

Elektroanalytická chemie

Současné trendy ve voltametrii



Elektrochemická rozpouštěcí voltametrie

- princip: předběžné nakoncentrování analytu na pracovní elektrodě → zvýšení koncentrace na elektrodě o několik řádů oproti roztoku → měřený signál je mnohem vyšší
- ***Nakoncentrování analytu se v praxi provádí dvojím způsobem:***
 - a) potenciostatickou elektrolýzou
 - b) adsorpcí

Elektrochemická rozpouštěcí voltametrie – s potenciostatickou elektrolýzou

Anodická a katodická rozpouštěcí voltametrie - ASV

- 1. kation kovu se katodicky vylučuje ve formě kovu (anodická)
- 2. kation kovu je anodicky převeden do vyššího oxidačního stavu tvořícího s některou složkou v roztoku nerozpustnou sloučeninu - zachytí se na elektrodě (katodická)
- 3. analyt se nakoncentruje na elektrodě při E , při kterém se rozp. materiál elektrody a vznikající ionty reagují s analytem za vzniku nerozpustné sloučeniny, která tvoří na elektrodě film a poté je katodicky rozpuštěna (katodická)

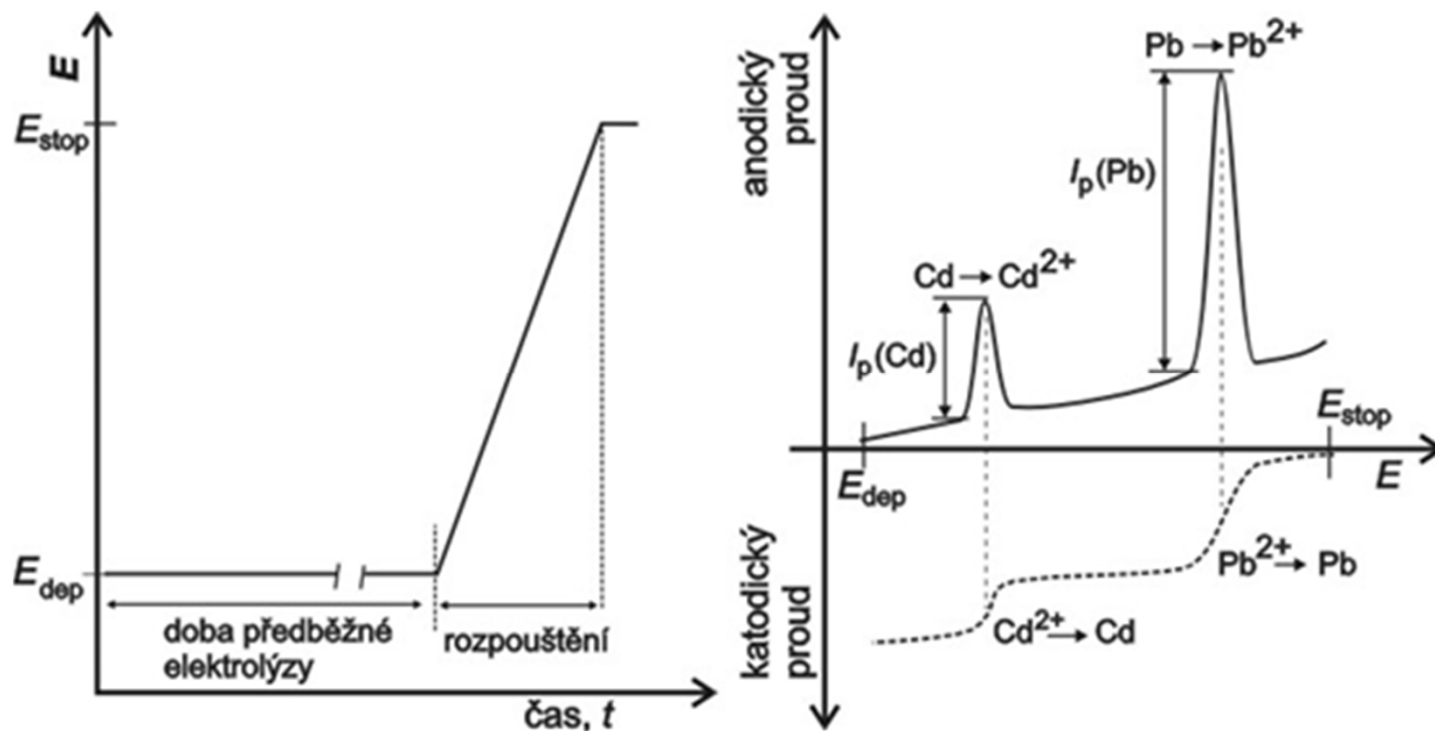
Anodická rozpouštěcí voltametrie - ASV

- 1. kation kovu M^{z+} se katodicky vylučuje ve formě kovu M^0 , který tvoří buď amalgam se rtuťovou elektrodou, nebo film na elektrodovém povrchu
- po určité době se předběžná elektrolýza přeruší a vyloučený kov se anodicky rozpouští (oxiduje) zpět do roztoku
- V praxi nejčastěji využívaná rozpouštěcí metoda
- předběžná elektrolýza probíhá při konstantním E_{dep} , který se volí v oblasti I_{lim} limitního proudu stanovovaných iontů

