

12. Polarografie a voltametrie

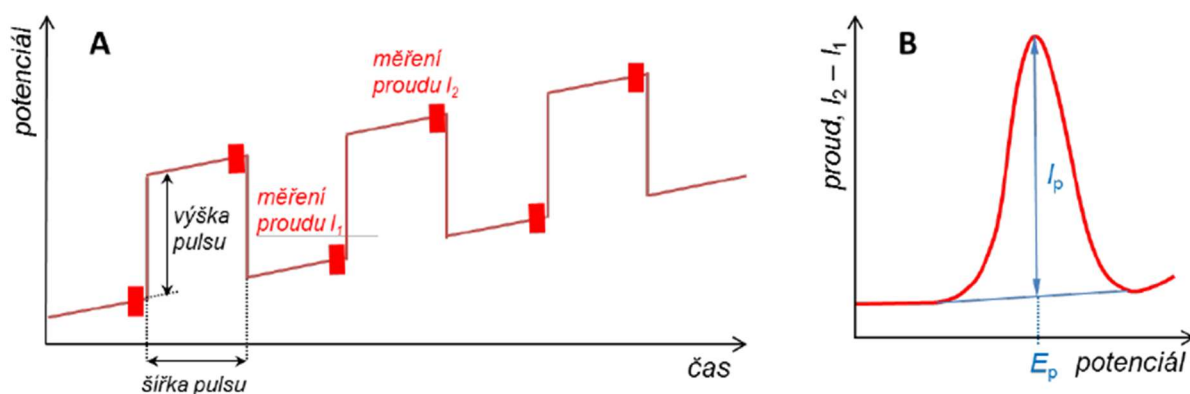
Úvod

Polarografie a voltametrie jsou analytické metody, při nichž se sleduje proud procházející pracovní elektrodou ponořenou do analyzovaného roztoku v závislosti na potenciálu, který se na tuto elektrodu vkládá z vnějšího zdroje. V přítomnosti analytu při vhodném potenciálu, charakteristickém pro daný analyt, prochází elektrodou elektrolytický proud, jehož velikost je přímo úměrná koncentraci analytu v roztoku. Název **polarografie** náleží voltametrickým metodám, které používají jako pracovní kapající rtuťovou elektrodu.

Objev polarografie **Jaroslavem Heyrovským** se datuje k 10. 2. 1922. Za rozvoj této metody, která byla až do konce 50. let minulého století jednou z nejdůležitějších metod v analytické chemii, obdržel prof. Heyrovský Nobelovu cenu (1959). V současnosti se již klasická polarografie nevyužívá k analytickým účelům, neboť není pro většinu dnešních aplikací dostatečně citlivá. Stala se však základem dnes používaných velmi citlivých metod, z nichž zejména rozpouštěcí voltametrie patří k nejcitlivějším analytickým metodám. Diferenční pulsní anodická rozpouštěcí voltametrie (DPASV – differential pulse anodic stripping voltammetry) umožňuje stanovit v roztocích stopová množství iontů kovů (v řádu nmol l⁻¹).

Princip

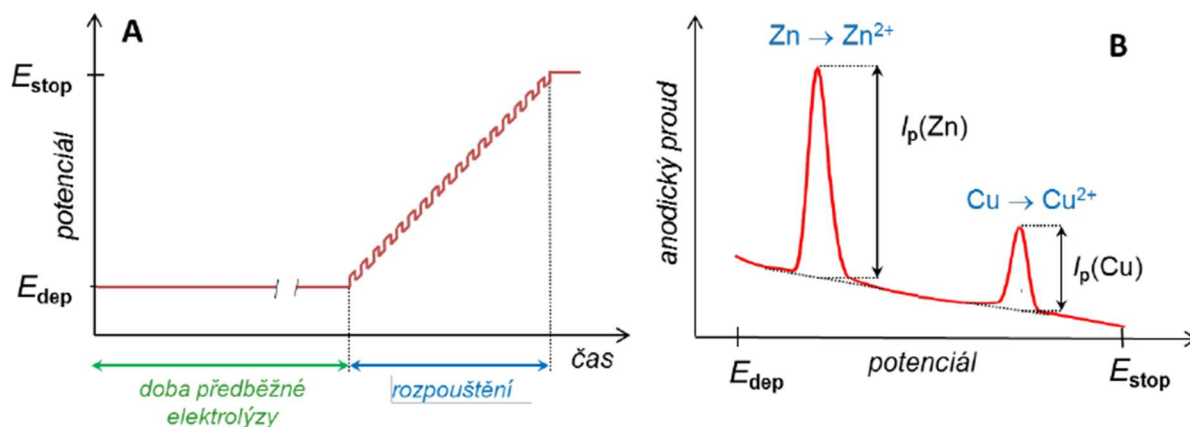
V diferenční pulsní voltametii (DPV) je na pracovní elektrodu aplikován potenciál lineárně se měnící s časem a na něj se vkládají potenciálové pulsy s konstantní výškou (obr. 12-1A). Proud se snímá v krátkých časových intervalech těsně před vložením pulsu a před koncem pulsu. Registrují se rozdíly proudových hodnot ($\Delta I = I_2 - I_1$) a vynášejí se proti hodnotám lineárně se měnícího potenciálu (potenciálové rampy). Takto získaný voltamogram má tvar píku (obr. 12-1B), jehož výška (proud píku I_p) je přímo úměrná koncentraci odpovídajícího analytu. Potenciál píku (E_p) je údajem kvalitativním, který lze použít k identifikaci analytu.



