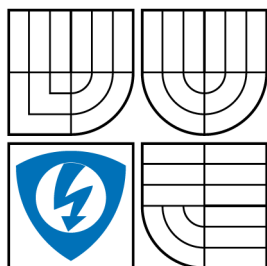


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV RADIOELEKTRONIKY



FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND
COMMUNICATION
DEPARTMENT OF RADIOELECTRONICS

POLAROGRAFICKÁ ANALÝZA VOD POLAROGRAPHIC ANALYSIS OF WATER

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

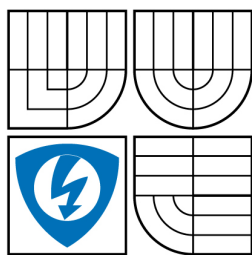
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

TOMÁŠ KLEČKA

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

ING. MARTIN ČÍŽEK

BRNO 2009



**VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ**

**Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií**

Ústav radioelektroniky

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Elektronika a sdělovací technika

Student: Tomáš Klečka

ID: 70171

Ročník: 3

Akademický rok: 2008/2009

NÁZEV TÉMATU:

Polarografická analýza vod

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s principem polarografie a jejími možnostmi při analýze vod, zvláště pak odpadních. Ověřte funkci polarografu ECOTribo.

Pro vybraný vzorek kapaliny vypracujte metodický postup polarografické analýzy.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

[1] ECO TRIBO POLAROGRAF. Praha: Eco Trend Plus, 2007

[2] WANG J. Analytical Electrochemistry. New York: J. Wiley and Sons, 2000.

Termín zadání: 9.2.2009

Termín odevzdání: 5.6.2009

Vedoucí práce: Ing. Martin Čížek

prof. Dr. Ing. Zbyněk Raida

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

ABSTRAKT

Bakalářská práce se v první části zabývá teoretickým základem polarografie a voltametrie, rozebírají se některé metody s ohledem na jejich detekční meze. Poté je provedeno měření na polarografu metodou anodické rozpouštěcí voltametrie a vyhodnocení v MATLABu za pomoci dvou funkcí. Dále je navržen postup pro laboratorní úlohu s polarografem.

KLÍČOVÁ SLOVA

Analytická chemie, elektrochemické metody, polarografie, voltametrie, pulsní voltametrie, anodická rozpouštěcí voltametrie, elektrolýza, elektrody, těžké kovy, metoda standardního přídávku.

ABSTRACT

This bachelor's project creates the necessary theoretical foundation of polarography and voltametry in the first part, which is needed to successful measurement using these technics. In the second part there is realized measurement with anodic stripping voltametry and accomplished evaluation in MATLAB. Finally there is example of procedure for laboratory task with polarograph.

KEYWORDS

Analytical chemistry, electrochemical methods, polarography, voltametry, pulse voltametry, anodic stripping voltametry, electrolysis, electrodes, heavy metals, method of standard addition.

KLEČKA T. *Polarografická analýza vod*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav radioelektroniky, 2009. 53 s. Bakalářská práce. Vedoucí práce byl Ing. Martin Čížek.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Polarografická analýza vod“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji Ing. Filipovi Mravcovi, Ph.D. za nezbytnou pomoc při realizaci měření a Ing. Martinovi Čížkovi za účinnou metodickou a pedagogickou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

V Brně dne
.....
(podpis autora)

OBSAH

Úvod	14
1 Základní pojmy	15
2 Polarografie	16
2.1 Definice a zařazení	16
2.2 Elektrody	17
2.3 Polarografické křivky	19
2.4 Polarografické proudy	23
3 Polarografické a voltametrické analýzy	26
3.1 Stacionární (DC) polarografie	26
3.2 Pulsní voltametrie	28
3.2.1 Normální pulsní voltametrie NPV	28
3.2.2 Diferenční pulsní voltametrie DPV	29
3.3 Elektrochemická rozpouštěcí voltametrie	30
3.3.1 Anodická rozpouštěcí voltametrie	31
4 Kontaminanty v odpadních vodách	33
4.1 Těžké kovy ve vodách (Pb, Cd, Hg) a jejich stanovení	33
5 ECO-TRIBO polarograf	34
6 Způsoby vyhodnocování	36
6.1 Metoda standardního přídatku	36
6.2 Metoda kalibrační křivky	37
7 Vlastní měření	39
7.1 Použité roztoky a postup	39
7.2 Výsledek analýzy a vyhodnocení	40
8 Závěr	46
Literatura	47
Seznam symbolů, veličin a zkratk	48
Seznam příloh	50

A	Příloha	51
A.1	Příklad laboratorní úlohy pro práci s polarografem	51
A.2	Ukázka zdrojového textu funkce <i>vyhodnoceni</i>	54

SEZNAM OBRÁZKŮ

2.1	Rozdělení elektroanalytických metod [1].	16
2.2	Schéma zapojení obvodu v dvoelektrodevém (A) a tříelektrodevém (B) uspořádání a příklad realizace voltametrické nádoby (C) pro měření v tříelektrodevém uspořádání; a – pomocná elektroda, r – referentní elektroda, w – pracovní elektroda [1].	19
2.3	Katodická $I - E$ křivka [4].	20
2.4	Anodická $I - E$ křivka [4].	20
2.5	Katodická a anodická $I - E$ křivka v přítomnosti reverzibilního redoxního systému [4].	21
2.6	Katodická a anodická $I - E$ křivka v přítomnosti ireverzibilního redoxního systému [4].	21
2.7	Polarogram základního elektrolytu [1].	22
2.8	Průběh kapacitního (A) a difúzního (B) proudu během doby života kapky [2].	24
3.1	Polarogram pro 1 M HCl (A) a $4 \cdot 10^{-4}$ M Cd^{2+} v 1 M HCl (B); i_d představuje limitní proud, $E_{1/2}$ je půlvlnový potenciál [2].	26
3.2	Kyslík v 10^{-3} M KCl, maximum prvního druhu (A) a 10^{-4} M CdSO_4 ve 2 M KCl, maximum druhého druhu (B) [3].	27
3.3	Sled pulsů u NPV [2].	28
3.4	Vkládaný napěťový signál a odpovídající proudová odezva [6].	29
3.5	Průběh napětí vloženého mezi pracovní a referentní elektrodu při DPV [6].	29
3.6	Diferenční pulsní voltamogram. E_p je potenciál píku, Δi_p je proud odpovídající výšce, $W_{1/2}$ je pološířka píku [6].	30
3.7	Potenciálový program a proudová odezva při anodické rozpouštěcí voltametii [1].	31
5.1	ECO-TRIBO polarograf.	34
5.2	Referentní argentchloridová elektroda.	34
5.3	Pomocná platinová elektroda.	35
6.1	Příprava pro metodu standardního přídavku [7].	36
6.2	Grafické řešení metodou standardního přídavku [7].	37
6.3	Kalibrační křivka [7].	38
7.1	Křivka analyzovaného vzorku bez přídavku a s přídavkem. Plocha pod křivkou je úměrná koncentraci daného těžkého kovu.	40
7.2	Nárůst křivky po třetím přídavku.	41
7.3	Vývojový diagram funkce <i>vyhodnoceni</i>	42
7.4	Křivky z třetího měření použité k celkovému vyhodnocení vzorku.	43

7.5	Detail na nárůst píků z měření 3.	44
7.6	Závislost změny plochy pod křivkou a kalibrační závislost.	45

SEZNAM TABULEK

2.1	Hodnoty přepětí elektrodových reakcí vodíku a kyslíku na různých kovech, proti SHE [1].	18
7.1	Parametry metody.	39

ÚVOD

V chemii, ekologii a jiných oblastech zaměřených na analýzu obsahu anorganických či organických látek v roztocích lze s úspěchem používat různé elektroanalytické metody, mezi které patří polarografie a voltametrie.

Za zakladatele klasické metody polarografie je považován český akademik Jaroslav Heyrovský, který první pokusy provedl již v roce 1922 a v roce 1955 za ni obdržel Nobelovu cenu za chemii. Metoda od té doby prošla velkým vývojem, např. v šedesátých letech uvedli G. C. Barker a I. L. Jenkins [2] pulsní voltametrii, která položila základ pro širší využívání této metody. Postupně se zvětšovala citlivost těchto metod, takže dnes se můžeme těmito technikami přiblížit k měření stopových množství, která se stanovují např. atomovou spektrální analýzou.

Vedle vysoké citlivosti jsou dalšími výhodami také přenosnost, nízká cena a velké množství dostupných elektrod, které lze použít pro stanovování různých látek v různém prostředí.

Cílem bakalářské práce je nejprve se seznámit s principy polarografie a některými polarografickými (resp. voltametrickými) metodami, poté metodou anodické rozpouštěcí voltametrie analyzovat vzorek simulující odpadní vodu a nakonec provést vyhodnocení v MATLABu (zobrazení naměřených křivek, výpočet obsahu těžkého kovu ve vzorku) a poskytnout tak základy pro možnou realizaci polarografického měření jako laboratorní úlohy.

1 ZÁKLADNÍ POJMY

elektrolyt – chemické sloučeniny, které se při tavení nebo při rozpouštění štěpí na volné ionty [10].

elektroda – vodivá tuhá (nebo kapalná) fáze v kontaktu s elektrolytem (kapalným příp. tuhým).

elektrolýza – redoxní reakce vyvolaná průchodem stejnosměrného elektrického proudu elektrolytem, přičemž na katodě dochází k redukci a na anodě k oxidaci [10].

potenciál elektrody – vzniká na rozhraní dvou nemísitelných fází (elektroda-elektrolyt).

polarizovatelné elektrody -- elektrody, jejichž potenciál je silně ovlivňován procházejícím proudem.

nepolarizovatelné elektrody – elektrody, jejichž potenciál závisí málo na velikosti procházejícího proudu.

elektrody I. druhu – tvoří je prvek a jeho ion obsažený v roztoku. Rozlišují se kationtové a aniontové elektrody prvního druhu [4].

elektrody II. druhu – tvoří je kov pokrytý vrstvičkou své málo rozpustné soli a ponořený v roztoku aniontů této soli [4].

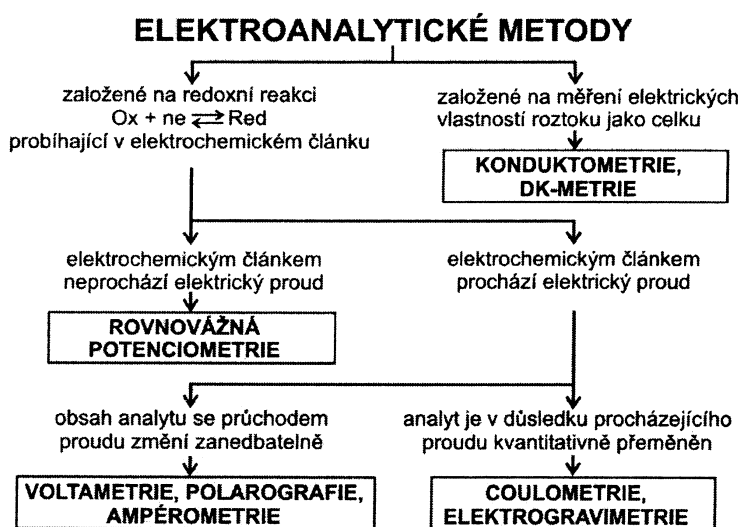
koncentrační gradient (spád) – změna koncentrace se vzdáleností od elektrody; projevuje se jen v nepatrné vzdálenosti od elektrody, v tzv. Nernstově difúzní vrstvě.

2 POLAROGRAFIE

2.1 Definice a zařazení

Voltametrie a polarografie jsou metody, při nichž sledujeme závislost proudu procházejícího pracovní elektrodou ponořenou v analyzovaném roztoku na potenciálu, který se na tuto elektrodu vkládá z vnějšího zdroje. Výsledkem této závislosti je polarizační křivka (polarogram, voltamogram), ze které pak určujeme druh a obsah analytu (jinak nazývaného depolarizátor nebo elektroaktivní látka). Pracovní (měrná) elektroda je polarizovatelná, druhá, srovnávací elektroda je nepolarizovatelná.