Anodická rozpouštěcí voltametrie - ASV

- při rozpouštění se E mění lineárně s časem od E_{dep} do pozitivních hodnot → při E blízkému půlvlnnému E se zaznamenává rozpouštěcí pík – jeho plocha je mírou koncentrace analytu
- velmi vhodná je pro ASV Hg filmová elektroda (MFE) – nižší mez detekce a úzké píky → dobrá selektivita stanovení
- další elektrody pro ASV – zlatá elektroda, různé typy uhlíkových elektrod

Anodická rozpouštěcí voltametrie - ASV



Potenciálový program a proudová odezva při ASV

Adsorpční rozpouštěcí voltametrie - AdSV

- analyt se na elektrodu nakoncentrovává adsorpcí při určitém potenciálu
- **elektrochemicky aktivní látky** – za daných podmínek se oxidují, či redukují na I/E křivce se projeví píkem– viz. ASV
- Elektrochemicky neaktivní látky – po adsorpci mohou při určitém potenciálu desorbovat → - projeví se tzv. **tenzametrickým píkem**
- **význam** – stopová analýza organických látek
- stanovení kovů – Ni^{2+} po tvorbě komplexu s Čugajevovým činidlem, stanovení Be (komplex s Beryllonem) a Al (komplex s Alizarinovou violetí)

Galvanostatická a potenciometrická rozpouštěcí analýza

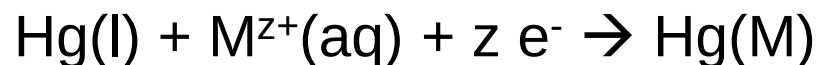
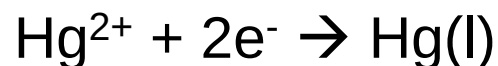
Galvanostaticá rozpouštěcí analýza

- látky vyloučené na elektrodě předběžnou elektrolýzou lze rozpouštět i **galvanosticky** ($I = \text{konst.}$)
- sleduje se závislost potenciálu pracovní elektrody na čase (křivka E-t)
- rozpouštění látky se projeví přechodovým časem τ – informační signál pro stanovení analytu (na základě kalibrace)
- speciální případ metody **chronopotenciometrie**
- u chronopotenciometrie se kontroluje proud a měří se potenciál (opak voltametrie)

Galvanostatická a potenciometrická rozpouštěcí analýza

Potenciometrická rozpouštěcí analýza (PSA)

- Nakoncentrovaná látka na elektrodě se rozpouští zpět do roztoku chemickou reakcí (čínidlem kyslík, Hg^{2+})
- Hg^{2+} - při předběžné elektrolýze se redukuje na Hg a tvoří na elektrodě film (MFE) – výhoda – tvorba nepatrného objemu rtuti na povrchu elektrody → citlivější stanovení
- kovy mohou tvořit se rtutí amalgam



Pulsní voltametrické (polarografické) metody

- metody pulsní voltametrie se liší způsobem a tvarem potenciálových pulsů vkládaných na elektrodu
- voltamogramy tvořeny „schůdky“
- pulsní metody jsou mnohem lepší ve spojení se rtuťovými elektrodami než s elektrodami z tuhých materiálů
- pulsní metody eliminují hlavní zdroj šumu – kapacitní proud → vyšší mez detekce
- Normální pulsní voltametrie (NPV) a diferenční pulsní voltametrie (DPV)

Pulsní voltametrické (polarografické) metody

- Po vložení potenciálového pulsu kapacitní proud (šum) I_c klesá s časem exponenciálně,

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

ΔE – amplituda vloženého pulsu

R – elektrický odpor v elektrochemické cele

t – čas od okamžiku vložení pulsu

RC – součin představující časovou konstantu systému

liitní difúzní proud (signál) klesá s druhou odmocninou času (tzn. podstatně pomaleji) – Cottrellova rovnice:

$$i_{\text{lim}} = \frac{nFD(\text{ox})^{1/2}}{(\pi t)^{1/2}} c(\text{Ox})$$

Pulsní voltametrické (polarografické) metody

- za stejnou dobu poklesne limitní difúzní proud (signál) podstatně méně než kapacitní
- vhodnou synchronizací vkládání pulsů a vzorkování proudu se dosáhne dostatečné eliminace kapacitního proudu
- koncentrační gradient u elektrody je po vložení pulsu podstatně větší než před jeho vložení → zesílení signálu

