



ЧЛАНЦИ



Жиржи БАРЕК,¹ Ференц Т. ПАСТОР²

1. Карлов Универзитет у Прагу, Факултет природних наука, Катедра за аналитичку хемију, UNESCO лабораторија за електрохемију животне средине, Праг, Република Чешка

2. Хемијски факултет, Универзитет у Београду

Е-пошта: barek@natur.cuni.cz

ПОЛАРОГРАФИЈА И ВОЛТАМЕТРИЈА НА ЖИВИНИМ ЕЛЕКТРОДАМА – НЕКАДА, САДА И У БУДУЋНОСТИ

Посвећено усјомени на професора Јарослава Хејровског, њоводом њедесетогодишњице Нобелове награде за њоларографију.

екс је њис ис риј, г л и и
м и с и д ејр ј њрине е и и елек р д
елек р ли и и, и е м и с и и њр и
е, њред с и и е д с и, њ г м њедесе і
ди и е д деле ел е њр де емиј
кри еир ј њ л р њр "ски ме г ли е. еке
и њ еједи е им рикс^{а)} њ л р њр "иј и л
ме риј и и имелек р д м с ј ек ј
е ме де к јим і с ње г се њ р е д е с њри
ме и ијим с њек р ме ријским е и к м и ме
д м д ј . е" и иј њрем и р к и др
, елик р и, се и с, и ер л с и
ир к њрине и с и д њрил і л ме ријским
е и к м, и њ ред и е њр и е е селек и
с и. и се њ л р њр "иј и е њрине и л
м дер им ли и ким л р риј м е њ г је
њреди и е д к иј ј л с и и њ кл и и и
е њ е л и д и ји р ије и ме г. л
р њр "ски и л ме ријским е ди и и јелек
р ди еим и ј л і елек р ли и к ј
емији, и њ сле и е д њедесе і ди д д деле е
л е њр де њ л р њр "иј.

Кључне речи: и и елек р де, њ л р њр "иј,
л ме риј, ли и к л с и и е и
е среди е.

ОД

есетог децембра 1959. године Професор арослав ејровски (Jaroslav Heyrovský) је из руку краља ведске устава долфа VI примио Нобелову награду за хемију за откриће и развој поларографских метода анализе (лика 1). Педесетогодишњица овог значајног догађаја је свакако добар разлог да се осврнемо на

историју поларографије, сумирамо садашњи статус поларографије и волтаметрије на живиним електродама и да покушамо да предвидимо даљи развој у тој области. а би обележило годишњицу, +ешко хемијско друштво је организовало међународну конференцију о модерним електроаналитичким методама која је одржана у Прагу од 10. до 13. децембра 2009. и јасно показала да је пионирски рад професора арослава ејровског имао значајан утицај на многе научне и технолошке дисциплине, пре свега хемију, биологију, медицину, науку о материјалима и заштиту животне средине. Меморијална конференција је за тему имала велики број савремених трендова у електроаналитичкој хемији, од развоја важних теоријских и методолошких приступа до најновијих практичних примена, као што се може видети из зборника радова објављеног у Chemické Listy,¹ журналу +ешко хемијског друштва у коме је први научни рад о поларографији објављен пре скоро деведесет година.

СТО А

4 ела прича о поларографији је почела деветог фебруара 1922. када је професор ејровски закључио да би било интересантно мерити проток струје кроз капљућу живу у раствору електролита. 6 ист из лабораторијског дневника професора ејровског (лика 2) се може сматрати као крштеница поларографије. 7-иста, следећег дана, десетог фебруара 1922. он је мерио прву зависност протока струје од потенцијала кроз капљућу живину электроду (DME - dropping mercury electrode) лика 3, а неколико месеци касније, јуна 1922. је публиковао први научни рад² о електролизи на капљућој живиној електроди (лика 8), коју је касније назвао поларографијом.

Професор ејровски је одмах схватио да снимање горе описане зависности, тачку по тачку, дуго траје и да би компликовало практичну примену новог метода. 7ато је следеће године са својим сарадником про-

^{а)} атрикс је све то анали ирани у орак садр и, и у ев саме супстанце која се одре ује.

ПРИНЦИПИ ПОЛАРОГРАФИЈЕ

оларо рафија је тре ара вијена (откривена, и ми ена) аналити ка метода која се аснова на електроли и. рве две, елек тро равиметрија и кулометрија, мада јо увек нала е примену у појединим анали ама, се све ма е користе и отово ви е не ра - вијају о ројни о рани е а. аспротив томе и поларо рафије се ра вила велика рупа метода са аједни ким именом волтаме трија, док је термин поларо рафија адр ан а волтаметријске те нике код који је радна електрода кап у а ивина електрода.

ап у а ивина електрода (ена . DME види лавни текст) је усправна стаклена цев ица, нај е е ду а ка око 20 сан тиметара и пре ника око пола сантиметра, која се ове капилара о једва вид иво канала у средини кро који проти е ива. од класи не (која се види на слици 6 лавно текста), какву је користио ејровски, капилара је са ор е стране цревом споје на са ре ервоаром иве. о и крај капиларе је уро ен у раствор који се испитује. ива која исти е кро отвор на дну капиларе формира малу кап и та кап је радна електрода. ако ива непре кидно те е кро капилару, на сваки 2 до 5 секунди кап иве толи ко нарасте да отпадне са повр ине капиларе и одма по и е формира е нове. лектри ни контакт и ме у капи на дну иви но сту а у капилари и потенциостата, уре аја који контроли е ен потенцијал и мери ја ину струје која кро у прола и, оствар ује се ура а ем краја ице која води до инструмента у иву у ре ервоару. анас се у лавном користе новији типови код који је капилара са ор е стране директно спојена са ре ерво ар ом иве. од и је идростати ки притисак натно ма и не о код класи не поларо рафије - висина сту а иве је само висина саме капиларе и неколико сантиметара у самом ре ервоару, насуп рот уо и ајени пола метра до метар код класи не . о ма е идростати ко притиска се користе или капиларе са ве им унутра им пре ником, или се потре ан притисак оствар ује а отом под притиском. роток иве кро капилару контро ли е се вентилом, металном и лом која, по потре и, отвара и ав твара отвор на вр у капиларе. редност ови електрода је контро ла протока иве која омо у ава да осим као оне мо у да раде и као електроде са висе ом ивином капи (ен . HMDE) и као ста ционарне (ен . SDME). одатна контрола код ови електро да је остварена тиме то се не ека да се кап откине од капиларе под дејством равитације ве се у е еном тренутку откида удар цем т в. еки а у капилару.