Obrázek 12-1. Diferenční pulsní voltametrie. A – schématické znázornění potenciálových pulsů a intervalů měření proudu. B – diferenční pulsní voltamogram.

Metody rozpouštěcí voltametrie (SV – stripping voltammetry) dosahují velmi nízkých mezí detekce, neboť využívají předběžného nahromadění analytu na elektrodě. V anodické rozpouštěcí

voltametrickou (ASV), která je vhodná pro stanovení stopových množství kovových iontů, je analyt nahromaděn na pracovní elektrodě předběžnou elektrolýzou za konstantního potenciálu E_{dep} (obr. 12-2A). Potenciál je volen tak, aby při něm docházelo ke kvantitativní redukci iontů, tedy v oblasti limitního proudu pro daný ion. Doba předběžné elektrolýzy závisí na množství analytu: čím menší je jeho koncentrace, tím delší doba elektrolýzy se volí. Po předběžné elektrolýze je nahromaděný analyt (kov) rozpouštěn zpět do roztoku anodickou polarizací metodou DPV (obr. 12-2A) a zaznamenává se příslušný voltamogram (obr. 12-2B).



Obrázek 12-2. Anodická rozpouštěcí diferenční pulsní voltametrie. A – potenciálový program; B – proudová odezva (voltamogram).

Úkol

1. Metodou diferenčně pulsní voltametrie s visící rtuťovou kapkovou elektrodou zaznamenejte voltamogram směsi obsahující kademnaté, olovnaté a zinečnaté ionty. Pomocí tabulek půlvlnových potenciálů přiřadte proudové signály (píky) jednotlivým iontům.
2. V tomtéž vzorku stanovte obsah kademnatých iontů metodou přidavku standardu.

Přístroje, pomůcky a chemikálie

- Potenciostat/galvanostat Autolab se softwarem NOVA 2.1 (Metrohm Autolab B.V., Nizozemí)
- Pracovat budete v tříelektrodovém zapojení. Sestava obsahuje rtuťovou kapkovou pracovní elektrodu, referentní argentchloridovou elektrodu (Ag/AgCl/3M-KCl) a pomocnou uhlíkovou elektrodu, do měřeného roztoku je dále ponořena hadička pro přívod dusíku a míchadlo. Přepínač na ovládacím panelu stojanu rtuťové elektrody (663 VA Stand) je nastaven do polohy SMDE.
- Skleněné polarografické nádobky, odměrná baňka 50 ml obsahující vzorek, automatické mikropipety, špičky.
- Standardní roztok kademnatých iontů ($0,01 \text{ mol.l}^{-1}$), vzorek směsi třech kovových iontů, $0,1\text{M-HNO}_3$.