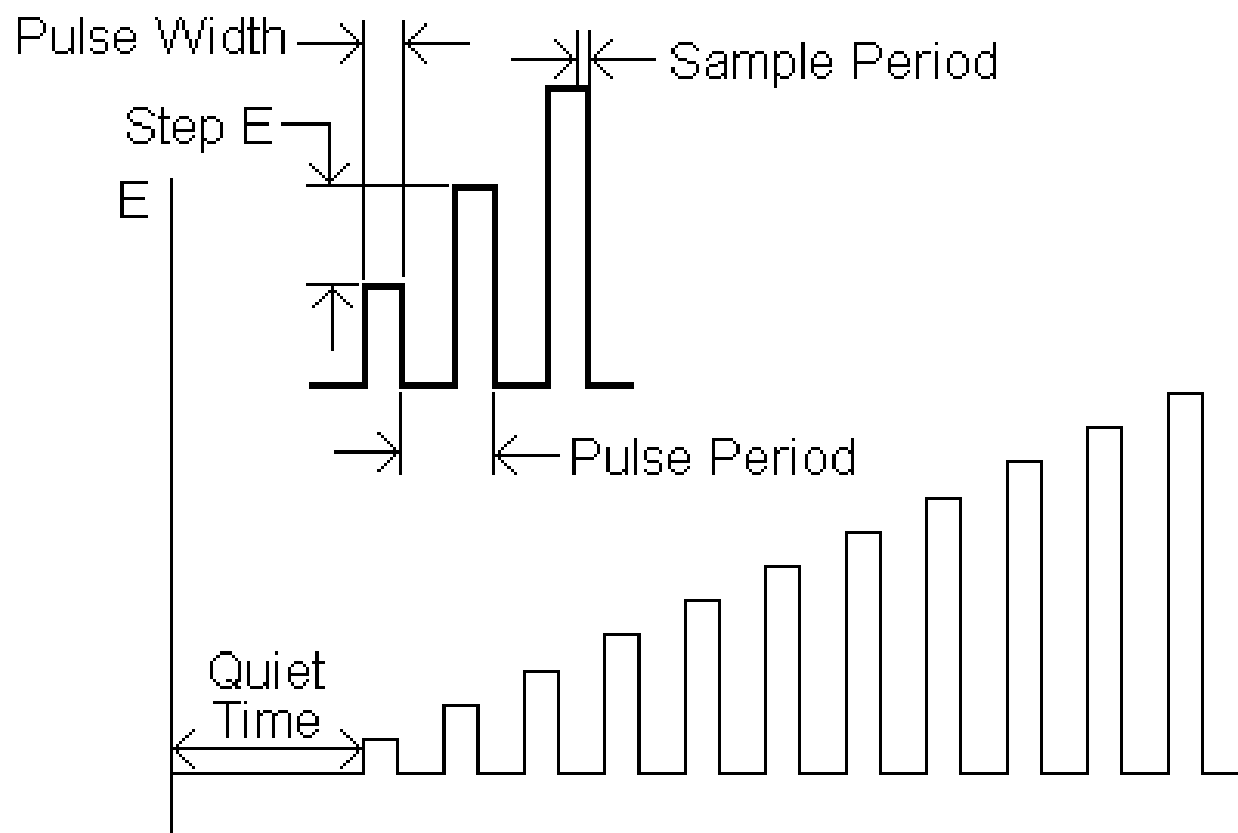
Pulsní voltametrické (polarografické) metody

Normální pulsní voltametrie

- na elektrodu jsou vkládány pulsy o šířce desítek milisekund a o postupně rostoucí amplitudě
- proud se zaznamenává na konci pulsu po dobu řádově jednotek až desítek milisekund
- při použití rtuťové kapkové elektrody je na každou kapku vložen jeden puls těsně před koncem doby jejího života

Pulsní voltametrické (polarografické) metody

Normální pulsní voltametrie - NPV



Potenciálový program; proudová odezva při NPV je t vlna

Pulsní voltametrické (polarografické) metody

Diferenční pulzní voltametrie

- z pulsních metod má v praxi největší význam
- na potenciál lineárně se měnící s časem se vkládá napěťový puls o amplitudě 10-100 mV a trvá řádově desítky milisekund
- v případě DPP je an každou kapku vložen jeden puls těsně před koncem doby jejího života (viz. NPP)
- registruje se rozdíl proudů změřených těsně před vložením pulsu a na jeho konci