+ сим радне електроде у испитиваном раствору се нала е јо две електроде, помо на и референтна. омо на слу и да се преко е автори струјно коло. + и но је мно о ве е повр ине од рад не и како је потре но да не реа ује са раствором и не раствара се услед проласка струје, и ра ује се од племенити метала, отово увек платине или од дру и инертни материјала, нпр. рафита. / еферентна електрода има сталан и по нат потенцијал и у односу на у се мери потенцијал радне (ивине) електроде. ај е ко ри ене референтне електроде су аси ена каломелова електрода ији је потенцијал око 250 mV и тромоларна сре ро-сре ро лоридна електрода са потенцијалом од при ли но 200 mV у односу на стандардну водони ну электроду ији се потенцијал у има а нулу.

1 волтаметрији (и поларо рафији) се потенцијал радне елек троде ме а током времена и при томе мери ја ина струје. о ије на ависност ја ине струје (I) од потенцијала радне електроде (у поларо рафији) (E) се на ива волтамо рамом (поларо ра мом) односно I-E кривом (слика) и она се користи а анали у.

ива се раствара на потенцијалима и над око 600 mV, а када су у раствору присутне врсте које комплексирају јоне иве или са има раде сла о растворне соли и на не то ни им потенцијали ма, те се практи но не користи у оласти по итивни потенција ла. а дру е стране, од сви материјала од који се праве електро де, ива се у воденим растворима мо е користити до најни и потенцијала. роцес који о рани ава не ативни потанцијал је редукција водоника. а ва ују и најве ем наднапону водоника, на иви се то де ава тек на 4до 2,5 V, у ависности од рН раствора. е само да електроде од иве омо у авају одре ива а на најни им потенцијалима, ве осо ина иве да са металима у елемен тарном ста у ради амал аме и тиме сма ује и ов активитет до води до пове а а потенцијала на коме се катјони такви метала редукују. 7ако се ак и натријумов јон, у алкалним растворима, редук ује на електродама од иве на натно ви ем потенцијалу од оно на коме се редукује водоник. о то а се поларо рафска и волтаметријска мере е на ивицим електродама и воде тако то се потенцијал ме а, пола е и од и а рано по етно , ка ни им вредностима. о етни потенцијал је о и но једнак потенцијалу референтне електроде, тј. 250 или 200 mV.

лавна примена поларо рафије је квантитативна емијска анали а и а у је неоп одно да струја уде пропорционална кон центрацији врсте која реа ује на електроди. а и нека естица (молекул или јон) мо ао да реа ује на електроди мора да се нала и на еној повр ини. остоје три у рока доласка естица и рас твора до повр ине електроде: дифу ија, ме а е раствора и ми - рација. ифу ија је спонтано (терми ко) крета е естица у раствору. и рација је крета е јона (ве ина врста које реа ују на електроди су јони) услед дејства електри но по а које постоји и ме у електрода у раствору. труја је пропорционална концен трацији испитиване врсте када је дифу ија једини на ин на који естице дола е до електроде. е ме ати раствор и леда једнос тавно, ме у тим тре а имати у виду да се приликом откида а капи иве са капиларе и ено пада а на дно суда раствор у околини електроде у некој мери проме а. а и се елиминисала ми рација у раствор се додаје толико т в. основно електролита да му кон центрација уде арем 50 до 400 пута ве а од концентрације испи тиване врсте. + сновни електролит је неки јак електролит (кисели на, а а или со који потпуно дисосују), ији јони настали дисо цијацијом не реа ују на електроди у оласти потенцијала у којој вр имо снима е поларо рама. е ова уло а је двојака. ако ос новно електролита има далеко ви е од врсте коју одре ујемо, е ови јони проводе практи но сву струју која те е и ме у радне и помо не електроде кро раствор и тиме на анемар иву меру сма ују коли ину јона испитиване врсте, који дола е до повр ине ивине електроде. оред то а, како не реа ују на електроди, а накуп ају се у непосредној ли ини супротно наелектрисане електроде услед електростати ки привла ни сила, јони осно вно електролита тиме сма ују и отово пони тавају ефективно наелектриса е електроде па тиме и електри но по е које делује у раствору, да е од елетроде.

една ину а ја ину рани не дифу ионе струје (i_d) је и вео слова ки фи и ар Dionýz Ilkovi :

$$i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c$$

де је: 60> коефицијент пропорционалности када је дифу иони коефицијент D врсте која реа ује на електроди и ра ен у $\text{cm}^2 \text{s}$, маса иве која исти е у јединици времена m дата у mg s, време траја а ивине капи t у секундама и c концентрација врсте која реа ује на ивиној електроди у mmol dm^3 . ифу иона струја се до ија у микроамперима. а основу ове једна ине је мо у е ди ректно и ра унати концентрацију испитиване врсте када су по нате карактеристике капиларе (m и t) и ен дифу иони кофи цијент у датом раствору. ако то нај е е није слу ај, у пракси се користи упро ени о лик ове једна ине:

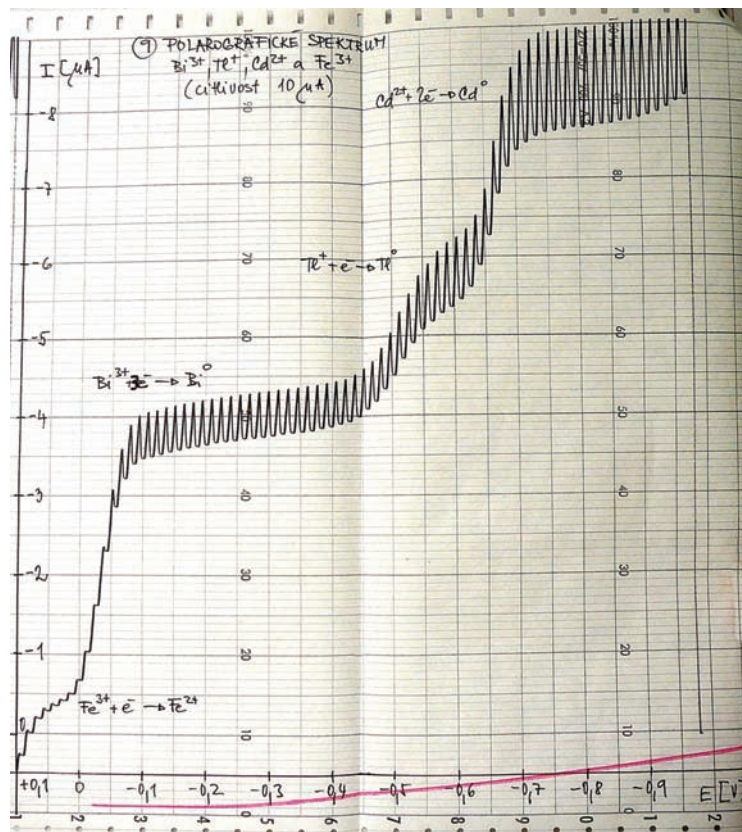
$$i_d = k c$$

де се константа пропорционалности а испитивану врсту одре ује експериментално, под истим условима под којима е и ти ура ено и одре ива е непо нате концентрације.