Na obrázku 2.1 je základní rozdělení elektroanalytických metod. Polarografie je v podstatě podtřídou voltametrie s tím, že pracovní elektrodou je odkapávající rtuť, což vystihuje definice „z historického hlediska se voltametrie na kapající rtuťové kapkové elektrodě nazývá polarografie“ [1]. Díky jejím vlastnostem, kterým je obnovitelný povrch a široké rozpětí hodnot katodického potenciálu, se polarografie často používala k určování mnoha důležitých redukovatelných látek [2].



Obr. 2.1: Rozdělení elektroanalytických metod [1].

Elektrochemickým článkem, což je soustava, v níž je analyzovaný roztok v kontaktu s elektrodami, prochází proud a koncentrace látky se elektrolýzou prakticky nemění.

Polarografie je založena na elektrodovém ději, což je obvykle oxidačně redukční reakce, která probíhá na elektrodách a můžeme ji vyjádřit rovnicí



kde n je počet elektronů. Koncentrace depolarizátoru je úměrná velikosti proudu zprostředkovaného elektrodovou reakcí tohoto depolarizátoru.

2.2 Elektrody

Klasická rtuťová kapková elektroda je realizována jako rezervoár se rtutí spojený ohebnou hadičkou s tlustostěnnou kapilárou. Zvednutím rezervoáru do vyšší polohy vzniká tlak, pod kterým rtuť protéká kapilárou a odkapává se do roztoku, obvykle v 3–5 sekundových intervalech. V polarografii a příbuzných metodách se používají i jiné polarizovatelné elektrody: platinová, grafitová a také rtuťová kapka visící na platinovém nebo stříbrném drátku, který je dokonale izolován od roztoku, takže do kontaktu s roztokem přichází jen tato kapka rtuti. Avšak elektrolytickým vylučováním se mění povrch těchto elektrod, proto bývají polarografické křivky zaznamenané s použitím těchto elektrod špatně reprodukovatelné. Platinová polarizovatelná elektroda se používá buď jako stacionární nebo také jako rotující elektroda, která míchá roztok. Tímto způsobem se naměří větší proudy než s elektrodou stacionární, je-li nepravdivost v míchání vedou ke kolísání registrovaného proudu.

Nepolarizovatelnou elektrodu může tvořit rtuť na dně nádoby s analyzovaným roztokem. Ve většině případů je nepolarizovatelná elektroda zapojena jako anoda, anodickou oxidací vznikají ionty Hg. Tato elektroda pak funguje jako elektroda kalomelová, je-li v roztoku obsahujícím chloridy, anebo elektroda merkurosulfátová, jsou-li v roztoku sírany. Pro přesnější měření se používá kalomelová, argentchloridová nebo jiná referenční elektroda, jejíž potenciál je lépe definován než potenciál rtuťového dna.

Referentními elektrodami bývají elektrody II. druhu, především elektroda argentchloridová, merkurosulfátová či kalomelová. Pomocné elektrody bývají z inertního materiálu (Pt, C) a ve srovnání s pracovní elektrodou mají podstatně větší povrch (plíšek, silnější drátek, tyčinka). Od analyzovaného roztoku jsou odděleny přepážkou bránící kontaminaci analyzovaného roztoku produkty, které vznikají na elektrodě elektrodovou reakcí, ale nebránící průchodu proudu.

Důležitým dějem je vylučování vodíku. Redukce H^+ iontů probíhá na rtuťovém povrchu obtížně a nastává až při výrazně zápornějších hodnotách než -2 V . Tento jev se nazývá přepětí vodíku a umožňuje nám použít rtuťovou elektrodu ke stanovení katodicky redukovatelných látek, které se vylučují při méně negativních potenciálech než vodík. Při použití grafitových nebo platinových elektrod se zase využívá většího

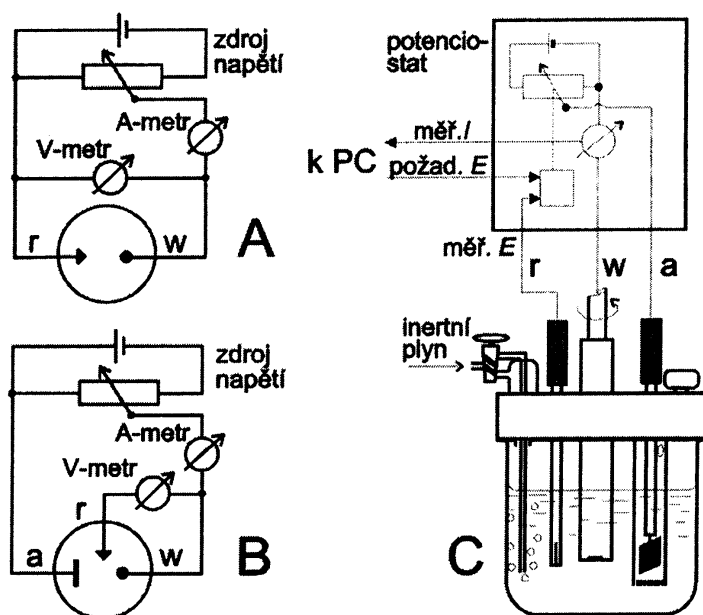
přepětí kyslíku, čímž můžeme stanovit anodicky oxidovatelné látky vylučující se při menších potenciálech než kyslík (tab. 2.1).

Tab. 2.1: Hodnoty přepětí elektrodoových reakcí vodíku a kyslíku na různých kovech, proti SHE [1].

Elektroda	Přepětí vodíku (V)	Přepětí kyslíku (V)
Ag	0,48	0,58
Au	0,24	0,67
Cu	0,48	0,42
Hg	0,88	— ¹
Ni	0,56	0,35
Pt hladká	0,02	0,72
Pt/Pt čern	0,01	0,40

Pro nej přesnější měření se nehodí dvuelektrodové zapojení (obr. 2.2). Jeho nevýhodou je to, že potenciál pracovní elektrody není přesně znám, protože při průchodu proudem se část vloženého napětí ztratí na odporu analyzovaného roztoku (součin procházejícího proudy a tohoto odporu, IR). V praxi se proto používá především tříelektrodové zapojení voltametrického článku (obr. 2.2). Proud prochází pouze mezi pomocnou a pracovní elektrodou a skutečný potenciál pracovní elektrody se měří mezi pracovní a referentní (srovnávací) elektrodou za bezproudového stavu. Reakce probíhající na pomocné elektrodě při průchodu proudem se nesledují. Bývají to reakce složek základního elektrolytu či oxidace vody nebo redukce vodíkových iontů. Zdrojem napětí v tříelektrodovém zapojení je elektronický potenciostat, který udržuje potenciál pracovní elektrody na požadované hodnotě tím, že tento požadovaný potenciál neustále porovnává s aktuálním změřeným potenciálem a případný rozdíl (způsobený např. úbytkem na odporu roztoku) automaticky vyrovnává změnou napětí na pomocné elektrodě (obr. 2.2) [1]. Pracovní elektrodou je na obrázku rotující disková elektroda.

¹K elektrolytickému rozpouštění rtuti dojde při potenciálu nižším, než je potenciál vývoje kyslíku.



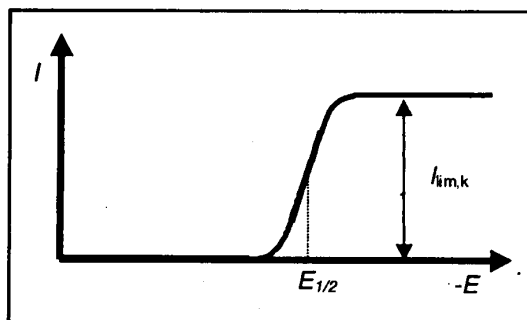
Obr. 2.2: Schéma zapojení obvodu v dvuelektrodovém (A) a třielektrodovém (B) uspořádání a příklad realizace voltametrické nádoby (C) pro měření v třielektrodovém uspořádání; a – pomocná elektroda, r – referentní elektroda, w – pracovní elektroda [1].

2.3 Polarografické křivky

Závislost proudu procházejícího elektrodou na jejím potenciálu znázorňují tzv. polarografické křivky, někdy také označované jako $I - E$, polarizační či voltametrické křivky. Ty jsou dvojího druhu, katodické a anodické.²

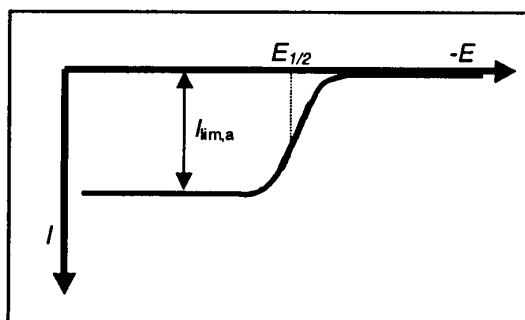
Za předpokladu, že v roztoku je pouze oxidovaná forma analytu ox , může se tato forma redukovat na katodě, pokud je na ní dostatečně negativní potenciál; podle dohody se vynáší doprava (obr. 2.3). Podle obrázku je vidět, že elektroda je nejprve polarizována a téměř jí neprochází proud. Při dosažení rozkladného potenciálu charakteristického pro danou elektroaktivní látku nastává depolarizace elektrody. Začne elektrolýza elektroaktivní látky, katodický proud narůstá. Proto se elektroaktivní látka nazývá také depolarizátor. Narůstající proud je omezen difúzí a končí dosažením limitního difúzního proudu a opětnou polarizací elektrody. Důležitým bodem je půlvlnový potenciál $E_{1/2}$, který charakterizuje depolarizátor a polohu křivky. Je to x-ová souřadnice polarografické křivky v polovině výšky vlny.

²Zde je třeba vzít v úvahu znaménkové konvence. V této práci se většinou držím konvence používané v USA, tedy že záporný potenciál roste doprava a katodický proud směřuje nahoru. Evropská konvence používaná v [1] je opačná.



Obr. 2.3: Katodická $I - E$ křivka [4].

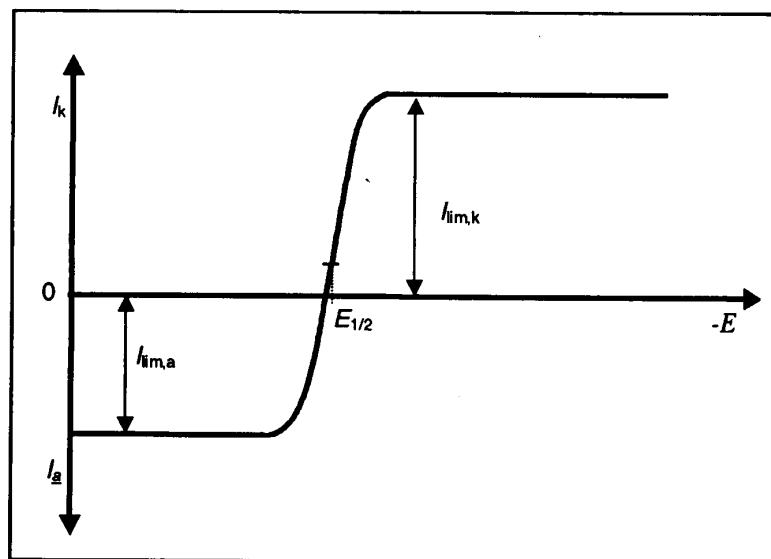
Polarizovatelná elektroda může být anodou, je-li v roztoku redukována forma schopná anodické oxidace. Při dostatečně pozitivním vloženém potenciálu (směr doleva) začne probíhat oxidace a to má za následek nárůst anodického proudu, jak je vidět z průběhu anodické polarografické křivky (obr. 2.4).