Pracovní postup

1. Zapněte přístroj Autolab stisknutím tlačítka ON, zároveň zapněte modul IME663 (pro regulaci míchání a bublání N_2) a počítač. Do stojanu přístroje vložte referentní elektrodu, která je uchovávána v roztoku 3M-KCl, zároveň zkontrolujte, že solný můstek elektrody je dostatečně naplněn elektrolytem (3M-KCl). Otevřete software NOVA 2.1, klikněte na ikonu Open library, v oddílu Data zvolte složku, do které se budou ukládat naměřená data a po kliknutí pravým tlačítkem myši zvolte Make default. V záložce My procedures dvojklikem otevřete metodu DPV-CHI_komplet. Po načtení metody je přístroj připraven k měření.
2. Do polarografické nádobky odpipetujte **17 ml destilované vody a 2 ml 0,1M- HNO_3** . Elektrody včetně míchadla a hadičky pro dusík opláchněte destilovanou vodou. Nádobku opatrně s ohledem na křehkost elektrod vložte do stojanu rtuťové elektrody a spusťte měření tlačítkem ►. Roztok se bude 300 s probublávat dusíkem a poté bude změřen voltamogram základního elektrolytu (ZE) ve třech opakováních.
3. Vzorek připravený v 50 ml odměrné baňce doplňte destilovanou vodou po rysku a dobře promíchejte. Po ukončení záznamů ZE se na obrazovce objeví pokyn **přidej vzorek**. Neobsazeným otvorem v držáku elektrod přidejte pomocí automatické mikropipety do ZE **1 ml vzorku** a klikněte na OK. Voltamogramy budou zaznamenávány ve třech opakováních. Po skončení měření se objeví pokyn **přidej standard**. Do stejného roztoku přidáte **10 ul standardu** kademnatých iontů a kliknete na OK. Dále vás metoda navede na přidání dalších dvou přídavek standardu. Po skončení průběhu měřicí metody byste měli mít voltametrický záznam ZE, vzorku a třech přídavek standardu. **Z polarografické nádobky vylejete roztok do odpadní nádoby na rtuť!** Polarografickou nádobku důkladně promyjte (3x obyčejnou vodou a pak 3x destilovanou vodou).
4. Celý postup zopakujte ještě dvakrát. Po ukončení práce naměřená data uložte (File→Save As) pod svým jménem a data vyhodnoťte. Referentní elektrodu nezapomeňte vyjmout, opláchnout destilovanou vodou a vrátit do roztoku 3M-KCl.

Pozn.

- Ve voltamogramu základního elektrolytu by neměly být přítomny žádné píky! V opačném případě se jedná o kontaminaci, např. špatně vypláchnutou polarografickou nádobku. ZE musíte připravit znovu.
- Metoda je nastavena automaticky na jednotlivé kroky, které se v případě potřeby dají přeskočit pomocí tlačítka ►, nebo ukončit pomocí tlačítka stop.
- Před výměnou roztoků spusťte manuálně přívod N_2 na ovládacím panelu stojanu rtuťové elektrody přepnutím páčky deaeration do polohy I, aby v hadičce pro N_2 nezůstala kapalina, která by mohla kontaminovat váš vzorek. Po výměně roztoků přívod N_2 přepněte zpět do polohy 0. Software v metodě spouští bublání N_2 automaticky.
- V průběhu záznamu voltamogramu nesmí být zapnuto bublání ani míchání.
- Po ukončení měření se kapilára rtuťové elektrody nechává ponořená v nádobce s destilovanou vodou.

Vyhodnocení

1. V kartě naměřených dat klikněte na čtvercové okénko s kulatou šipkou (měření vzorku, přídavek 1, přídavek 2 nebo přídavek 3). Šipkami (←...→) zvolte křivku, kterou chcete hodnotit a dvojklikem na Peak search se vám otevře automaticky vyhodnocený voltamogram. V případě potřeby je vyhodnocení proudu píků možno manuálně upravit. Poté se vraťte zpět pomocí šipky ⊖ a vyhodnocená data zobrazte kliknutím na ikonu Show data . Potřebné kvalitativní i kvantitativní údaje si zkopírujte do Excelu.
2. Kvalitativní vyhodnocení proveďte pomocí tabulek půlvolnových potenciálů, kdy signály (píky) přiřadíte k jednotlivým iontům.
3. Kvantitativní vyhodnocení metody přídavku standardu proveďte pomocí extrapolace. Do grafu závislosti proudu píku (nA) na látkovém množství přidaného standardu (nmol) vynesete naměřené hodnoty, kdy látkové množství Cd²⁺ ve vzorku bude rovno 0 nmol. Tam, kde spojnice trendu lineární regrese protíná osu x, leží hledaná absolutní hodnota látkového množství Cd²⁺ v 1 ml vzorku.
4. Výsledek uveďte v µg/50ml.



Literatura

Barek J., Opekar F., Štulík K.: Elektroanalytická chemie. Karolinum, Praha 2005.

Kontrolní otázky

1. Vysvětlíte princip stejnosměrné (DC) polarografie, diferenčně pulzní voltametrie (DPV) a anodické rozpouštěcí voltametrie (ASDPV).
2. Popište voltametrický elektrodový systém a funkci jednotlivých elektrod.
3. Jak vyhodnotíte kvalitu a kvantitu analytu z DC- a DP-voltamogramu?
4. Vysvětlíte pojmy difúzní a kapacitní proud.
5. Vysvětlíte princip stanovení metodou přídavku standardu.