1 класи ној (једносмерној, ен . DC) поларо рафији потенцијал се линеарно ме а са временом. а слици се види како се при том ме а ја ина струје у раствору у коме се нала е јони Fe^{3+} , V^{3+} , Tl^+ и Cd^{2+} . а самом по етку струја на ло расте ато то је потенцијал на коме се во е(III) редукује у во е(II) ви и од по етно по тенцијала. труја престаје да расте када се сви јони во а у ли ини електроде редукују, а нови до е дола е дифу ијом. отом дола и кратак, мало ма е стрми део, а ве на 0 волти по и е редукција и мута која даје најве и талас. а сни ава ем потен цијала струја расте, а концентрација јона и мута(III) у околини електроде се сма ује. ада потенцијал дости не вредност на коме концентрација и мута(III) у околини електроде падне на нулу (око 0,4V) струја престаје да расте и ка емо да струја од овара рани ној струји. + д око 0,4V струја се отово не ме а док се не дости не потенцијал од око 0, 5 V, на коме по и е да се редукује талијум(I), који рани ну струју дости ена око 0,55 V. 7алас који поти е од редукције кадмијума(II) се нала и и ме у -0,6 и 0,> V. труја се да е не ме а, јер у раствору нису присутне врсте које и се редуковале и ме у 0,> и 4V, докле је потенцијал ме ан. исина таласа (рани на дифу иона струја) свако од ови катјона и ила иста и да нема дру и катјона у раствору. о то а је поларо рафија по една те ника а истовремено одре иве е неколи ко врста. 1 слов је да им се потенцијали редукције ра ликују до во но да им се таласи не преклапају (око 0,2 V).

ериоди не промене јаине струје (тестераст и лед поларо рама) поти у од промене поврине електроде. а порастом капи струја расте и онда на ло опада када се кап откине. а поларо рама се види да а сваку врсту постоји оласт потенцијала на којој се енталас јав а. реци није, потенцијал на коме се нала и половина висине поларо рафско таласа који поти е од реакције неке врсте на електроди увек је исти, у истом основном електролиту, не ависно од висине таласа тј. од ене концентрације. 7 и потен-

цијали се на ивају полуталасни потенцијали и у литератури постоје та лице полуталасни потенцијала а мно е емијске врсте у ра литим основним електролитима. олуталасни потенцијали мо у да се користе а квалитативну анали у, али како мно е врсте имају лиске потенцијале редукције приме ивост пола рафије као квалитативне методе је о рани ена.



Поларограм гвожђа(III), бизмута(III), талијума(I) и кадмијума(II) у 0,1 моларној хлороводоничној киселини. Потенцијали су дати у односу на референтну, zasiћену каломелову электроду.

фесором икатом (Masuzo Shikata), лика 5, развио први поларограф са аутоматским бележењем поларографских кривих (поларограма), лика : . Убрзо потом је професор ејровски препознао важност потенцијала и његове контроле, аналитичке могућности које нуди мерење граничних струја и указао на то да је потенцијал на коме се талас јавља карактеристика врсте која се редукује и да се зато може користити за квалитативну анализу. Он је био ентузијаста и пропагатор поларографије, способан да објасни метод на једноставан начин, и то је помогло њено прихватање као захвалне аналитичке методе у лабораторијама за рутински рад. Непрестано је објашњавао теоријске и практичне могућности технике и могућности њене примене у аналитичкој пракси и за решавање практичних проблема. У Прагу је основао центар за поларографско истраживање и основао научну школу, која је значајно утицала на електрохемију као и на целокупну аналитичку хемију. 7ато је Нобелова награда која му је додељена 1959. за откриће и развој поларографије као аналитичке методе заиста заслужена. опринос електрохемији арослава ејровског је лепо

сумирао Петер 7уман (Peter Zuman), један од његових најбољих ученика и сарадника.³

=оком педесетих и шездесетих година прошлог века класична поларографија, код које се струја линеарно мења са временом, (DCP - direct current polarography) је била једна од пет најчешће коришћених аналитичких техника. Касније, са напретком спектрометрије и метода раздвајања DCP је изгубила на значају. ? енесанса поларорафије осамдесетих година прошлог века је у основи имала методе које су ефикасно елиминисале кондензаторску струју и тако омогућиле да се постиге много нижа граница детекције (LOD - limit of detection). Ово је детаљно дискутовано у ревијским радовима⁴⁻⁹ и скорањој монографији.¹⁰ лично, анодна стрипинг^{а)} волтаметрија (ASV anode stripping voltametry) користећи електрохемијско преконцентровање анализата на висећој живиној капи (HMDE - hanging mercury drop electrode), или на електроди са живиним филмом (танким слојем живе навученим на электроду од неког другог материјала) (MFE - mercury film electrode)¹¹ и адсорптивна стрипинг волтметрија (AdSV - adsorptive stripping

^{а)} рста која је акумулира на електроди се вра а у раствор на потенцијалу на коме се оксидује редукује и скида са електроде, па она остаје ола . +датле поти еи ра стрипин који смо у овом преводу адр али најсли није ори иналу.