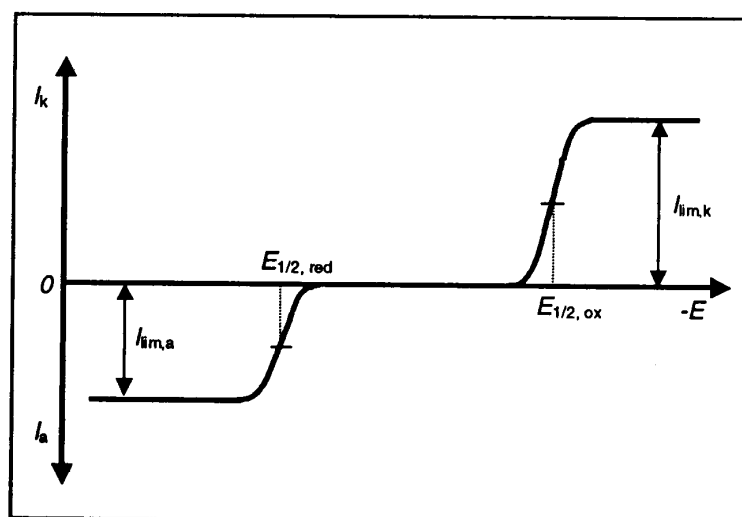
Obr. 2.4: Anodická $I - E$ křivka [4].

Máme-li v roztoku obě formy, anodickou i katodickou, je polarizovatelná elektroda buď anodou nebo katodou, podle vloženého napětí. V případě, že na elektrodě probíhá oxidace i redukce velmi rychle, tvoří oxidovaná a redukována forma tzv. reverzibilní redoxní systém. Katodická i anodická křivka na sebe navazují a mají společný půlvlnový potenciál (obr. 2.5)

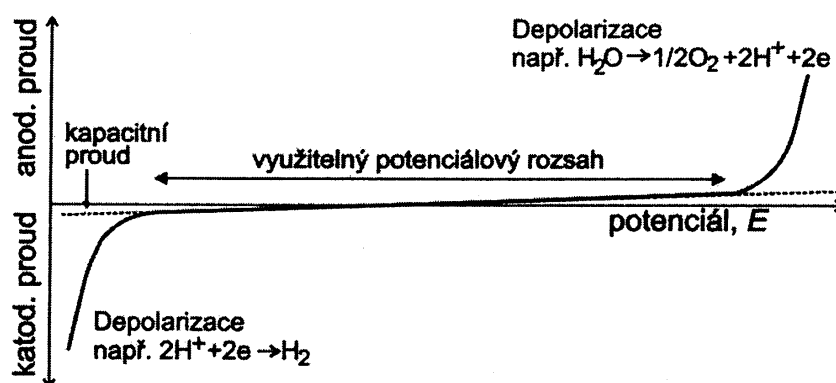
Jestliže probíhá jeden z dějů (nebo oba) pomalu, křivky jsou odděleny a každá má svůj půlvlnový potenciál (obr. 2.6). Oxidovaná a redukována forma tvoří ireverzibilní redoxní systém.



Obr. 2.5: Katodická a anodická $I - E$ křivka v přítomnosti reverzibilního redoxního systému [4].



Obr. 2.6: Katodická a anodická $I - E$ křivka v přítomnosti ireverzibilního redoxního systému [4].



Obr. 2.7: Polarogram základního elektrolytu [1].

Na obrázku 2.7 je polarogram základního elektrolytu, který obsahuje velkou koncentraci iontů a zajišťuje vodivost analyzovaného roztoku. Může jím být např. $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ roztok HCl. Je potřeba, aby se složky základního elektrolytu neúčastnily elektrodových reakcí na polarizovatelné elektrodě v co nejširším rozsahu potenciálů. Potom lze totiž v tomto rozsahu sledovat elektrodové reakce stanovovaných depolarizátorů.

Ovšem při dostatečně negativním potenciálu se katodické redukce zúčastní i složky základního elektrolytu. Bývá to nejčastěji vylučování vodíku, které v kyselých roztocích probíhá při méně negativních potenciálech než v alkalickém prostředí.

Při dostatečně pozitivním potenciálu polarizovatelné elektrody pozorujeme v roztoku základního elektrolytu anodickou oxidaci. Touto oxidací může být rozpouštění materiálu elektrody. Na rezistentních elektrodách z platiny nebo uhlíku to bývá oxidace vody na kyslík anebo oxidace aniontu základního elektrolytu (chloridu na chlor).

Oblast polarograficky využitelných potenciálů je vymezena potenciály, při kterých se v roztoku základního elektrolytu začne projevovat katodická redukce vzrůstem katodického proudu a anodická oxidace vzrůstem anodického proudu (katodický proud má opačný směr než proud anodický). Se rtuťovou elektrodou můžeme pracovat v oblasti zhruba od 0 do -2 V , s platinovou a grafitovou asi od $+1$ do -1 V [3].

Protože základní elektrolyt má obvykle nejméně stokrát větší koncentraci než stanovovaný depolarizátor, jsou proudy elektrodových reakcí základního elektrolytu velmi velké a na záznamu polarografické křivky zachytíme jen jejich počátek.

2.4 Polarografické proudy

Velikost faradayického (elektrolytického) proudu je dána velikostí náboje vyměněného mezi polarizovatelnou elektrodou a roztokem za jednotku času. Velikost tohoto proudu záleží na [3]:

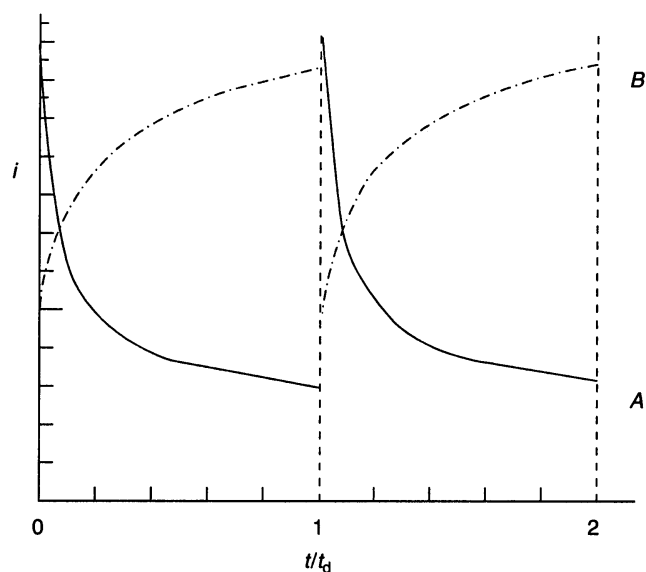
1. velikosti elektrody. K elektrodě s velkou plochou se dostane víc částic depolarizátoru než k elektrodě s malou plochou v témže roztoku a ve stejném čase.
2. počtu elektronů vyměňovaných v elektrodové reakci. Zúčastní-li se elektrodových reakcí stejný počet částic dvou různých depolarizátorů, potom depolarizátor, jehož elektrodová reakce je dvouelektronová, dává dvakrát větší proud než depolarizátor s jednoelektronovou reakcí.
3. potenciálu elektrody. Ten rozhoduje o tom, který z přítomných depolarizátorů a jak velká část tohoto depolarizátoru se zúčastní elektrodové reakce. Hraje zde roli i materiál elektrody, na různých materiálech má vodík různé přepětí, vylučuje se tedy při různých potenciálech.
4. koncentraci depolarizátoru. Čím větší koncentrace depolarizátoru, tím více se ho dostane k elektrodě za jednotku času. Využívá se toho v kavanitativní analýze, závislost výšky vlny na koncentraci je lineární kalibrační křivka.
5. rychlosti transportu depolarizátoru k elektrodě. Nejčastěji se využívá transportu difúzí. Rychlost difúzního pohybu částice charakterizuje difúzní koeficient a ten je pro každý depolarizátor jiný. Proud, jehož velikost je určena nejpočetnější složkou celého děje, difúzí, se jmenuje difúzní proud. Difúzní proud se zvětší asi o 2 % při zvýšení teploty roztoku o 1 °C. Proto se požaduje termostatování roztoků při polarografické analýze. V míchaných roztocích naměříme za stejných podmínek větší proud než v nemíchaných. Pro reprodukovatelnost polarogramů pak musíme zajistit dokonale reprodukovatelné míchání.
6. rychlosti reakcí předřazených výměně elektronů. K elektrodě z hloubi roztoku difunduje látka, která není schopna elektrodové reakce v tom stavu, v jakém je přítomna v roztoku, avšak její elektroaktivní forma vzniká chemickou reakcí předcházející vlastní elektrodové reakci. Vzniká tzv. kinetický proud, jenž je vždy menší než limitní difúzní proud elektroinaktivní látky.

Dále mohou nastat reakce vřazené do elektrodového děje (katalytické). Depolarizátor je přítomen v roztoku pouze v elektroaktivní formě a reaguje na elektrodě.

Produkt elektrodové reakce pak chemicky reaguje s některou látkou přítomnou v roztoku za vzniku původního depolarizátoru, takže jeho koncentrace je v blízkosti elektrodového povrchu touto reakcí zvyšována. Odpovídající katalytický proud je vždy vyšší než odpovídající difúzní proud.

V polarografii naměřený proud závisí také na součtu proudů zprostředkovaných jednotlivými depolarizátory. Na elektrodě může probíhat současně při stejném potenciálu anodická oxidace i katodická redukce. Registrujeme výsledný proud, jehož velikost je dána součtem katodického a anodického proudu, jeden z těchto proudů má kladnou a druhý zápornou hodnotu.

Vedle faradayického proudu se na rtuťové kapkové elektrodě uplatňuje i kapacitní proud (obr. 2.8). Povrch elektrody má vlastnosti kondenzátoru, proud potřebný k nabití tohoto kondenzátoru na potenciál elektrody označujeme jako kapacitní proud. U elektrod s konstantním povrchem je kapacitní proud menší než u elektrody kapající, jejíž obnovovaný povrch je třeba vždy znovu nabít na potenciál elektrody. Kapacitní proud má velikost řádově 10^{-7} A a při koncentracích analytu (depolarizátoru) řádově 10^{-5} mol l⁻¹ je srovnatelný s proudem faradayickým, odpovídajícím elektrochemické přeměně stanovené látky. Tato skutečnost omezuje použití klasické polarografie na koncentrace nad 10^{-5} mol l⁻¹ [1].



Obr. 2.8: Průběh kapacitního (A) a difúzního (B) proudu během doby života kapky [2].

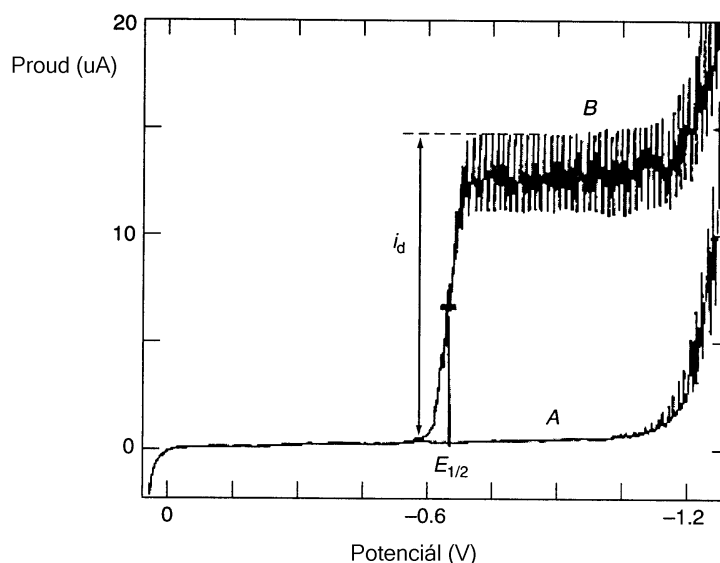
Katodický proud teče obráceným směrem než proud anodický. Těmto proudům odpovídají vlny katodická (obvykle nad linií nulového proudu) a anodická (obvykle pod linií nulového proudu).

