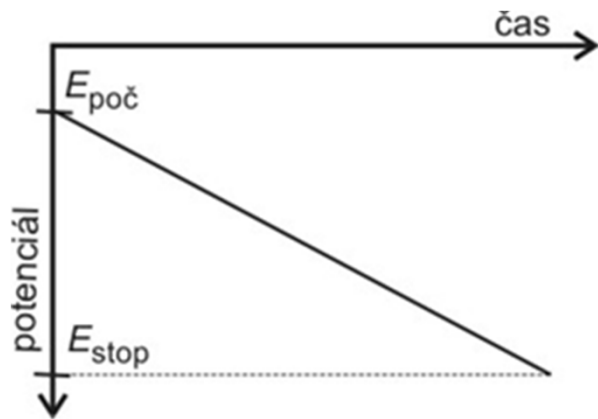


ukázka naměřených polarografických vln – hodnoty  $E_{1/2}$  – kvalitativní údaj → identifikace; výška vlny  $h$  – kvantitativní údaj → stanovení

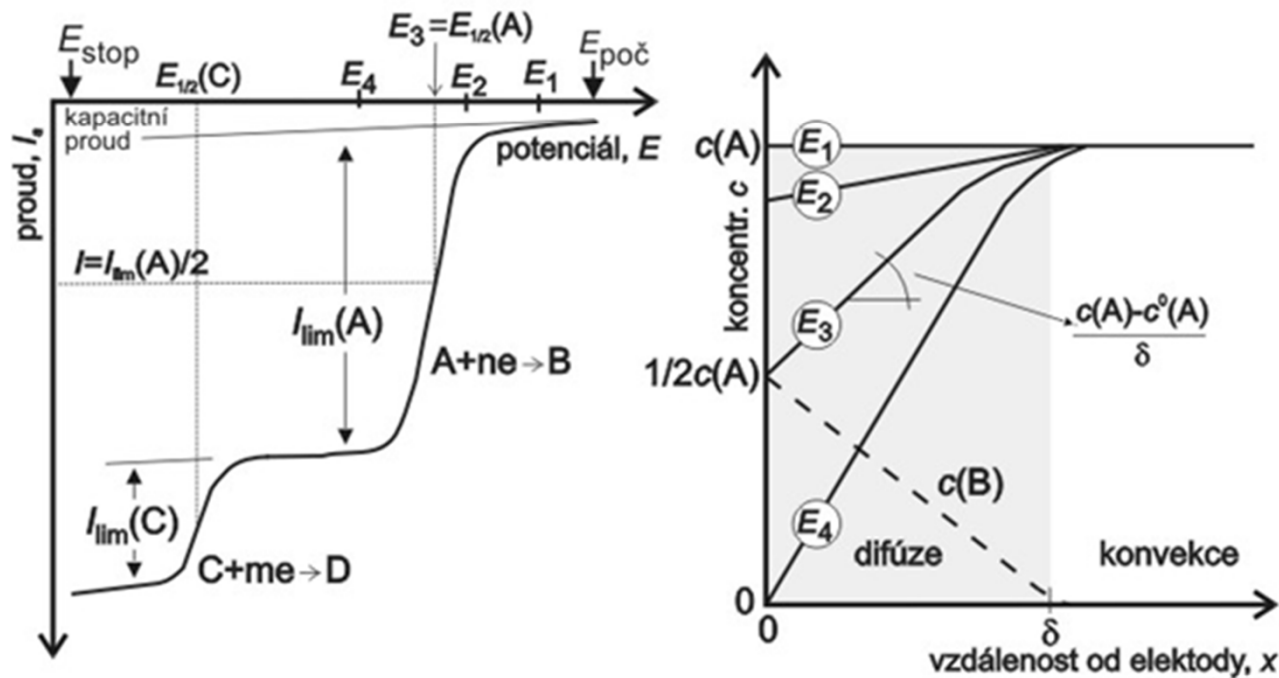
# Půlvolnový potenciál

- $E_{1/2}$  – hodnota elektrochemického potenciálu naměřená v polovině výšky polarografické vlny; = potenciál při dosažení poloviny limitního proudu  $I_{lim}$  - inflexní bod polarografické vlny
- $E_{1/2}$  má konstantní hodnotu nezávislou na koncentraci depolarizátoru (hodnoty jsou tabelovány) → je to kvalitativní údaj
- je-li v roztoku více složek s dostatečně odlišnými hodnotami  $E_{1/2}$  (o 0,2 V), vytváří každá složka svou vlastní vlnu. Získáme tak polarografické spektrum
- Pro lepší vyhodnocení hodnoty půlvolnového potenciálu  $E_{1/2}$  je lépe sestavit grafickou závislost  $dI/dE$  na  $E$

# Analytické využití polarografické vlny



půlvlnový potenciál,  $E_{1/2}$  – kvalitativní údaj;  
 limitní proud  $I_{\text{lim}}$  – údaj kvantitativní  $I_{\text{lim}} = Kc(A)$





# Ilkovičova rovnice – okamžitý difúzní proud

- Ilkovič vycházel z odvození výrazu pro koncentrační gradient při lineární difúzi ke rtuťové kapkové elektrodě
- Ilkovičova rovnice pro okamžitou hodnotu difúzního proudu má tvar:

$$I = k' \cdot z \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot (c - c^0)$$

I ... okamžitá hodnota difúzního proudu

k' ... numerická konstanta

z ... počet vyměňovaných elektronů

F ... Faradayova konstanta

D ... difúzní koeficient

m ... hmotnostní průtok rtuti

t ... čas

c ... koncentrace depolarizátoru v roztoku

c<sup>0</sup> ... koncentrace depolarizátoru na povrchu elektrody

# Ilkovičova rovnice – střední difúzní proud

- střední difúzní proud - význam pro praktickou polarografii ;určuje střed záznamu proudových oscilací
- V Ilkovičově rovnici pro střední difúzní proud vystupuje místo proměnného času doba kapky
- při polarografické analýze bývají všechny parametry v uvedené rovnici konstantní kromě koncentrace depolarizátoru na povrchu elektrody  $c^0$
- Před začátkem elektrodového děje platí  $c^0 = c$ , s rostoucím proudem  $c^0$  klesá a při dosažení limitního proudu  $c^0 = 0$

***Pro střední limitní difúzní proud tedy můžeme psát vztah:***

$$I'_D = k.z.F. D^{1/2}.m^{2/3}.t^{1/6}.c = k.c$$

$I'_D$  ... střední limitní difúzní proud

$k$  ... numerická konstanta

$I'$  ... střední difúzní proud

$k$  ... numerická konstanta ( $k = 6.k'/7$ )

$t$  ... doba trvání kapky

# Metody kvantitativní polarografické analýzy

- 1) metoda kalibrační přímky – proměří se řada kalibračních roztoků o známých koncentracích → sestrojí se závislost  $I [A]$  na  $c [mol.l^{-1}]$  → získá rovnice kalibrační přímky

dosazení  $I [A]$  zkoumaného vzorku do rovnice kalibrační přímky získáme koncentraci

- 2) stanovení metodou standardního přídávku

provedou se dvě měření – 1. neznámého vzorku, 2. neznámého vzorku s přídávkem roztoku stejného iontu o známé koncentraci → získají se dvě výšky vlny, které se dosadí do vztahu:

$$c_x = \frac{h_1 \cdot c}{h_2 + \frac{V_1}{V_2} \cdot (h_2 - h_1)}$$