ПУЛСНЕ ТЕХНИКЕ

Класична поларографија (ДС, код које се потенцијал линеарно мења са временом) на капљућој живиној електроди (КЖЕ) не омогућава одређивања концентрација мањих од 10^{-5} mol/dm³ а граница детекције је око 5×10^{-6} mol/dm³. Основна сметња за одређивање нижих концентрација је висока кондензаторска струја. Претпоставимо да се нека електрода налази у раствору у коме нема јона који би се на њој оксидовали или редуковали на потенцијалу на коме се електрода тренутно налази. Нека јој сада променимо потенцијал на неку другу вредност на којој се и даље не дешава никаква електродна реакција. За ту промену потенцијала (ΔE) мора јој се довести нека количина електрона ако је нови потенцијал негативнији од претходног, односно одузети нека количина електрона ако јој се потенцијал мења ка позитивнијим вредностима. Значи да потенциостат (уређај који одређује потенцијал радне електроде - КЖЕ у поларографији, у односу на референтну и мери јачину струје која пролази кроз раствор између радне и помоћне електроде) бележи проток струје при промени потенцијала електроде и када се на њој не дешава никаква електрохемијска реакција. Та струја се на енглеском зове "charging current", односно струја наелектрисавања, а ево због чега се код нас назива кондензаторском: Наелектрисање саме електроде (q) је распоређено на њеној површини, а у раствору око електроде се налазе супротно наелектрисани јони привучени електростатичком силом. Површина електроде и супротно наелектрисани јони око ње заједно чине такозвани двоструки електрични слој који је кондензатор. Као што је познато из физике, једначина за капацитет кондензатора (C) је: $C = \frac{\Delta q}{\Delta E}$ и из ње следи да је $\Delta q = C \cdot \Delta E$, односно количина наелектрисања коју је потребно довести електроди да би јој се потенцијал променио за ΔE пропорционална је капацитету кондензатора, односно двоструког електричног слоја. За неку одређену электроду у одређеном раствору и у одређеној области потенцијала капацитет је пропорционалан површини електроде јер је $C = C_1 \cdot A$, где је A површина електроде а C_1 капацитет двоструког електричног слоја по јединици површине електроде (обично 10 - 20 микро фарада по квадратном сантиметру). Како се површина капи живе на КЖЕ непрекидно повећава, то јој и капацитет стално расте. Због тога јој је потребно непрекидно доводити наелектрисање и да би јој се потенцијал задржао на жељеној вредности (осим ако то није потенцијал на коме електрода није наелектрисана у датом раствору, јер је тада кондензаторска струја једнака нули). Када се кап открене она са собом понесе накупљено наелектрисање, а и раствор се премеша, тако да се новој капи, која тада почиње да расте, поново мора довести наелектрисање да би се довела са потенцијала на коме није наелектрисана на жељени потенцијал, а при томе се формира и нови двоструки електрични слој. Због тога је кондензаторска струја тада највећа (и пропорционална је разлици између потенцијала на коме се електрода налази и потенцијала на коме јој површина није наелектрисана). Са друге стране, дифузиона струја расте током раста капи. Промене јачине кондензаторске и дифузионе струје са растом капи дате су на слици 1. (Не треба губити из вида да се дифузиона струја јавља само када се електрода налази на потенцијалу на коме се одређивана врста редукује (или оксидује) на електроди, док је кондензаторска струја једнака нули само на потенцијалу на коме површина електроде није наелектрисана.) Те две струје су упоредиве јачине, као што је приказано на слици 1, када је концентрација врсте која реагује на електроди приближно 10^{-5} mol/dm³.

Покушај да се осетљивост поларографије повећа тако што би се, уместо све време, као што се то ради код класичне, ДС поларографије, струја мерила само непосредно пре откидања капи, када је дифузиона струја највећа а кондензаторска најмања био је умерено успешан. Граница одређивања је спуштена на око 1×10^{-6} mol/dm³. Нова техника је названа Таст поларографија.

На промену јачине дифузионе струје током раста капи живе делују два ефекта. Први, повећање површине електроде, доводи до раста дифузионе струје. Други, константна електролиза (електрохемијска реакција одређиване врсте) током раста капи, доводи до смањења концентрације одређиване врсте у раствору уз саму электроду и тиме смањује дифузиону струју при крају

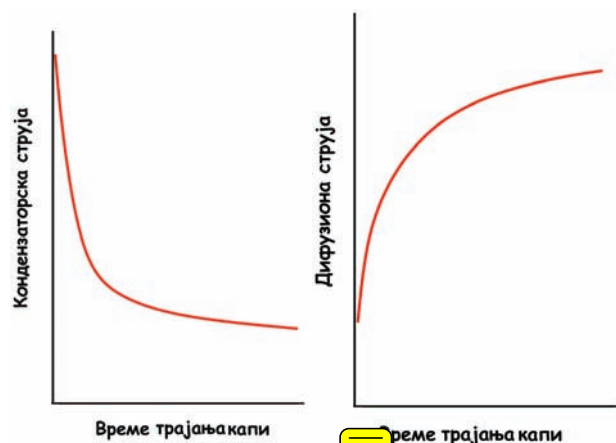
живота капи. Прва развијена пулсна техника, нормална пулсна поларографија (НПП) базирала се на идеји да се задржи предност таст поларографије мерењем струје само када је однос дифузионе према кондензаторској струји највећи, али и да се отклони смањење дифузионе струје усред осиромашења раствора око електроде одређиваном врстом, електролизом током раста капи. То побољшање је омогућила чињеница да, када се електроди константне површине нагло промени потенцијал на вредност на којој одређивана врста реагује на електроди, и дифузиона и кондензаторска струја су највеће одмах после те промене, али јачина кондензаторске струје опада знатно брже са временом него јачина дифузионе. Зато код НПП промена потенцијала електроде са временом није више линеарна већ степенаста (пулсна) (слика 2). Као што се види потенцијал електроде се држи на некој почетној вредности а при крају живота сваке капи нагло се повећа, држи неко време (обично 50 ms) на тој вредности а ступа се мери на крају пулса (обично последњих 15 до 20 ms). Потом се потенцијал враћа на основну вредност, а ударцем чекића у капилару се изазива откидање капи, те почиње формирање нове. Сваки следећи пулс је за неколико милivolти виши (или нижи, када се мде ка нижим потенцијалима, као што је то случај када се користе живине електроде) од претходног. Граница детекције код НПП је најчешће између 10^{-6} и 10^{-7} mol/dm³.