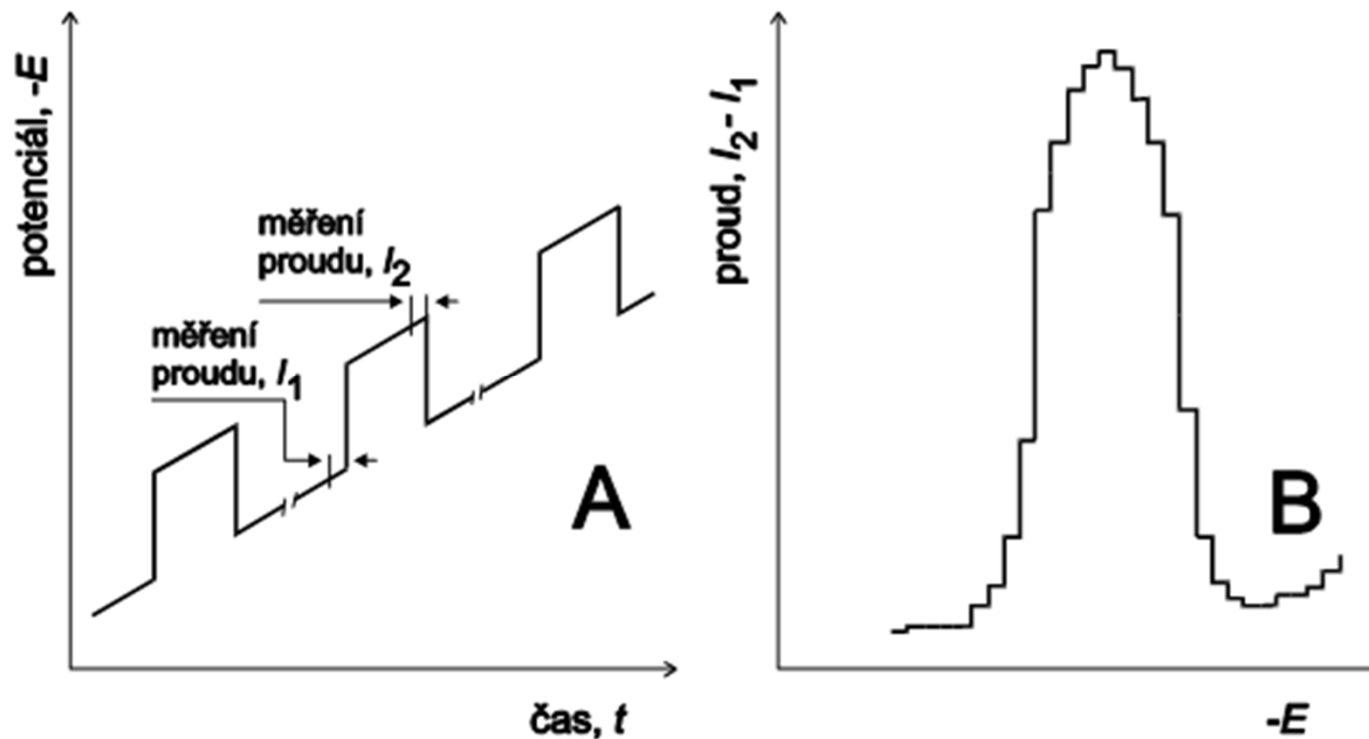
Pulsní voltametrické (polarografické) metody

Diferenční pulzní voltametrie

- registruje se rozdíl proudů změřených těsně před vložením pulsu a na jeho konci
- závislost rozdílu proudů ($I_2 - I_1$) na E má tvar píku
- píku – pro elektrochemicky reversibilní systémy je E v maximu píku blízký $E_{1/2}$ a jeho výška závisí na koncentraci
- výška píku roste s rostoucí amplitudou (zvýšení citlivosti), ale zároveň roste i šířka píku → zhoršení selektivity
- pro stanovení anorganických i organických látek

Pulsní voltametrické (polarografické) metody

Diferenční pulzní voltametrie



Potenciálový program a proudová odezva při DPV(P)

Přehled voltametrických metod

	<i>TECHNIKA</i>	<i>ELEKTRODA</i>	<i>DETEKČNÍ LIMIT [M]</i>	<i>TVAR ODEZVY</i>
1	DC polarografie	DME	10^{-5}	vlna
2	NP polarografie	DME	$5 \cdot 10^{-7}$	vlna
3	DP polarografie	DME	10^{-8}	pík
4	DP voltametrie	HMDE, solid	$5 \cdot 10^{-7}$	pík
5	SW polarografie	DME, solid	10^{-8}	pík
6	AC polarografie	DME, solid	$5 \cdot 10^{-7}$	pík
7	Chrono-amperometrie	HMDE, solid	10^{-5}	křivka
8	Cyklická voltametrie	HMDE, solid	10^{-5}	pík
9	Stripping voltametrie	HMDE, solid MFE	10^{-9}	pík
10	Adsorptivní stripping voltametrie	HMDE, solid	10^{-9}	pík
11	Adsorptivní katalytická stripping voltametrie	HMDE, solid	10^{-11}	pík

Aletrnativní elektrodové materiály

- nejběžnější jsou platina, zlato a různé modifikace uhlíku
- elektrody jiných kovů pouze pro speciální účely – využívá se specifických vlastností materiálu – jiné platinové kovy, stříbro, Wolfram, Rhodium, Mn, Cu apod.