Stopovou analýzu komplikuje také zbytkový proud, což je nenulový proud v oblasti potenciálů, kde bychom očekávali, že systémem nepoteče žádný proud. Pečlivým odstraněním nečistot ze základního elektrolytu (použitím superčistých chemikálií, redestilované vody a dokonalým odstraněním kyslíku z roztoku vybubláním velmi čistým inertním plynem) snížíme velikost zbytkového proudu na přijatelnou hodnotu [3].

3 POLAROGRAFICKÉ A VOLATMETRICKÉ ANALÝZY

3.1 Stacionární (DC) polarografie

Signál, který se vkládá na elektrody je v klasické (DC) polarografii lineárně narůstající potenciálová rampa. V případě redukce se volí takový počáteční potenciál, při kterém ještě nedochází k reakci. Potenciál je měněn katodicky a měří se proud. Při dostatečně negativním potenciálu začne redukce analytu, zvýší se koncentrační gradient a proud rychle vzroste na svou limitní (difúzí omezenou) hodnotu. Každá částice analytu, která se během tohoto plató přiblíží k povrchu elektrody, okamžitě podstoupí výměnu elektronu a je dosaženo maximálního stupně difúze. Výsledná polarografická vlna je na obrázku 3.1. Proudové oscilace jsou způsobeny nárustem a následným odkápnutím jednotlivých kapek.



Obr. 3.1: Polarogram pro 1 M HCl (A) a $4 \cdot 10^{-4}$ M Cd^{2+} v 1 M HCl (B); i_d představuje limitní proud, $E_{1/2}$ je půlvlnový potenciál [2].

K odvození výrazu, který vyjadřuje průběh proudu, je potřeba definovat změnu povrchu kapky s časem [2]

$$A = 4\pi \left(\frac{3mt}{4\pi d} \right)^{2/3} = 0,85(mt)^{2/3}, \quad (3.1)$$

kde t je čas, m je hmotnostní průtok a d hustota rtuti. Dosazením povrchu A do Cottrellovy rovnice a položením $D = 7/3D$ (kvůli stlačení difúzní vrstvy narůstající

kapkou) obdržíme *Il'kovičovu rovnici* pro limitní difúzní proud [2]:

$$i_d = 708nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C, \quad (3.2)$$

kde D je difúzní koeficient, C koncentrace a n je počet elektronů. Pokud je D v $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, m v g s^{-1} , t v sekundách a C v mol cm^{-3} , vychází proud i_d v ampérech. Tento výraz vyjadřuje proud na konci doby života kapky. Průměrný proud během doby života kapky získáme integrací proudu během této doby:

$$i_{av} = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C. \quad (3.3)$$

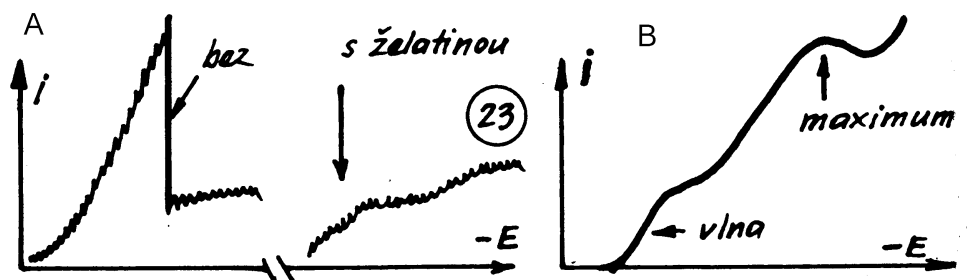
Pro přesné stanovení difuzního proudu je nutné odečíst zbytkový proud. Ten získáme např. záznamem odvdzušněného nosného (základního) elektrolytu.

Půlvalnový potenciál $E_{1/2}$ souvisí se standardním potenciálem E° (jehož hodnota je definována jako rovnovážné napětí článku, který obsahuje SHE jako referentní elektrodu, přičemž aktivity všech elektroaktivních látek jsou jednotkové) podle rovnice [2]:

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \log(D_R/D_O)^{1/2}, \quad (3.4)$$

kde D_R je difúzní koeficient redukované formy elektroaktivní látky a D_O je difúzní koeficient oxidované formy elektroaktivní látky. Jelikož jsou tyto koeficienty podobné, je obvykle půlvalnový potenciál přibližně roven standardnímu potenciálu.

V některých případech se na polarografické vlně objeví anomálně velký proud (obr. 3.2).



Obr. 3.2: Kyslík v 10^{-3} M KCl, maximum prvního druhu (A) a 10^{-4} M CdSO_4 ve 2 M KCl, maximum druhého druhu (B) [3].

V určitých případech totiž roztok v blízkosti elektrody víří a zrychlí se přísun depolarizátoru k elektrodě. Tento nežádáný pík se nazývá polarografické maximum. Rozlišují se maxima prvního druhu (ve velmi zředěných roztocích elektrolytů) a maxima druhého druhu (v koncentrovaných roztocích elektrolytů). Přidáním malého množství povrchově aktivní látky (např. želatiny) potlačíme maxima prvního i druhého druhu (obr. 3.2).

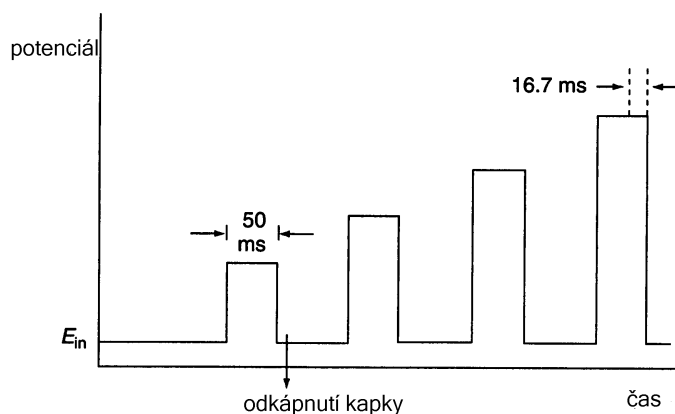
Jestliže vzorek roztoku obsahuje více než jednu redukovatelnou elektroaktivní látku, jsou pozorovatelné difúzní proudy každé z nich. Potom z výšek následujících vln můžeme určit jednotlivé analyty, pokud je mezi jednotlivými půlvlnovými potenciály rozdíl alespoň 0,2 V. S potenciálním oknem 2 V lze pozorovat 5–7 jednotlivých vln [2].

3.2 Pulsní voltametrie

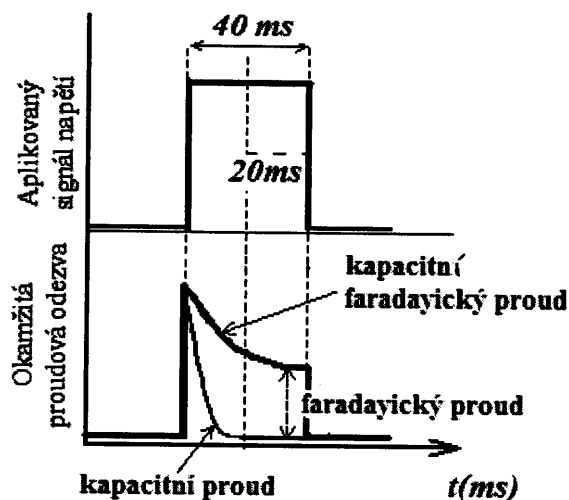
Pulsní voltametrické metody jsou zaměřeny na snížení detekující hranice voltametrických měření. Podstatným zvýšením poměru faradayického proudu k nefaradayickému nám tyto techniky dovolují snížení této meze až na 10^{-8} M koncentrační úrovně. Díky tomu moderní a výkonné pulsní metody víceméně nahradily klasickou polarografií v analytických laboratořích. Ve všech pulzních metodách se proud měří (vzorkuje, z angl. *sampling*) pouze po určitou, přesně definovanou dobu. Změřený vzorek proudu uchovává paměť přístroje až do doby dalšího vzorkování. Proto jsou příslušné voltamogramy tvořeny více či méně hustými „schůdky“, podle rychlosti vzorkování a rychlosti změny potenciálu vkládaného na elektrodu.

3.2.1 Normální pulsní voltametrie NPV

Základem normální pulsní voltametrie je sled pulsů s narůstající amplitudou, které vkládáme na jednotlivé kapky v předem stanovené době, v blízkosti konce doby trvání kapky. Sled pulsů ukazuje obr. 3.3. Mezi pulsy je elektroda udržována na konstantním potenciálu, při kterém nedochází k reakci analytu. Amplituda pulsů vzrůstá lineárně s každou kapkou. Proud se pak měří přibližně za 40 ms od vložení pulsu, kdy je příspěvek kapacitního proudu zanedbatelný (obr. 3.4).



Obr. 3.3: Sled pulsů u NPV [2].

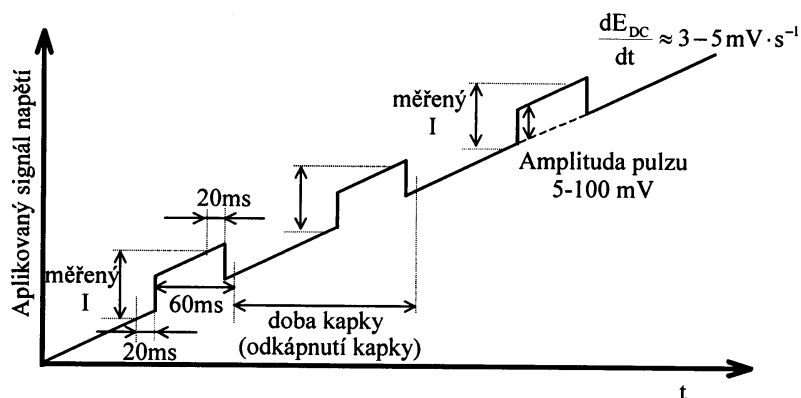


Obr. 3.4: Vkládaný napěťový signál a odpovídající proudová odezva [6].

Výsledný voltamogram je esovitého vzhledu. Porovnáním limitních proudů u DC polarografie a NPV zjistíme, že normální pulsní voltametrie je 5–10 krát citlivější [2].

3.2.2 Diferenční pulsní voltametrie DPV

Diferenční pulsní voltametrie je zvláště vhodná technika pro měření stopových množství organických a anorganických látek [2]. V DPV jsou pulsy s konstantní amplitudou, superponovány na lineárně měnící se potenciálovou rampu, vkládány na pracovní elektrodu v době před odkápnutím kapky (obr. 3.5). Proud se „vzorkuje“

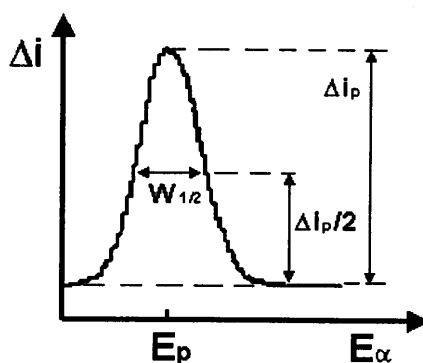


Obr. 3.5: Průběh napětí vloženého mezi pracovní a referenční elektrodu při DPV [6].

dvakrát, a sice těsně před aplikací pulsu (přibližně 20 ms před pulsem) a poté během doby pulsu (asi po 40 ms, kdy kapacitní proud významně poklesl). První proud je odečten od druhého a tento rozdíl $[\Delta i = i(t_2) - i(t_1)]$ je zobrazen v závislosti na vkládaném potenciálu. Výsledkem je maximum v podobě píku (obr. 3.6), jehož výška je přímo úměrná koncentraci daného analytu [2]:

$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t_m}} \left(\frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} \right), \quad (3.5)$$

kde $\sigma = \exp[(nf/RT)(\Delta E/2)]$ (ΔE je amplituda pulsu, f je frekvence pulsů). Maximální hodnota podílu $(1 - \sigma)/(1 + \sigma)$, kterou můžeme získat velkými amplitudami pulsu, je 1.