Како је промена потенцијала код НПП сваки пут "максимална", јер сваки пулс полази од почетног потенцијала, то је и кондензаторска струја на почетку пулса велика. Зато је код диференцијалне пулсне поларографије (ДПП) примењен другачији начин промене потенцијала са временом (слика 3). Висина пулса је смањена (од 10 до 100 mV, најчешће 50 mV), а сваки полази са неколико милivolти вишег потенцијала од претходног. И овде је сваки пулс на крају живота капи, а непосредно по окончању пулса кап се механички откида ударцем чекића у капилару. Струја се мери два пута током живота капи, једном непосредно пре пулса и једном при крају трајања пулса, оба пута током двадесетак милисекунди (време трајања пулса је око 50 ms и код ове пулсне технике). Разлика те две струје (при крају пулса и непосредно пре пулса) се црта у функцији од потенцијала на коме се електрода налазила током пулса. Са поларограма у првом текст боксу се може видети да када се електрода налази у области потенцијала где се јавља поларографски талас одређиване врсте, промена потенцијала од 50 mV изазива велику промену у јачини струје, највећу око средине таласа јер је ту класични поларограм најстрмији, а потом опада и по постизању граничне дифузионе струје практично пада на нулу. Зато овде, за разлику од претходно описаних техника, на поларограму нема таласа који полазе од јачине струје нешто више од струје на којој се завршио претходни талас, већ свакој одређиваној врсти одговара одређени пик (слика 4). Максимум тог пика се углавном поклапа са полуталасним потенцијалом одређиване врсте код класичне поларографије а висина пика је пропорционална концентрацији одређиване врсте. Овде дифузиона струја, када је висина пулса уобичајених 50 mV, износи 45, 75 и 90 процената од њене јачине у НПП, за електродне реакције код којих се размењује 1, 2 и 3 електрона. Са друге стране, вишеструким смањењем висине пулса у односу на НПП, кондензаторска струја је многоструко умањена, па се код ДПП граница детекције спушта до 10^{-8} mol/dm³. Данас је ДПП практично једина пулсна техника која се користи у поларографији.

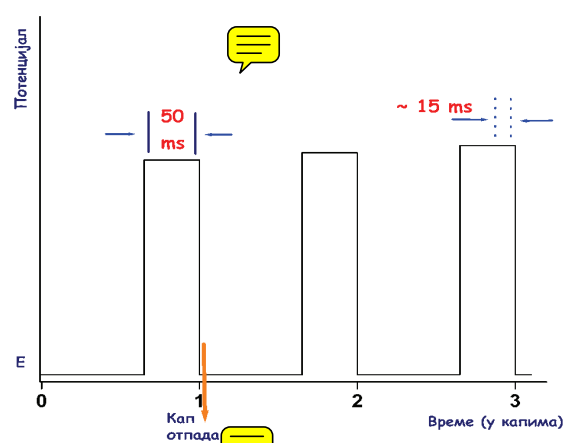
За разлику од таст технике, нормална пулсна и диференцијална пулсна техника се могу користити и на другим типовима електрода, чија се површина не мења са временом и тада се зову НП и ДП волтаметрија. ДПП је вероватно најзаступљенија волтаметријска техника. Код стрипинг метода описаних у главном тексту, ДПП је уобичајена техника стрипинг корака зато што доводи до значајног повећања осетљивости у односу на линеарну промену потенцијала са временом.

Развијена је још једна пулсна техника чија је примена везана само за волтаметрију (електроде са сталном површином, укључујућу и вишећу живину кап и электроду са живиним филмом). Техника је квадратно таласна (енг. Square wave) волтаметрија, осетљивост одређивања јој је блиска оној коју има ДП волтаметрија али је бржа. Док се време ДПП одређивања мери у минутама, код Square wave је реда величине секунде. ->

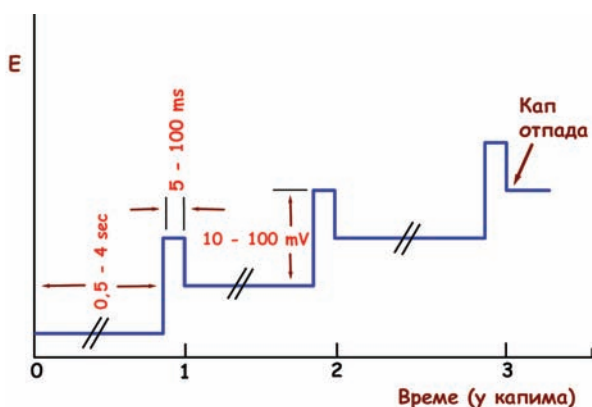
→



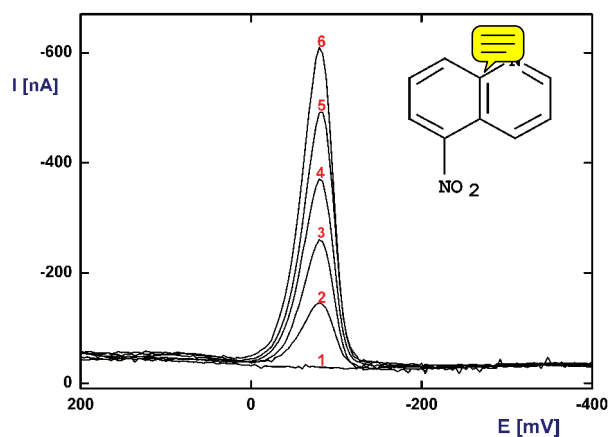
Слика 1. Промена кондензаторске (а) и дифузионе струје (б) током трајања једне капи



Слика 2. Промена потенцијала са временом код нормалне пулсне поларографије.



Слика 3. Промена потенцијала са временом код диференцијалне пулсне поларографије.



Слика 4. Диференцијални пулсни поларограми: 0 (крива 1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) и 10 (6) $\times 10^{-6}$ М 5-нитрохинолина у Бритон Робинсон (*Britton Robinson*) пуферу рН 3.

voltammetry)^{12,13} користећи адсорптивну акумулацију анализата на површини радне електроде могу постићи границе детекције до 10^{-11} М, довољне за већину примена у заштити животне средине, медицине и/или биологији.

САДАШЊОСТ

Комбинација савремених поларографских и волтаметријских техника којима предходе преконцентрација или методе одвајања омогућава употребу живиних електрода за решавање бројних проблема у савременој аналитичкој хемији.¹⁴⁻¹⁶ На слици 7 и табели 1 је дат списак елемената и органских функционалних група које се могу поларографски одредити. Много више детаља се може наћи у ревијском раду,⁴ заједно са најчешће употребљаваним начинима промене потенцијала^{а)} током мерења (снимања поларограма) и описом различитих врста живиних електрода. Могућност одређивања електро-инактивних врста после

њиховог превођења у електроактивне се ретко употребљава у аналитичкој хемији...

Постоји неколико врста живиних електрода од којих се DME, HMDE и MFE у данашње време најчешће користе. Основни технички параметри тих електрода су добро познати.⁴ DME и HMDE се чак и данас успешно и често употребљавају за редукцију органских и неорганских електроактивних једињења. DME се данас мање употребљава и све више бива замењена са HMDE. Упркос томе предности DME, као што су једноставност, поузданост добијених резултата и обнављање површине електроде, се могу успешно користити за електроанализу супстанци у траговима, посебно у комбинацији са DPP. Основни недостаци DME (велика потрошња живе и виша кондензаторска струја) су елиминисани употребом HMDE, као најупотребљаваније живине електроде са високом репродуктивношћу, малом потрошњом живе и могућношћу адсорптивне или електролитичке акумулације анализата

а) Линеарно, нормално пулсно, диференцијално пулсно и квадратно таласно.