Zlato

- podobné polarizační křivky jako u platiny
- méně se projevují elektrochem. děje spojené s adsorpcí a desorpcí H_2
- menší elektrokatalytické účinky než Pt → méně náchylné k otravám katalytickými jedy → v praktické voltametii se někdy dává přednost Au elektrodám před Pt elektrodami

Alternativní elektrodové materiály

Platina

- má výrazné elektrokatalytické účinky
- elektrochemické reakce na ní probíhají rychle
- elektrokatalytické účinky někdy nevýhodou → otravy katalytickými jedy



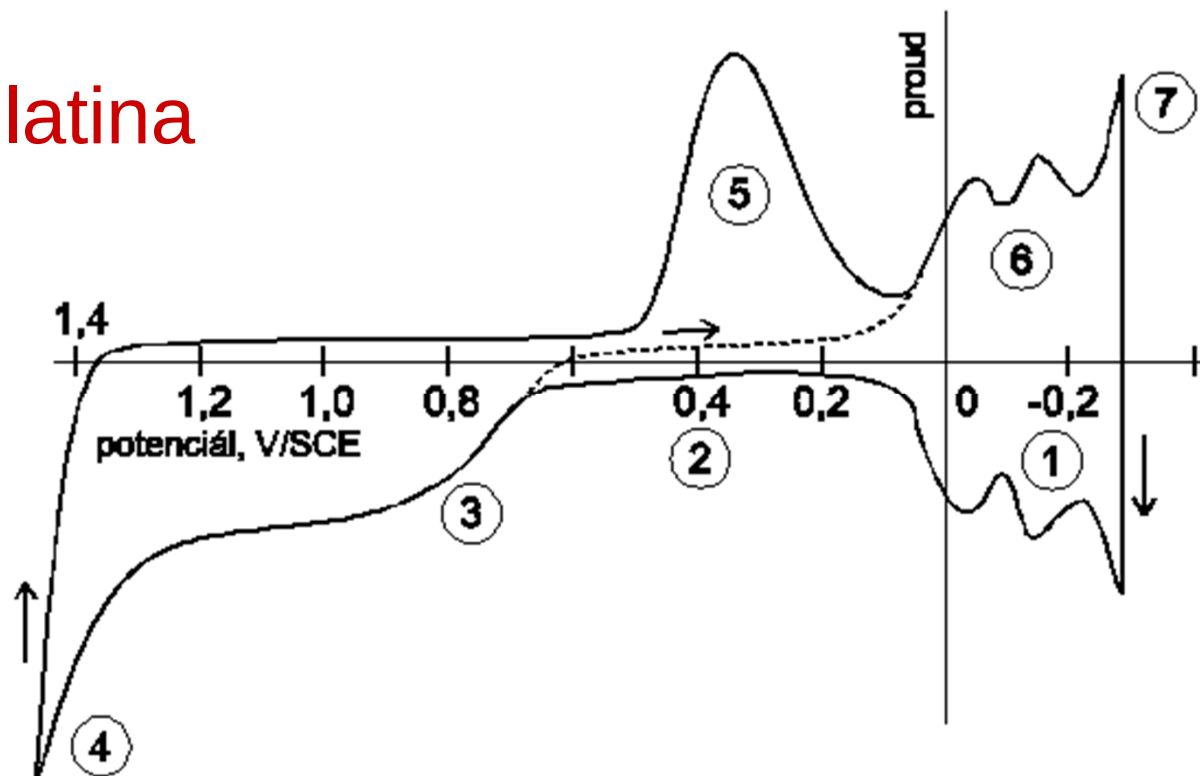
Bismut

- velmi příznivé elektrochemické vlastnosti
- v některých případech mohou úspěšně nahradit Hg elektrody
- elektroda – disk z kovového bismutu, film elektrolytický vyloučený na povrchu nosné elektrody



Aletrnativní elektrodové materiály

Platina



Polarizační křivka platinové elektrody v 1M H₂SO₄

1 – desorpce vodíku; 2 – čistý povrch platiny; 3 – oxidace Pt na oxidy; 4 – oxidace rozpouštědla, voda; 5 – redukce povrchových oxidů; 6 – adsorpce H₂ vzniklého redukcí H⁺; 7 – povrch elektrody zcela obsazen a dochází k úniku plynného H₂

Aletrnativní elektrodové materiály

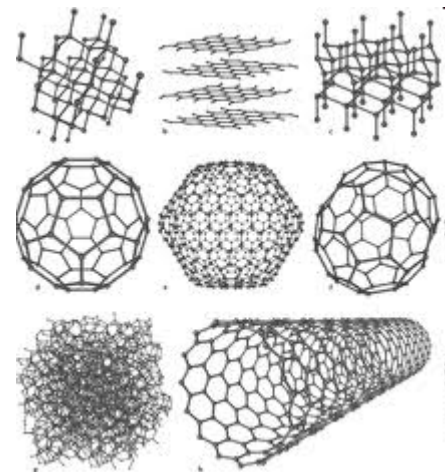
Uhlík

- v současnosti nejoblíbenější
- možnost užití celé škály modifikací v kombinaci s uhlíkovou elektrodou – snadno se modifikuje práškovými kovy, enzymy, tkáněmi, buňkami apod.
- druhy uhlíku na přípravu uhlíkových elektrod:

spektrální uhlík (grafit)

velmi porézní - nevýhoda

pyrolytický grafit – méně pórovitý než spektr. uhlík



Aletrnativní elektrodové materiály

Uhlík

Uhlíkové pasty

- smíchání uhlíkového prášku s hydrofobní, málo těkavou, inertní složkou – parafinový olej Nujol
- výhodou je široká oblast dostupných potenciálů
- snadná modifikace složení uhlíkové pasty (lze přidat kovy, oxidy, biologické složky – enzymy, buňky apod.)
- snadné obnovení povrchu elektrody vytlačáním pasty z těla elektrody a následné otření
- problém s reprodukovatelnou přípravou povrchu