Obr. 3.6: Diferenční pulsní voltamogram. E_p je potenciál píku, Δi_p je proud odpovídající výšce, $W_{1/2}$ je pološířka píku [6].

Potenciál píku E_p se používá k určení analytu, neboť souvisí s polarografickým půlvlnovým potenciálem [2]:

$$E_p = E_{1/2} - \Delta E/2. \quad (3.6)$$

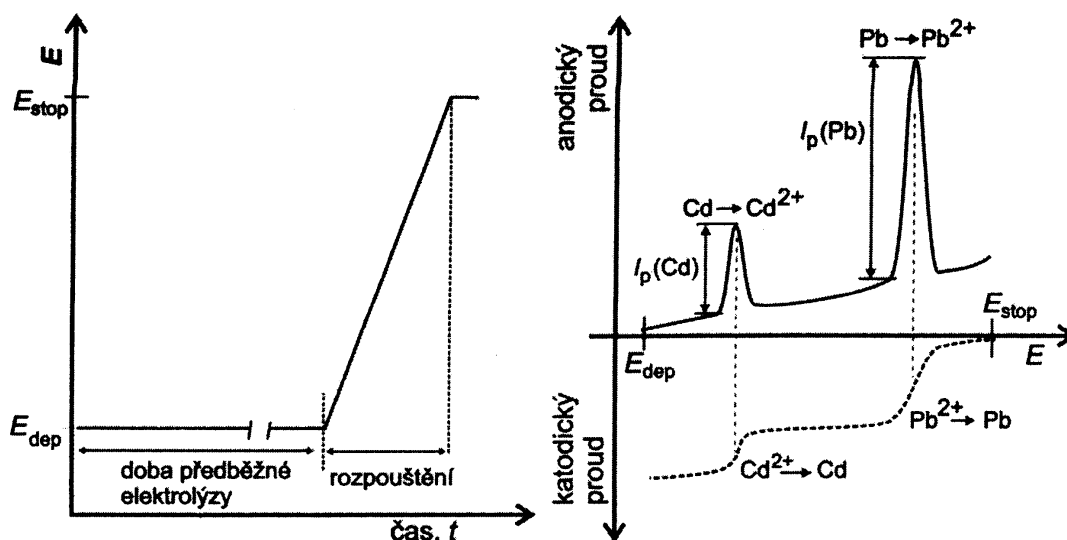
Výsledkem těchto operací s pulsy je velice účinné potlačení nežádoucího nabíjecího (kapacitního) proudu, tudíž DPV umožňuje měření koncentrací až do úrovně 10^{-8} M [4].

3.3 Elektrochemická rozpouštěcí voltametrie

Způsob měření proudu v pulsních metodách není jediný, jak při analýze zlepšit poměr S/N. Dalším způsobem je předběžné nakoncentrování analytu z roztoku vzorku na pracovní elektrodě. Tím se koncentrace analytu na elektrodě o několik řádů zvýší oproti koncentraci v roztoku, takže při jeho následném rozpouštění z povrchu elektrody zpět do roztoku je měřený proud vyšší.

3.3.1 Anodická rozpouštěcí voltametrie

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) z elektrody zpět do roztoku. Schematicky postup této často využívané metody je na obr. 3.7. Předběžná elektrolýza (*deposition*) probíhá při konstantním potenciálu E_{dep} , který se volí v oblasti limitního proudu stanovovaných iontů kovů. Její trvání závisí na koncentraci kovu v roztoku a zpravidla nepřesahuje 10 minut. Při rozpouštění (*stripping*) se potenciál mění lineárně s časem od hodnoty E_{dep} do pozitivnějších hodnot a při potenciálech blízkých půlvlnovým potenciálům příslušných vyloučených kovů se zaznamenává rozpouštěcí pík, jehož plocha je mírou koncentrace kovu v roztoku; v praxi se obvykle místo plochy měří výška píku. Pík místo voltametrické vlny registrujeme proto, protože se látka rozpouští z omezeného objemu, do něhož byla vyloučena při předběžné analýze, a po jejím úplném rozpuštění se proud vrací na základní linii. Elektrolýza se provádí za míchání roztoku, rozpouštění se obvykle provádí do klidného roztoku. Na obr. 3.7 je příklad současného stanovení olovna-



Obr. 3.7: Potenciálový program a proudová odezva při anodické rozpouštěcí voltametrii [1].

tých a kadmennatých iontů (čárkovaně jsou znázorněny redukční vlny obou analytů, kdyby jejich koncentrace v roztoku byly dostatečně vysoké pro přímé stanovení).

Pro ASV je velice vhodná rtuťová filmová elektroda, MFE, ale lze použít i visící rtuťovou kapku, HMDE. Avšak objem rtuti tvořící film je ve srovnání s objemem visící rtuťové kapky velice malý, takže za stejných podmínek předběžné

elektrolýzy se u MFE dosahuje většího nakoncentrování. To snižuje mez detekce a píky registrované při rozpouštění kovu jsou úzké, což je významné pro selektivitu stanovení. Kromě rtuťových elektrod lze použít i elektrody z tuhých materiálů (zlata, různých forem uhlíku); tyto elektrody jsou nezbytné při ASV stanovení rtuti. ASV je metoda vhodná především pro stanovení iontů těžkých kovů, nejběžněji Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} a Zn^{2+} [1]. Dalšího zlepšení poměru S/N lze dosáhnout kombinací předběžného nakoncentrování analytu a pulsních metod při jeho rozpouštění.

4 KONTAMINANTY V ODPADNÍCH VODÁCH

Široké spektrum látek produkovaných člověkem vede k tomu, že se tyto látky objevují v odpadních vodách, následně potom ve vodách povrchových a nakonec i ve vodách pitných.

Polutanty ve vodách lze rozdělit do čtyř skupin vzhledem k technice, která se používá pro jejich stanovení, případně zkoncentrování a stanovení [5]:

1. Organické polutanty těkavé.
2. Organické polutanty netěkavé.
3. Kovové polutanty jsou v mnohých případech přítomny jako ionty, ale část kovů je vázána v komplexech nebo organokovových sloučeninách. Tzv. těžké kovy, hlavně olovo, kadmium a rtuť, jsou z ekologického hlediska ve vodě nežádoucí.
4. Anionty.

4.1 Těžké kovy ve vodách (Pb, Cd, Hg) a jejich stanovení

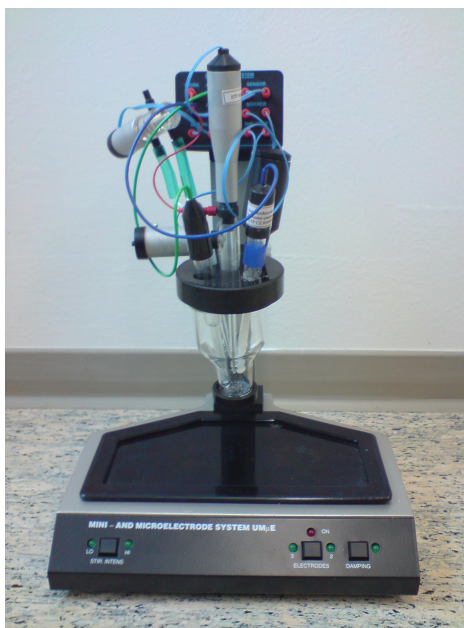
Tyto prvky se ve tkáních akumulují a mohou být proto obzvlášť nebezpečné. Ke stanovení Pb, Cd a Hg je možno použít řadu metod, které se liší mezí detekce, náročností na provedení a přístrojovým vybavením. Běžně se aplikují hlavně:

- a Metody atomové spektroskopie
- b Metody voltametrické.

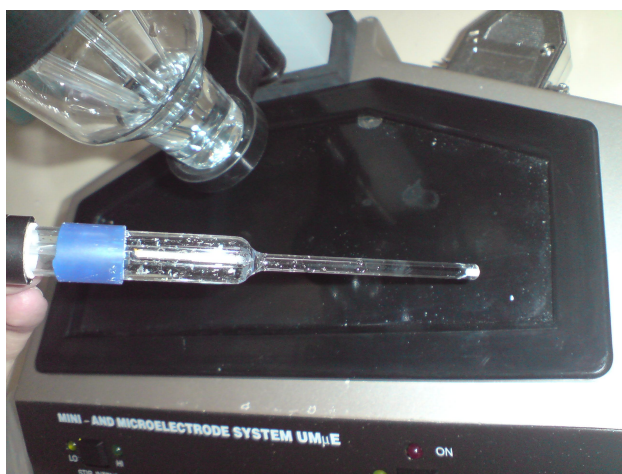
Klasické voltametrické metody, mezi které patří také polarografie pracující s rtuťovou kapkovou elektrodou, umožňují současné stanovení několika kovů v koncentracích asi $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Diferenční pulsní polarografické (voltametrické) metody mají nižší mez detekce. Další snížení meze detekce umožňuje anodická rozpouštěcí voltametrie, při níž se kovy nejprve elektrolyticky zkoncentrují na pracovní elektrodě (např. visící rtuťvá kapka) a sleduje se jejich zpětné rozpouštění. K voltametrickému stanovení olova ve vodách se hodí DPP (diferenční pulsní polarografie – Differential Pulse Polarography), popř. DPASV. Přímá aplikace této techniky je možná pouze na pitnou vodu, říční vody v blízkosti pramene apod. V ostatních případech je třeba odstranit přítomné organické látky mineralizací přídavkem kyseliny s oxidačními účinky (kyselina dusičná). Ke stanovení kadmia ve vodách je vhodná DPP, ke stanovení olova pak rozpouštěcí voltametrie [5].

5 ECO-TRIBO POLAROGRAF

ECO-TRIBO polarograf firmy ECO-TREND PLUS s.r.o. umožňuje polarografická resp. voltametrická stanovení, přičemž využívá tříelektrodového zapojení s použitím rtuťové měrné elektrody, referentní argentchloridové elektrody a pomocné platinové elektrody. Dále obsahuje elektronicky řízené míchadlo nezbytné pro rozpouštění voltametrii a probublávací ventil, pomocí něhož se odstraňuje z roztoku kyslík.



Obr. 5.1: ECO-TRIBO polarograf.



Obr. 5.2: Referentní argentchloridová elektroda.



Obr. 5.3: Pomocná platinová elektroda.

6 ZPŮSOBY VYHODNOCOVÁNÍ

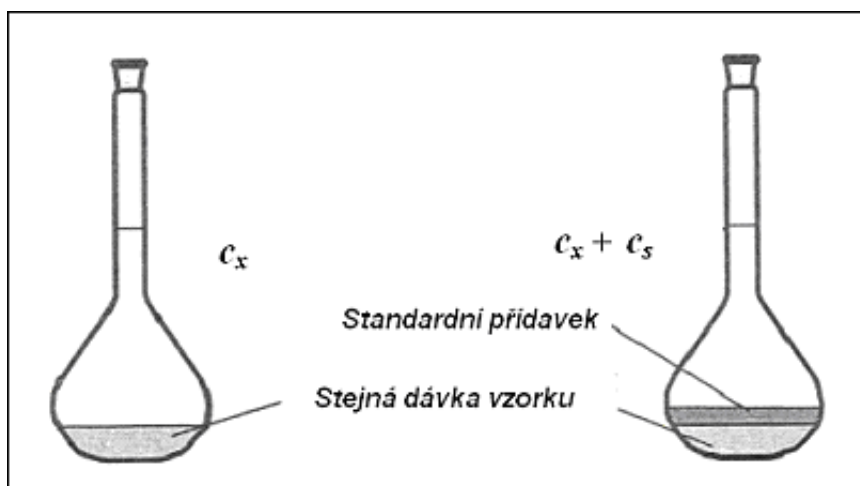
6.1 Metoda standardního přídatku

Metoda standardního přídatku se použije, pokud mezi sledovaným signálem S (v případě polarografie proud I) a koncentrací stanovované látky c_x platí přímá úměra, kterou lze vyjádřit rovnicí

$$S = k \cdot c_x, \quad (6.1)$$

kde k je konstanta. Využívá se tzv. standardního roztoku, což je roztok se známou koncentrací c_s stanovované látky.