на њеној површини. Иако да чак и HMDE има недостатака, гломазна је, потребан јој је резервоар са живом, захтева редовно одржавање капиларе а има и сложену електронику и механику за прецизно генерисање и откидање капи. Потенцијални ризик од тровања, загађења и проблеми са одлагањем употребљене живе су довели до тога да је у неким земљама било каква употреба живе забрањена.

Такође, за разлику од чврстих електрода HMDE је механички нестабилна (капи живе лако отпадају), тако да није погодна за анализе на терену и за детекцију у проточним системима. Коначно HMDE није идеална за трајну модификацију хемијским реагенсима или примену перм-селективних превлака површине електроде ради побољшавања аналитичких особина (селективности и осетљивости). Гако је у принципу могуће модификовати површину HMDE, због осетљивости електроде на механичко руковање и врло стриктан режим рада (једна кап живе за свако мерење) то се веома ретко ради.

MFE је ушла у употребу да би се превазишла нека ограничења HMDE. Може бити врло мала, нису јој потребни никакви додатни делови (попут резервоара са живом и система за контролу формирања капи који постоје код HMDE), обезбеђује већи однос површине према запремини,^{а)} механички је стабилнија од живе не капи, пружа велики дијапазон могућности за примену у различитим типовима ћелија (на пример као ротирајуће електроде или у проточним ћелијама) као и за хемијску модификацију површине електроде. Поред тога, како припрема MFE захтева веома мале количине живе, потрошња елементарне (металне) живе је минимална. Традиционално, ограничења MFE леже у њеној мањој прецизности и репродуктивности добијених резултата (у односу на HMDE), ограниченом опсегу потенцијала и тешкоћама у припреми електроде, њеном чишћењу и реактивацији филма живе.

Оригинална DCP на DME је данас замењена много осетљивијим пулсним техникама. G поред тога има ситуација у којима чак и данас класична DCP нуди одређене предности – граничне струје у датом раствору за одређену электроду зависе само од концентрације електроактивне врсте, броја пренесених електрона и дифузионог коефицијента електроактивне врсте. Ни на њих не утиче брзина реакције на електроди. На тај начин поређење граничних струја омогућава брзо одређивање броја пренесених електрона. Много осетљивија пулсна варијација DPP на DME представља модерну технику за анализу супстанци у траговима, посебно захваљујући граници детекције од приближно 10^{-7} M и обновљивој површини, што омогућава анализу у матриксу, који иначе узрокује пасивизацију површине електроде. Квадратно таласна

волтаметрија (square wave voltammetry – SWV) на HMDE и DPP на HMDE има границу детекције око 10^{-8} M, посебно када је редокс процес реверзибилан. Ови методи се данас комбинују са стрипинг анализом, у којој предходна акумулација анализата на површини електроде води повећаној осетљивости. Једна стрипинг волтаметрија (anodic stripping voltammetry – ASV) се данас употребљава углавном за одређивање трагова јона тешких метала. У катодној стрипинг волтаметрији (cathodic stripping voltammetry – CSV) аналит се акумулира на површини електроде преко реакције са јонима живе, који настају предходним растварањем живе на позитивним потенцијалима. Тако се стварају слабо растворна једињења. Употребом адсорптивне стрипинг волтаметрије (adsorptive stripping voltammetry – AdSV)^{12, 13} површински активна органска једињења (и комплекси неких метала) могу бити адсорбовани на површини електроде. Овом техником аналит се концентрује адсорпцијом на површини електроде и потом скида са ње (стрипинг) оксидацијом или редукцијом, при чему се мери јачина за то потребне струје. Једно AdSV спада међу најосетљивије и често коришћене аналитичке технике. Међутим њена употреба је ограничена присуством површински активних супстанци и других једињења која могу да се нађу у многим матриксама. Гако се углавном употребљава за анализу релативно чистих узорака (на пример пијаће воде) или узорака после предходног пречишћавања или раздвајања. Једно ограничење је да се сва електроактивна једињења не адсорбују на живиним електродама.

Гако неке анализе и типове матрикса, поларографске и волтаметријске методе на живиној електроди могу бити најбољи метод и стоје раме уз раме са много више примењиваним спектроскопским методама и методама одвајања. Такође, у многим другим случајевима модерне поларографске и волтаметријске технике могу бити међу методама који служе сврси. Нижа цена уређаја и њихове експлоатације, велика брзина (рутинска анализа може бити готова за мање од три минута, ако је неопходно у делу секунде) осетљивост, универзалност и широка примењивост иду у прилог волтаметријским техникама, упркос њиховој ограниченој селективности. Гако се повећала употреба поларографских техника у модерним аналитичким лабораторијама неопходно је посветити већу пажњу образовању на том пољу и валидацији новоразвијених метода. Гако ће поларографски и волтаметријски методи на живиним електродама играти корисну улогу у праћењу стања животне средине и осталим примењеним областима аналитичке хемије и педесет година после доделе Нобелове награде за волтаметрију.

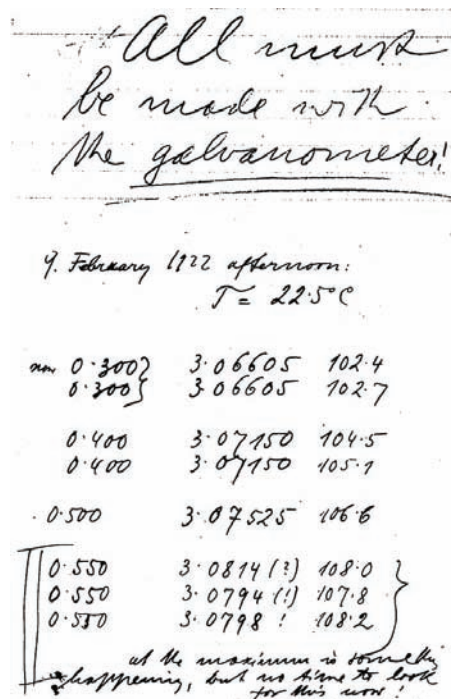
а) однос површине према запремини може да утиче на јачину сигнала, па тиме и на осетљивост мерења. Гако адсорптивни метода део анализата акумулирано на електроди, током трајања акумулације, продире унутра унутрашњим капима и о тога се не оксидује редукује у кораку у коме се мерење одвија, то смањује јачину струје, а тиме и осетљивост одређивања.