Tělo uhlíkové pastové elektrody

Aletrnativní elektrodové materiály

Uhlík

Uhlíkový inkoust

- smíchání uhlíkového prášku s hydrofobní, málo těkavou, inertní složkou s vhodným org. rozpouštědlem
- výhodou je široká oblast dostupných potenciálů
- snadná modifikace uhlíkového inkoustu (lze přidat kovy, oxidy kovů apod.)
- výhodou je geometricky dobře definovatelný povrch elektrody
- na povrch uhlíkové tištěné elektrody lze imobilizovat biologicky aktivní složku (enzym, buňka, tkáň, apod.)

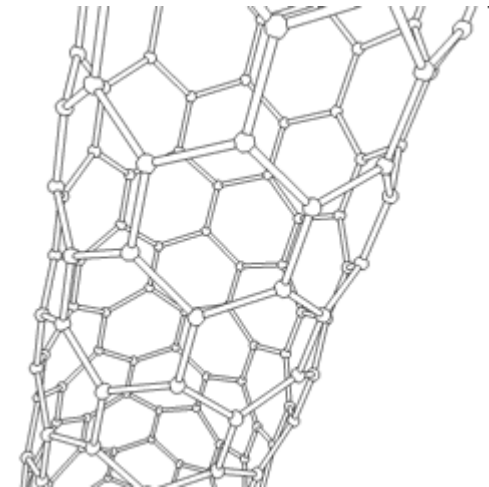


Alternativní elektrodové materiály

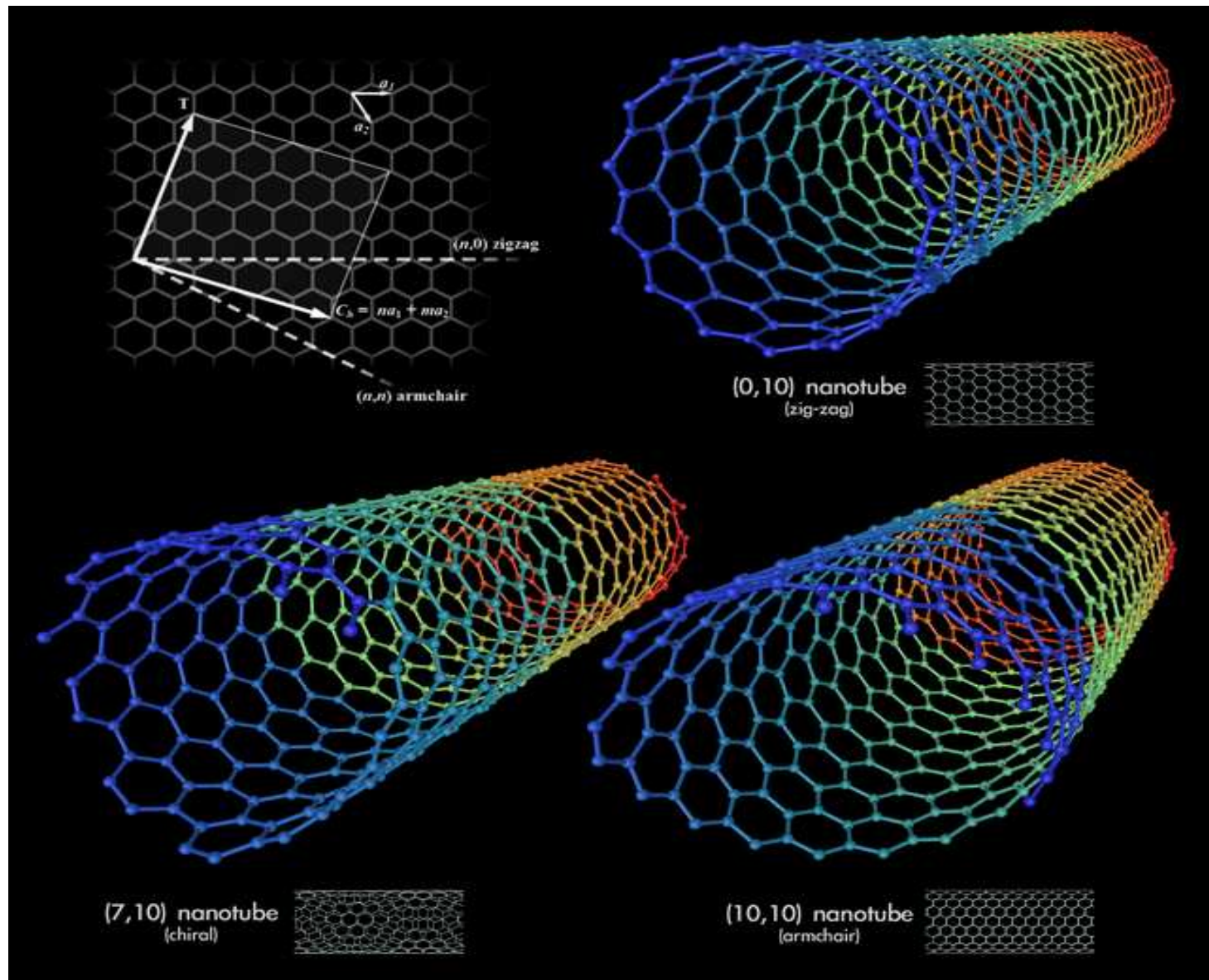
Uhlík

Uhlíkové nanotrubičky (carbon nanotubes)

- podlouhlé nanoútvary jejichž stěny jsou tvořeny atomy uhlíku
- $d = 1 - 100 \text{ nm}$; $l < 100 \text{ }\mu\text{m}$
- mohou být jedno či vícestěnné
- velmi nízký odpor, výborná vodivost
- příprava laserovou technikou z CO
- chemickou depozicí par
- obloukovým výbojem mezi dvěma C eldami
- vhodný materiál pro pastové eldy,
- pro mikroelektrody
- snadná modifikace enzymy apod.



Uhlíkové nanotrubičky



Praktické aplikace voltametrie a polarografie

- stanovení těžkých kovů v odpadních vodách
- stanovení endogenních a exogenních biologicky aktivních látek
- stanovení léčiv a jejich metabolitů v biologickém materiálu
- možnost měření „in vivo“ – sledování fysiologicky aktivních látek produkovaných v živém organismu (měřicí čidlo se zabuduje přímo do živé zkoumané tkáně)