Do dvou odměrných baněk stejného objemu se připraví roztoky tak, že do obou nalijeme stejný objem vzorku vody s neznámou koncentrací stanovované látky a do jedné nalijeme známé množství látky, kterou chceme stanovit. Obě baňky se pak doplní na stejný objem (viz. 6.1). Celková koncentrace v roztoku s přídatkem je



Obr. 6.1: Příprava pro metodu standardního přídatku [7].

potom $c_x + c_s$. Proměřuje se signál S_x vzorku bez přídatku a poté signál S vzorku s přídatkem. Jelikož se předpokládá přímá úměra, lze psát

$$S_x = k \cdot c_x, \quad (6.2)$$

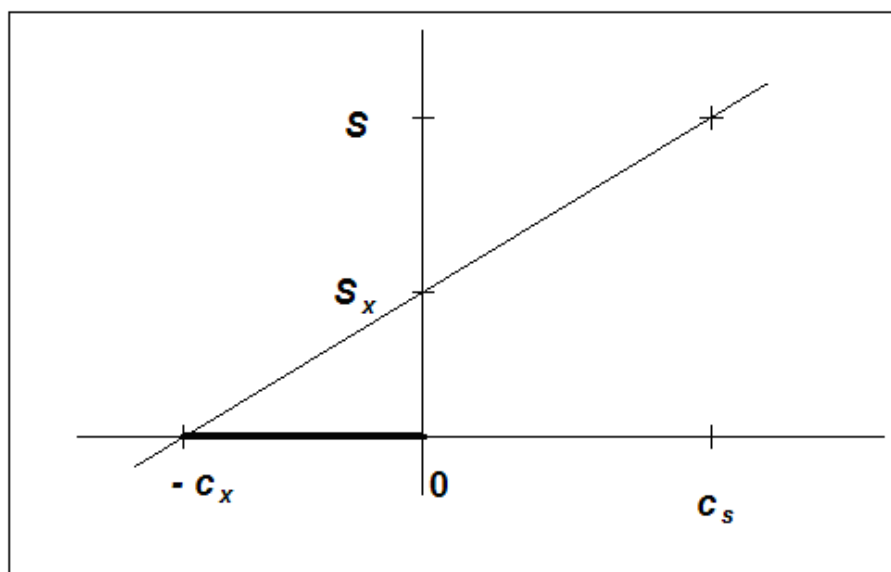
$$S = k \cdot (c_x + c_s). \quad (6.3)$$

Konstanta úměrnosti k je společná a získá se odečtením horní rovnice od spodní. Poté ji dosadíme do rovnice pro S_x a z té pak vyjádříme neznámou koncentraci

$$c_x = \frac{S_x}{S - S_x} c_s. \quad (6.4)$$

Přídavek stejného množství standardních roztoků a záznam příslušné křivky se opakuje ještě dvakrát. Tímto způsobem získáme různé výšky píků, z jejichž rozdílů se určí množství hledaného kovu v analyzovaném roztoku.

Při grafickém provedení metody standardního přídavku se na x-ovou osu vynáší množství přidaného standardu a na osu y výška píku, obvykle v mm, přičemž výška píku odpovídající křivce vzorku bez přídavku stand. roztoku se vynáší pro $x = 0$. Spojnice vynesných bodů tvoří přímku, která protne osu x v bodě, jehož absolutní hodnota určuje množství sledovaného kovu v měřeném roztoku [8], jak je zřejmé z obr. 6.2.

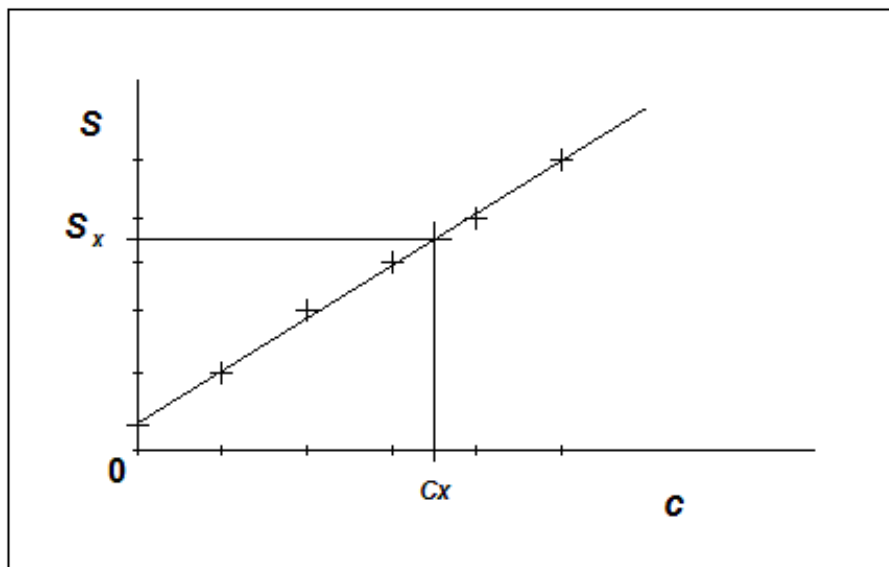


Obr. 6.2: Grafické řešení metodou standardního přídavku [7]

6.2 Metoda kalibrační křivky

Při této metodě se předpokládá měření vzorků stejné matrice (např. jeden druh odpadní vody). Tímto jsou zajištěny stejné podmínky pro měření kalibrační křivky i pro měření vzorku.

Připraví se standardní roztoky s rostoucími koncentracemi. Proměří se odezva na tyto roztoky, čímž dostaneme body, které proložíme kalibrační křivkou (nejčastěji přímkou). Na osu y se vynáší hodnota signálu S , na x-ovou osu pak koncentrace c . Nakonec proměříme vzorek a podle hodnoty signálu S_x odečteme příslušnou koncentraci c_x , viz. obr 6.3.



Obr. 6.3: Kalibrační křivka [7].

7 VLASTNÍ MĚŘENÍ

7.1 Použité roztoky a postup

Odpadní voda, tak jak se nachází v přírodě, obsahuje mimo jiné i organické látky, kterých se zbavujeme tzv. mineralizací, čili rozkladem. Abych se vyhnul této proceduře, rozpustil jsem soli dvou významných těžkých kovů v kyselině dusičné (HNO_3) a tento roztok, simulující odpadní vodu, jsem pak podrobil analýze. Jednalo se o chlorid měďnatý CuCl_2 a dusičnan olovnatý $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Pro ověření přesnosti měření jsem odvážil známé množství těchto solí a ty pak rozpustil v HNO_3 :

Standardní roztok – ve 14 ml HNO_3 rozpuštěno 0,0175 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a 0,0173 g CuCl_2 .

Odpadní voda – ve 20 ml HNO_3 rozpuštěno 0,0153 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a 0,0227 g CuCl_2 , což znamená, že v 10 ml vzorku odpadní vody je přibližně 4,79 mg Pb^{2+} a 4,09 mg Cu^{2+} .

V programu Polar jsem nastavil parametry metody podle tab. 7.1 a do kádinky vložil 10 ml vzorku.

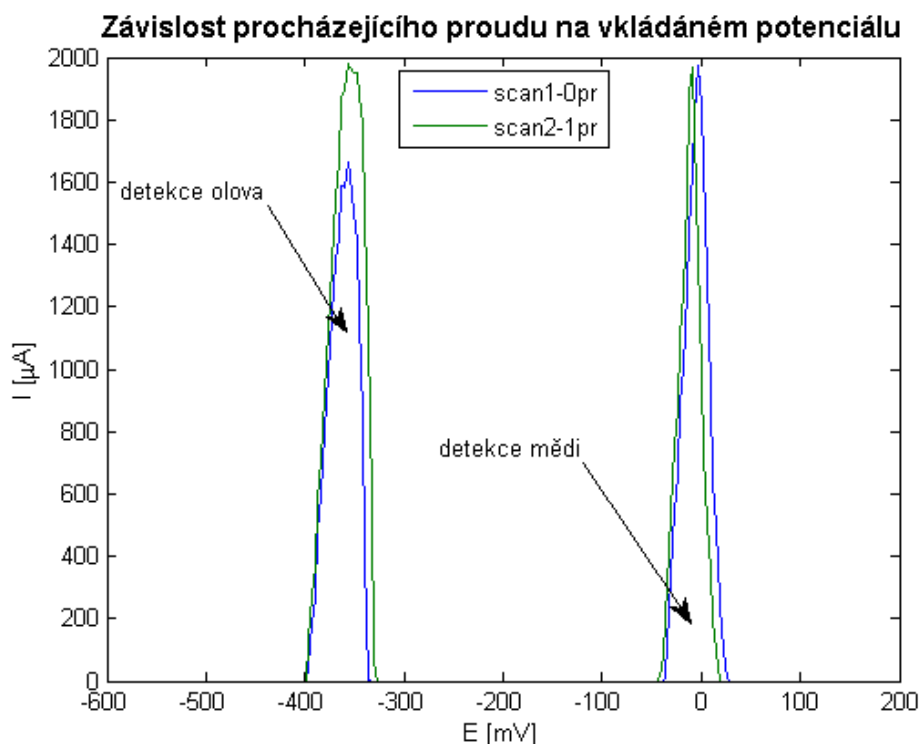
Tab. 7.1: Parametry metody.

Počáteční potenciál (mV)	−600
Konečný potenciál (mV)	150
Rychlost polarizace (mV.s^{-1})	5
Klidová doba (s)	10
Rozlišení (mV)	3
Doba akumulace (s)	100
Potenciál akumulace (mV)	−975
Doba bublání (s)	0
Výška pulzu (mV)	50
Šířka pulzu (ms)	80
Počet scanů	1

Nejprve jsem analyzoval vzorek samotný, a poté postupně s jedním a dvěma 50 μl přidavky.