Слика 1. Професор ејровски прима обелову награду за поларографију 10. децембра 1959. године

Таблица 1. Органске функционалне групе које подлежу редукцији или оксидацији на живиној електроди

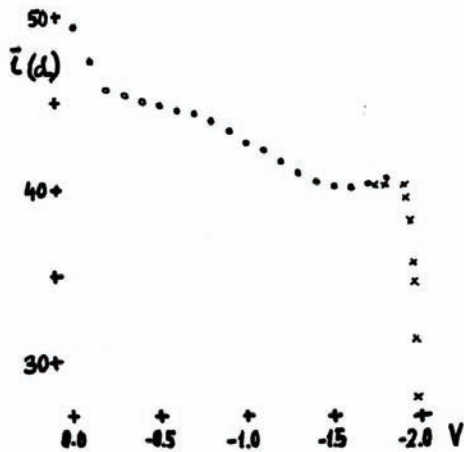
катодно	-алдехиди, -кетони,		
	$\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}$ $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}=\text{C}$ $\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{C}$ $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}=\text{O}$ $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-\text{X}$	$\text{>C}=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ $-\text{O}-\text{O}-$ $-\text{S}-\text{S}-$ $\text{O}=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=\text{O}$ $\text{Ar}-\text{X}$ $-\text{N}=\text{N}-$	$-\text{NO}_2$ $-\text{NO}$ $-\text{NHOH}$ $-\text{ONO}$ $-\text{ONO}_2$ $-\text{NH}-\text{NO}$
	<p>-хетероцикли (O,S,N) са двоструким везама, -полициклични органски хетероцикли са двоструким везама, -алкалоиди, -витамици, -хормони, -стероиди, -сахариди, итд.</p>		
анодно	-групе које реагују са Hg:		
	$-\text{Cl} \quad -\text{Br} \quad -\text{I} \quad -\text{SH}$		
	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \\ \text{SH} \end{array}$		
	<p>-супстанце које подлежу оксидацији:</p>		
	$-\text{NH}-\text{NH} \quad \text{OH}-\text{Ar}-\text{OH} \quad \text{OH}-\text{Ar}-\text{NH}_2$		
	$\text{NH}_2-\text{Ar}-\text{NH}_2 \quad \begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array} \quad \text{Ar}-\text{NHOH}$		
	$-\text{NH}-\text{NH}_2 \quad -\text{CS}-\text{NH}-\text{R} \quad -\text{NH}(\text{R})_2 \quad -\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ $-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}-$		



Слика 2. страница из лабораторијске свеске професора ејровског на дан 9. фебруара 1929.

Friday February 10th 1922 afternoon

In NaCl. open to air



Слика 3. Прва зависност протока струје кроз капају ивицу електроду на изабраном потенцијалу коју је професор ејровски мерио 10. фебруара 1922.

Zvláštní otisk z časopisu „Chemické listy pro vědu a průmysl“, roč. XVI.

J. Heyrovský, Chem. Listy 16 (1922) 256.

Elektrolýsa se rtuťovou kapkovou katódou.

Dr. J. Heyrovský

Úvod.

Profesor B. Kučera zavedl (Druhá Ann. II, p. 698, r. 1903) pro přesné měření povrchového napětí polarisované rtuť metodou vážení kapek. Při této metodě polarisujeme rtuť kapající zvláštní z úzké kapiláry do roztoku, při čemž druhou elektrodou je vrstva rtuť na dně nádoby. Výsledky jeho měření jsou shodné s výsledky původní Lippmanovy metody, při níž polarisovaná rtuť zůstává uvnitř kapiláry; oba způsoby dávají stejné elektrokapilární paraboly, znázorňující vztah mezi povrchového napětí mezi rtuť a roztokem k polarisující elektromotorické síle, metoda Kučerova jest však přesnější.

Při pracích touto metodou bylo pozorováno, že se na kapkách rtuť, čímž-li je katódou, v neutrálním a alkalickém prostředí i při značné polarisaci vodík nevyvíjí a že spíše vznikne amalgama i nejméně pozitivnějších kovů. Proto se zdá taková kapková elektroda vhodnou ke studiu katodického vylučování se kovů, jež by jinak reagovaly s vodou, dáváje vodík, jako jsou kovy alkalií a kovy alkalických zemin.

Kromě tohoto nešťastného vývoje vodíku čili velkého »přepětí« čistě kapající rtuť, poskytuje kapková katoda také jiné výhody: v okolí elektrody se stýká následkem automatického míchání odpadávajícími kapkami stále nový čistý povrch rtuť s roztokem, čímž se odstraňuje změna koncentrace v okolí elektrody, t. zv. »koncentrační polarisace«, jež jinak vždy ruší měření polarisace; dále kapky dopadající do rtuť na dně, jež slouží za anodu, míchají roztok i tam. Tato vrstva rtuť, pokrývající dno nádoby, udržuje v roztoku

chloridů nebo hydroxydů během polarisace známý potenciál elektrod kalomelových nebo merkuri-oxydových, na něž můžeme potenciál polarisované katody vztahovati.

S takovýmto uspořádáním lze na kapkách rtuť vylučovati z vodných roztoků i kalcium a magnesium dříve, než se počne vyvíjeti vodík, a tvoření jejich amalgam lze tak podrobně sledovati.

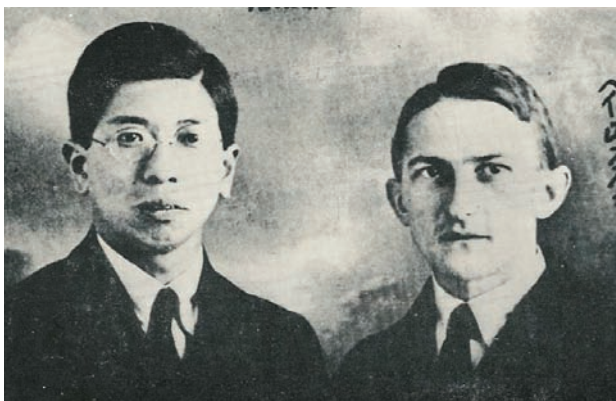
Již prostým stanovením váhy kapek nebo doby kapky polarisované rtuť lze vyšetřiti snadnost, s níž se kov na rtuťové katodě vylučuje. Jakmile totiž nastane elektrolýsa roztoku a na katodě vzniká amalgama, nelze polarisovati rtuť na vyšší potenciály a váha kapek, jakož i doba kapek se dále při zvětšování polarisující elektromotorické síly (zkráceně E. M. S.) nemění.