- stanovení téměř většiny iontů (mimo B, F, H, Li a většiny lanthanoidů a aktinoidů – mimo U a Pu)

Praktické aplikace voltametrie a polarografie

- Stanovení organických látek projevujících se katodickou vlnou – aldehydy, ketony, heterocyklické sloučeniny (O,S,N), alkaloidy, vitaminy, hormony, steroidy, sacharidy
- Stanovení organických látek projevujících se anodickou vlnou
 - a) skupiny reagující se rtutí: -Cl, -Br, -I, -SH
 - b) oxidovatelné látky: -NH-NH-; OH-Ar-OH; OH-Ar-NH₂; NH₂-Ar-NH₂; HO-C=C-OH; Ar-NHOH atd.



Clarkova elektroda

- ampérometrický senzor pro stanovení plyných látek v plynné i kapalné fázi – tzv. membránový senzor
- elektrody odděleny od analyzovaného prostředí permeabilní polymerní membránou (skr zní projde jen plynná látka)
- Využití: stanovení O_2 v krvi →
 O_2 projde skrz membránu z analyzovaného prostředí do filmu elektrolytu a jím k Pt elektrodě, kde se redukuje dle rovnice:



- vzniká **redukční proud** = míra koncentrace kyslíku

Clarkova elektroda

- senzorem prochází stacionární proud, jehož velikost je řízena výhradně transportem analytu membránou

$$I_{\text{lim}} = \frac{nFAD}{\delta} (c - c_0)$$

c – koncentrace

c_0 – koncentrace na

δ – tloušťka difúzní vrstvy

D – difúzní koeficient

- tento proud je přímo úměrný koncentraci analytu

Clarkova elektroda – amperometrický sensor s membránou

- důležitým prvkem biosenzorů
- na membráně imobilizována vrstvička enzymu
- stanovení glukózy v krvi →
 $\text{Glu} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{k.glukonová}$