7.2 Výsledek analýzy a vyhodnocení

Výstupem jsou v případě správného postupu a ideálních podmínek narůstající křivky po každém přidání přídatku, avšak mě se podařilo získat takovýto průběh pouze jednou během tří měření. Zbylá dvě poskytla narůstající křivku jen po jednom přídatku (obr. 7.1 a 7.2). Zpracování jsem provedl v MATLABu, kde jsem vytvořil

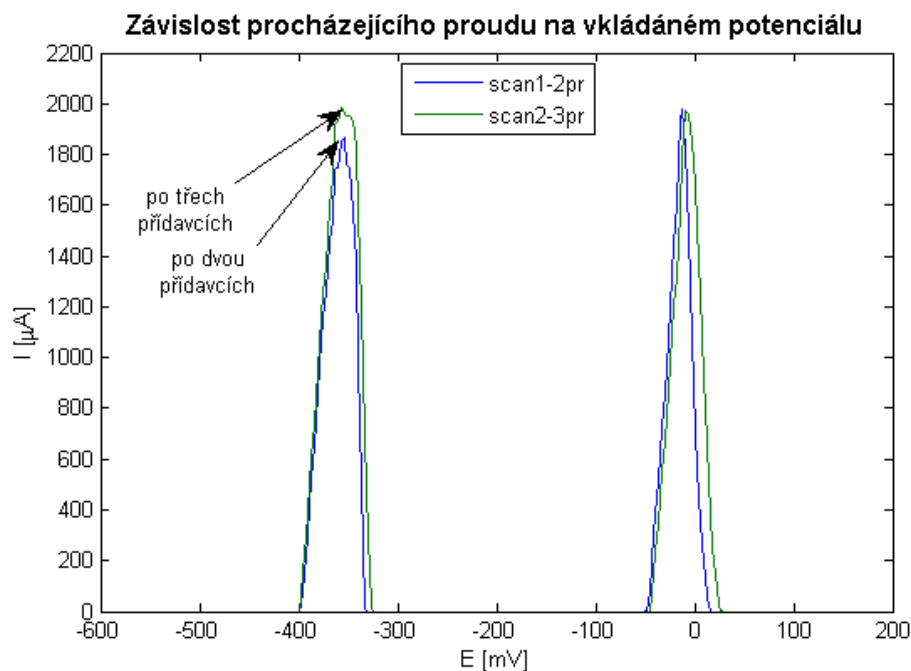


Obr. 7.1: Křivka analyzovaného vzorku bez přídatku a s přídatkem. Plocha pod křivkou je úměrná koncentraci daného těžkého kovu.

funkce *vyhodnoceni* a *koncentrace*. Vývojový diagram pro první z nich je na obr. 7.3.

Funkce nejprve načte naměřené hodnoty ze souboru *.csv, do kterého byly exportovány programem Polar. Poté zobrazí křivky a uživatel zadá, které z nich chce použít pro výpočet. Na základě nich pak funkce *koncentrace* vypočte obsah olova ve vzorku. Dále se ze zadaných křivek počítá regresní křivka, s jejíž pomocí získáme druhý výsledek obsahu olova ve vzorku a můžeme jej srovnat s prvním.

Výpočet množství těžkého kovu (olova) ve vzorku jsem tedy provedl dvěma způsoby a to z výsledků třetího měření (obr. 7.4).



Obr. 7.2: Nárůst křivky po třetím přídavku.

První počítá s rozdílem výšek píků narůstajících křivek, jak je vidět na obr. 7.5. Průměrná hodnota rozdílů výšek píků po přidání $50 \mu\text{l}$ standardního roztoku je $(33,5 + 50,8)/2 = 42,15 \mu\text{A}$. Jelikož standardní roztok obsahuje $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ g}$ olova Pb^{2+} v $50 \mu\text{l}$, lze snadno dopočítat, jaké množství odpovídá výšce píku bez přidání standardního roztoku:

$$\begin{array}{rcl} 42,15 \mu\text{A} & \dots\dots\dots & 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ g} \\ 7,1519 \cdot 10^3 & \dots\dots\dots & x \text{ g Pb}^{2+} \\ \hline \end{array}$$

$$x = \frac{7,1519 \cdot 10^3 \cdot 3,9 \cdot 10^{-5}}{42,15} = 6,6 \text{ mg Pb}^{2+}.$$

Rozdíl oproti skutečnému množství tedy činí $6,6 - 4,8 = 1,8 \text{ mg}$.

Při druhém způsobu vyhodnocení je třeba spočítat koncentrace iontů po každém přídavku. Jelikož platí

$$V_{celk} \cdot c_1 = V \cdot c, \quad (7.1)$$

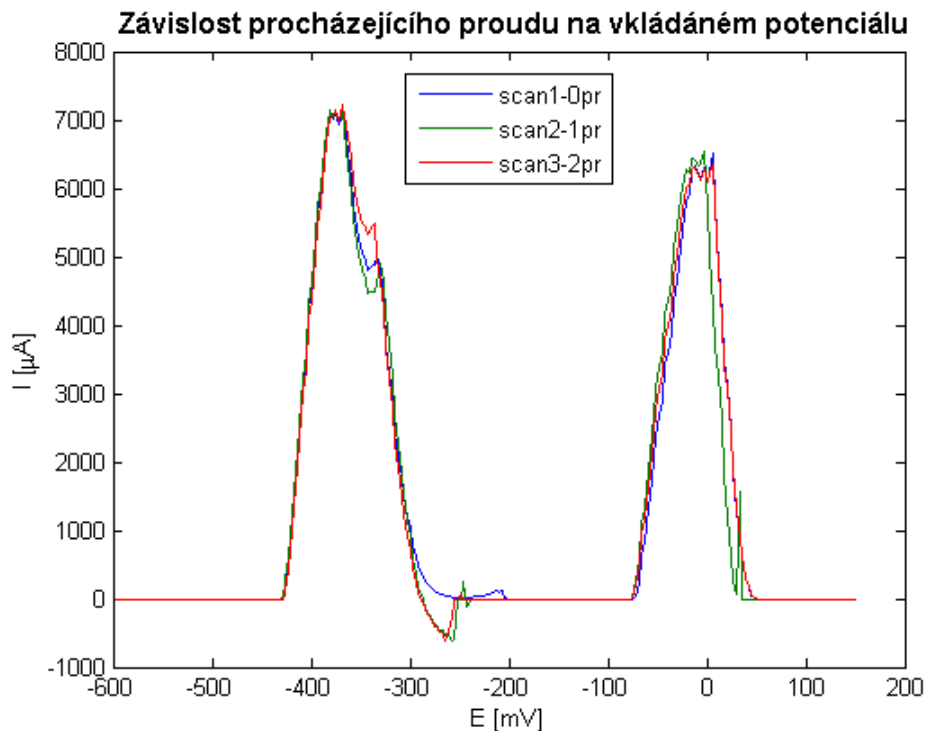
a z toho

$$c_1 = \frac{V \cdot c}{V_{celk}}, \quad (7.2)$$

kde V_{celk} je celkový objem s jedním přídavkem, c_1 je koncentrace dané látky (olova) v celkovém objemu po jednom přídavku, V je objem přídavku a c jeho koncentrace,



Obr. 7.3: Vývojový diagram funkce *vyhodnoceni*.



Obr. 7.4: Křivky z třetího měření použité k celkovému vyhodnocení vzorku.

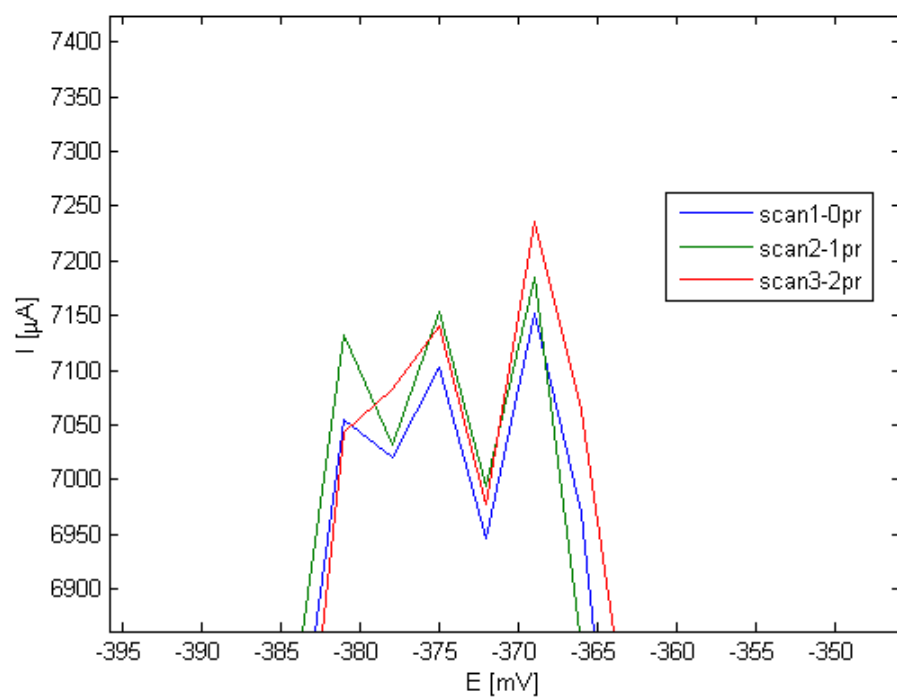
dostaneme po dosazení pro koncentraci po jednom přídavku $c_1 = 1,8776 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ a po dvou pak $c_2 = 3,7366 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. K dispozici jsou tedy tři dvojice hodnot koncentrace [M] – proud [mA]: $0 - 7,1519$; $1,8776 \cdot 10^{-5} - 7,1854$ a $3,7366 \cdot 10^{-5} - 7,2362$. Regresní křivka těmito body je na obr. 7.6 a lze ji vyjádřit

$$y = 2,2553 \cdot 10^6 x + 7149. \quad (7.3)$$

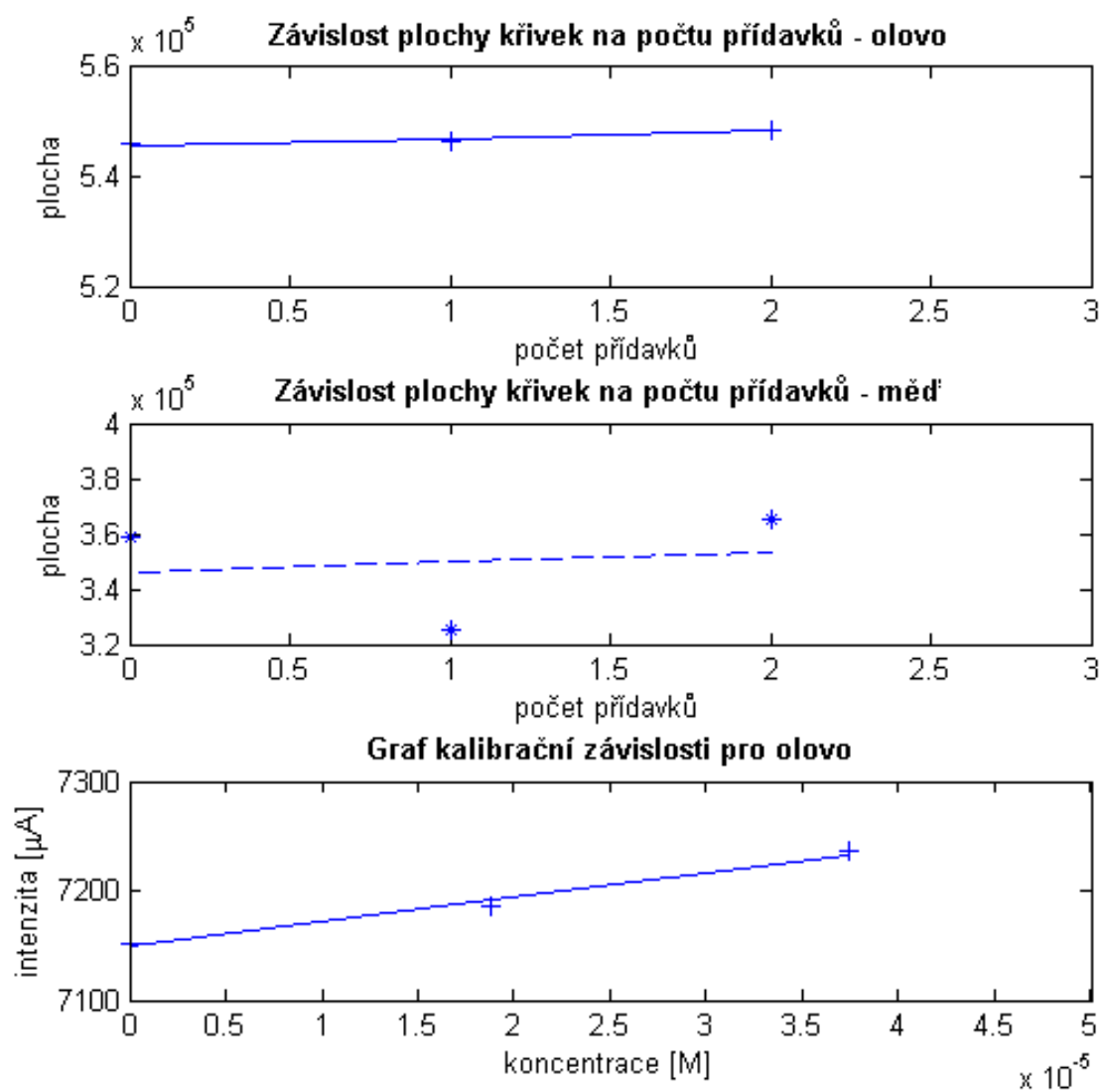
Pro $y = 0$ je $x = 3,17 \cdot 10^{-3} \text{ M} = c_{Pb^{2+}}$ a z definice koncentrace pak pro hmotnost olovnatých iontů $m_{Pb^{2+}}$ dostaneme

$$m_{Pb^{2+}} = c_{Pb^{2+}} \cdot V_{vz} \cdot M_{Pb^{2+}}, \quad (7.4)$$

kde V_{vz} je objem vzorku a $M_{Pb^{2+}}$ molární hmotnost olova. Po dosazení vychází hmotnost olovnatých iontů ve vzorku $m_{Pb^{2+}} = 6,57 \text{ mg}$, což se téměř neliší od výsledku z předchozího způsobu výpočtu a rozdíl oproti skutečné hmotnosti činí $6,57 - 4,8 = 1,77 \text{ mg}$. Správné měření dokazuje lineární nárůst ploch křivek (obr. 7.6).