V tom bodě se změni pak elektrokapilární parabola a křivka postupuje rovnoběžně s osou úseček (viz obr. 1).

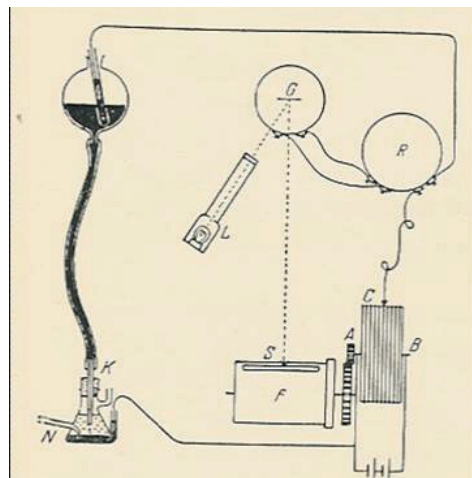
Obr. na obraze 1., znázorňující změnu povrchového napětí rtuť polarisované v decimálních roztocích chloridů příslušných kationtů, ukazuje řadu, podle níž se kovy s větší nebo menší ochotou na katodě vylučují. Výsledky nejsou však úplně přesné, neboť ohyb paraboly záleží, jak se shledálo, na podmínkách určujících intenzitu procházejícího proudu, t. j. na velikosti a rychlosti kapek, koncentraci roztoku a rozměrech nádoby.

Avšak mnohem přesnější metoda, již lze vylučování se kovů na kapkách rtuť od počátku přesně sledovati, spočívá ve měření velikosti proudu způsobeného polarisací, t. j. určením t. zv. křivky intenzity a napětí. Pojednání, jež tuto následuje, popisuje taková měření.

Слика 4. Први научни рад о електролизи на капају ој ивици електроди објављен у урналу еког хемијског друштва, Chemické Listy



Слика 5. Професор ејровски и професор Биката 1923., када су развили први инструмент са фотографским белом за снимање поларограма.



Слика 6. Шема првог поларографа који су конструисали професор ејровски и професор Биката.

H																	B	C	N	O	F									
Li	Be															Al	Si	P	S	Cl										
Na	Mg																													
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I														
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At														
Fr	Ra	Ac															Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr														

Слика 7. елементи који се могу одредити разли итим поларографским и волтаметријским методама на ивним електродама. елементи који се могу одредити DC поларографијом су уоквирени пуним линијама, они који се могу одредити ASV поларографијом уоквирени двоструким линијама, а они који се могу одредити AdSV су подву ени.

Abstract

POLAROGRAPHY AND VOLTAMMETRY AT MERCURY ELECTRODES PAST, PRESENT AND FUTURE

Jiří Barek, Ferenc T. Pastor

Charles University in Prague, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry, UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Prague, Czech Republic, Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

Dedicated to the memory of Professor Jaroslav Heyrovský on the occasion of 50th Anniversary of Nobel Prize for polarography.

History, present status and possible future trends in electroanalytical applications of mercury electrodes, their possibilities and limitation, advantages and disadvantages are discussed on the occasion of the 50th anniversary of Nobel Prize for polarography. For some analytes and some types of matrices, polarographic and voltammetric methods at mercury electrodes are still the best method and can successfully compete with more widespread separation and spectrometric techniques. Lower investment and running costs, high speed, sensitivity, universality, and wide applicability speaks in favor of voltammetric techniques despite their limited selectivity. To increase the use of polarography in modern analytical laboratories it is necessary to improve education in this field and to pay more attention to the validation of newly developed methods. Then polarographic and voltammetric methods at mercury electrodes will play a useful role in electroanalytical chemistry even more than 50 years after Nobel Prize for polarography...

Authors acknowledges the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (projects LCo6035, MSM 0021620857 and RP 14/63) for the financial support.

T A T A

- J. Barek, K. Nesmák (Eds.), Modern Electroanalytical Methods 2009. *Chem. Listy* 103, (14), s229-s285 (2009). See http://www.chemicke-listy.cz/common/content-issue_14-volume_103-year_2009.html.
- J. Heyrovský, Elektrolysa se rtuovou kapkovou kathodou. *Chem. Listy* 16, 256 (1922).
- P. Zuman, Electrolysis with a Dropping Mercury Electrode - J. Heyrovský's Contribution to Electrochemistry. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 31, 281 (2001).
- J. Barek, A. G. Fogg, A. Muck, J. Zima, Polarography and Voltammetry at Mercury Electrodes. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 31, 291 (2001).
- V. Vyskocil, J. Barek, Mercury Electrodes-Possibilities and Limitations in Environmental Electroanalysis, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 39, 173 (2009).
- P. Zuman, Role of Mercury Electrodes in Contemporary Analytical Chemistry, *Electroanalysis*, 12, 1187 (2000).
- P. Zuman, Current Examples of Practical and Fundamental Applications of DC Polarography, *J. Solid State Electrochem.*, 10, 841 (2006).
- R. Kalvoda, Is Polarography Still Attractive? *Chem. Anal. (Warsaw)*, 52, 869 (2007).
- R. Kalvoda, Environmental Electroanalytical Chemistry - Contemporary Trends and Prospects, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 30, 31 (2000).
- J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Hoboken 2006.
- A. Economou, P.R. Fielden, Mercury Film Electrodes: Developments, Trends and Potentialities for Electroanalysis, *Analyst*, 128, 205 (2003).
- R. Kalvoda, Adsorptive Stripping Voltammetry and/or Chronopotentiometry- Comparison and Assessment, *Electroanalysis*, 12, 1207 (2000).
- J. Barek, K. Peckova, V. Vyskocil, Adsorptive Stripping Voltammetry of Environmental Carcinogens, *Curr. Anal. Chem.*, 4, 242 (2008).
- J. Barek, M. Pumera, A. Muck, M. Kaderabkova, J. Zima, Polarographic and Voltammetric Determination of Selected Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Anal. Chim. Acta*, 393, 141 (1999).
- J. Barek, V. Mejstrik, A. Muck, J. Zima, Polarographic and Voltammetric Determination of Chemical Carcinogens, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 30, 37 (2000).
- V. Vyskocil, J. Barek, I. Jiranek, J. Zima, Polarographic and Voltammetric Determination of Genotoxic Substances in Drinking Water Using Mercury Electrodes, in *Progress on Drinking Water Research*, eds. M. H. Lefebvre and M. M. Roux, Nova Science Publishers, New York, 2009, ch. 5, pp. 171-198.