Leland C. Clark

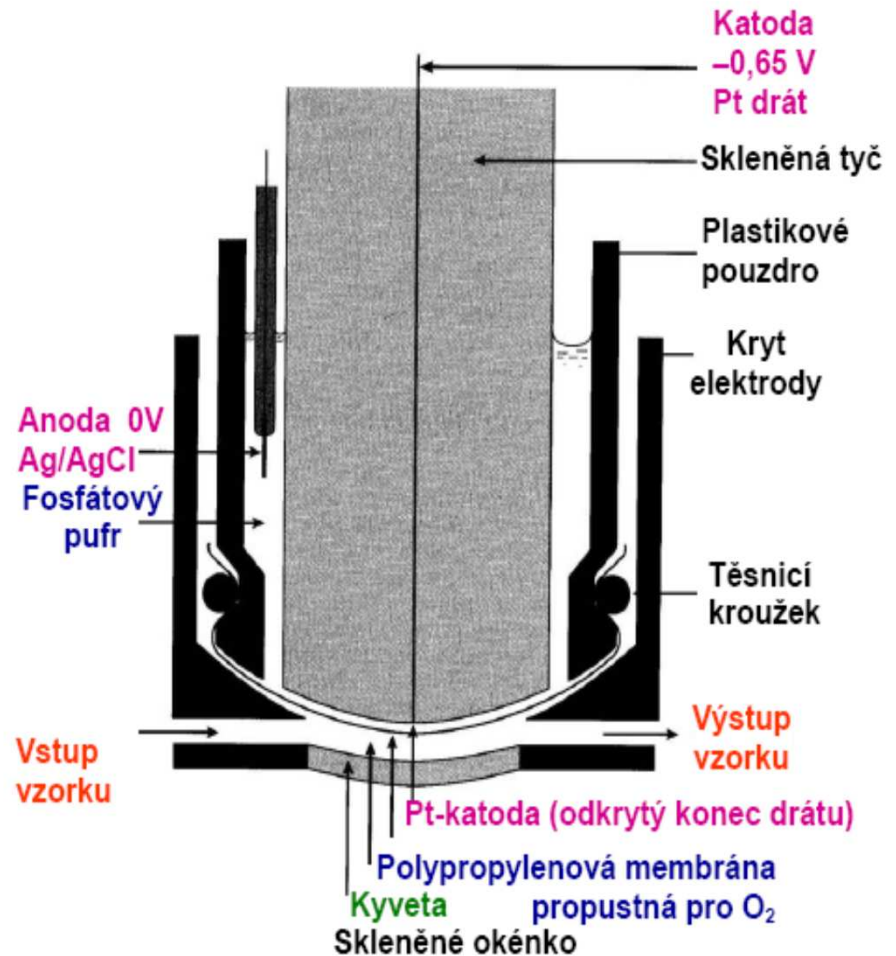


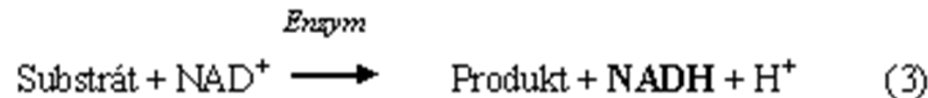
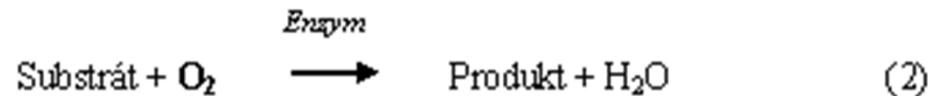
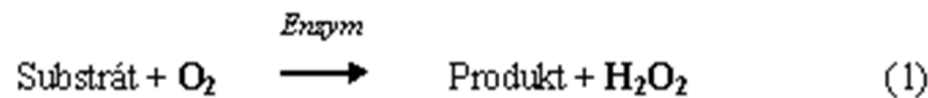
Schéma Clarkovy elektrody

Amperometrické biosenzory

- Amperometrie = metoda při níž je analyt stanoven z velikosti proudu procházejícího pracovní elektrodou při konstantním E

Princip amperometrických biosenzorů

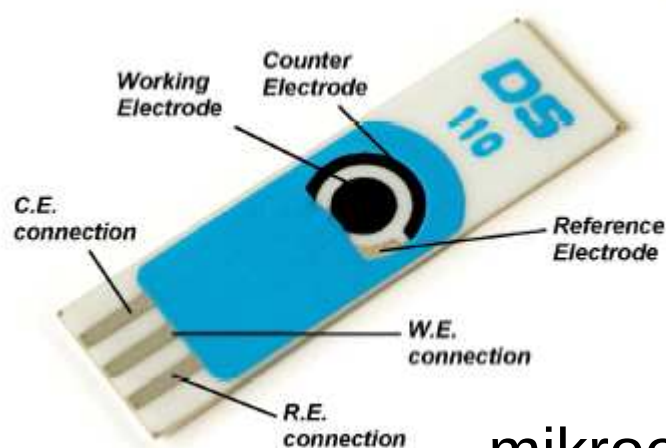
- substrát reaguje s kyslíkem (či NAD^+) za vzniku produktů (za přítomnosti enzymu, či jiné biologicky aktivní látky)



- tyto produkty (hlavně H_2O_2 a NADH^+) poskytují proudový signál vzniklý jejich elektrochem. reakcí na pracovní elektrodě

Praktické aplikace amperometrických biosenzorů

- Stanovení glukózy v krvi – součást kitů pro měření aktuální koncentrace glukózy v krvi –
- možnost dávkování inzulínu kanylou přímo do těla
→ odstranění injekční aplikace inzulínu
- Stanovení glukózy, ethanolu, methanolu, biogenních aminů v potravinách
- Výhody – velmi malé – možnost sestavení mikroelektrod, nízké pořizovací náklady



mikroelektroda