Obr. 7.5: Detail na nárůst píků z měření 3.



Obr. 7.6: Závislost změny plochy pod křivkou a kalibrační závislost.

8 ZÁVĚR

V první části práce jsem se seznámil se se základy polarografické resp. voltametrické analýzy a jejími principy. V té druhé jsem provedl analýzu vzorku na polarografu metodou anodické rozpouštěcí voltametrie s přidáváním standardního přídatku o objemu $50\mu\text{l}$. K množství olova ve vzorku jsem došel dvěma způsoby.

První počítá s rozdílem výšek nárůstu píků jednotlivých křivek a na základě množství olova odpovídající tomuto nárůstu přiřazuje množství olova v základním vzorku.

Druhý způsob výpočtu je běžný v chemické praxi. Jedná se o grafické řešení metody standardního přídatku, kdy se určí koncentrace křivek s přídatkem a na základě regrese pak koncentrace křivky bez přídatku.

Výsledky se mezi sebou téměř nelišily, rozdíl oproti skutečnému obsahu olova ve vzorku byl přibližně 1,8 mg. Tuto odchylku mohlo způsobit více faktorů: referentní elektroda musela být před měřením znova naplněna novým roztokem KCl, mohly vzniknout nepřesnosti v přípravě roztoku nebo vzorku a v dávkování roztoku nebo vzorku, absence inertního plynu k probublávání vzorku anebo vzorek při adsorptivní akumulaci obsahoval větší množství hledaného kovu, takže při přidání standardu mohlo dojít k úplnému pokrytí povrchu elektrody.

Součástí práce je také návrh zadání pro případnou laboratorní úlohu s polarografem a v MATLABu vytvořené funkce *vyhodnoceni* a *koncentrace*, sloužící ke zpracování výsledků získaných během měření v programu Polar.

LITERATURA

- [1] BAREK, J., OPEKAR, F., ŠTULÍK K. *Elektroanalytická chemie*. Praha: Karolinum, 2005. 188 s. ISBN 80-246-1146-5.
- [2] WANG, J. *Analytical electrochemistry*. 3rd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. 250 s. ISBN 0-471-67879-1.
- [3] BARTUŠEK, M. *Úvod do elektroanalytických metod*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1984. 104 s.
- [4] KLOUDA, P. *Moderní analytické metody*. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2.
- [5] POPL, M., FÄHNRIK, J. *Analytická chemie životního prostředí*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1999. 218 s. ISBN 80-7080-336-3.
- [6] TRNKOVÁ, L. *Stanovení těžkých kovů pomocí A)diferenční pulzní rozpouštěcí voltametrie na rtuti B)eliminační voltametrie na uhlíku*. [online]. [cit. 20. 12. 2008].
Dostupné z URL: <http://cheminfo.chemi.muni.cz/ktfch/trnkova/elanalmet/navody/uloha_9/9-Stripping_DPV_navod.pdf>.
- [7] KŘÍŽENECKÁ, S. *Základy analytické chemie*. [online]. [cit. 8. 4. 2009].
Dostupné z URL: <<http://fzp.ujep.cz/~synek/analytika/zach.pdf>>.
- [8] ECO-TRIBO POLAROGRAF. Praha: Eco-Trend Plus, 2007. 99 s.
- [9] ZAPLATÍLEK, K., DOŇAR, B. *MATLAB - tvorba uživatelských aplikací*. Praha: BEN, 2004. 216 s. ISBN 80-7300-133-0.
- [10] BLAŽEK, J., FABINI, J. *Chemie*. Praha: SPN, 2005. 336 s. ISBN 80-7235-104-4.

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

ASV	anodická rozpouštěcí voltametrie – Anodic Stripping Voltammetry
DC	stejnoseměrný proud – Direct Current
DME	kapající rtuťová elektroda – Dropping Mercury Electrode
DPASV	diferenční pulsní anodická rozpouštěcí voltametrie – Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry
DPP	diferenční pulsní polarografie – Differential Pulse Polarography
DPV	diferenční pulsní voltametrie – Differential-Pulse Voltammetry
HMDE	visící rtuťová kapka – Hanging Mercury Drop Electrode
MFE	rtuťová filmová elektroda – Mercury Film Electrode
NPV	normální pulsní voltametrie – Normal-Pulse Voltammetry
SHE	standardní vodíková elektroda – Standard Hydrogen Electrode
S/N	signál/šum – Signal/Noise
Ox	Oxidace
Red	Redukce
e^-	elektron
A	geometrická plocha [m^2]
C	koncentrace [$mol\ l^{-1}$]
D	difúzní koeficient [$m^2\ s^{-1}$]
d	hustota [$kg\ m^{-3}$]
E°	standardní potenciál [V]
$E_{1/2}$	půlvlnový potenciál [V]
F	Faradayova konstanta [$C\ mol^{-1}$]
i	proud [A]
m	hmotnostní průtok [$kg\ s^{-1}$]

R	molární plynová konstanta [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]
T	termodynamická teplota [K]
t	čas [s]

SEZNAM PŘÍLOH

A Příloha	51
A.1 Příklad laboratorní úlohy pro práci s polarografem	51
A.2 Ukázka zdrojového textu funkce <i>vyhodnoceni</i>	54

A PŘÍLOHA

A.1 Příklad laboratorní úlohy pro práci s polarografem

Zadání

Proveďte analýzu roztoku simulujícího odpadní vodu (tj. obsahujícího těžké kovy) na polarografu.

Potřeby a chemikálie

ECO-TRIBO polarograf, mikropipeta, 2 odměrné baňky - jedna se standardním roztokem a jedna s odpadní vodou, standardní roztok směsi iontů Cu^{2+} a Pb^{2+} o koncentraci $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ pro měď a $0,025 \text{ mol.dm}^{-3}$ pro olovo, vzorek nahrazující odpadní vodu, PC s programem Polar.

Postup

1. Zkontrolujte správné zapojení polarografu - referentní elektroda (s modrou gumou) je zastrčena do zdířky REF, pomocná platinová elektroda do zdířky AUX W, dvojice drátků z vrchní části prostřední pracovní (rtuťové) elektrody do zdířek SENSOR, boční červený přívod této elektrody je zapojen do zdířky WORK a boční dvojice přívodů do zdířek DISLODGE, přívody z michátka jsou zapojeny do STIRRER. Zapojení probublávacího ventilu ponechte jak je (nepoužije se).
2. Vyjměte z polarografu kádinku a naplňte ji vzorkem odpadní vody o objemu 10 ml.
3. Na čelním panelu polarografu dole nastavte: STIR.INTENS HI, ELECTRODES 3, DAMPING ON (dioda svítí).
4. Spusťte program Polar.exe z plochy. V úvodním okně dole zvolte metodu anodická rozpouštěcí voltametrie (anodic stripping).
5. V položce Nastavení zvolte Parametry, které vyplňte takto:
 - Počáteční potenciál [mV]: -600
 - Konečný potenciál [mV]: 150
 - Rychlost [mV.s^{-1}]: 5

- Doba bublání [s]: 0
 - Počet scanů: 1
 - Potenciál akumulace [mV]: -975
 - Doba akumulace [s]: 100
 - Klidová doba [s]: 10
 - Výška pulsu [mV]: 50
 - Šířka pulsu [ms]: 80
6. Přepněte se do hlavního okna - Měření, zvolte rozsah proudu $5\mu\text{A}$, citlivost zesilovače 100x nechejte nezaškrtnutou. Spusťte měření (tlačítko typu „play“), po analýze pojmenujte vzniklou křivku např. „scan1-0“ (tzn. první scan a 0 přídavku) a uložte ji.
 7. Mikropipetou naberte $50\mu\text{l}$ standardního roztoku a přidejte do kádinky polarografu (nevytahujte znova celou kádinku, stačí vytáhnout pomocnou platinovou elektrodu a uvolněným otvorem vstříknout standardní roztok). Znova spusťte měření.
 8. Přidání stand. roztoku a následné měření opakujte ještě jednou (celkem budou tedy 2 přídavky). Sledujte vývoj každé z křivek. Správně by mělo docházet k nárůstu výšek křivek po jednotlivých přídavcích. Pokud se tak nestane, zopakujte daný scan.
 9. V horní liště zvolte Křivky a poté Export. Uložte si naměřená data např. jako „mereni.csv“ do složky „polarograf-uloha“.
 10. Spusťte MATLAB, aktuální adresář přepněte do téže složky a zadejte „vyhodnoceni(mereni.csv)“. Zobrazí se vám naměřené křivky. Poté zadejte postupně čísla křivek pro základní křivku, s jedním přídavkem a se dvěma (tzn. pokud máte křivky scan1-0, scan2-1 a scan3-2, zadáte po řadě 1, 2 a 3). Vypočte se obsah olova ve vzorku (2 výsledky), koeficienty regresní křivky, grafy funkce plochy těžkých kovů na počtu přídavků a graf kalibrační závislosti. Grafy uložte, koncentraci porovnejte se skutečnou hodnotou. V závěru zhodnoťte průběhy a výsledky.

Základní výpočty

Molární hmotnost $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ je $(3 \cdot 16 + 14,01) \cdot 2 + 207,2 = 331,22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Navážíme-li např. 0,4 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a rozpustíme ve 12 ml HNO_3 , hmotnost rozpuštěného olova získáme z trojčlenky:

$$\begin{array}{rcl} 0,4 \text{ g} & \dots\dots & 331,22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ x \text{ g Pb}^{2+} & \dots & 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array}$$

$$x = \frac{0,4 \cdot 207,2}{331,22} = 0,25 \text{ g Pb}^{2+}.$$

Koncentrace olova c je pak $c = \frac{m(\text{Pb}^{2+})}{M(\text{Pb}^{2+}) \cdot V} = \frac{0,4}{207,2 \cdot 12 \cdot 10^{-3}} = 0,16 \text{ M}$, kde $m(\text{Pb}^{2+})$ je hmotnost olovnatých iontů v objemu V a $M(\text{Pb}^{2+})$ molární hmotnost olova. Množství olova v $50 \mu\text{l}$ standardního roztoku se počítá opět trojčlenkou.

A.2 Ukázka zdrojového textu funkce *vyhodnoceni*

```
% funkce pro vyhodnoceni mereni z polarografu
function vyhodnoceni(a)
mereni1 = csvread(a,1,0); % nacteni souboru *.csv
sloupce=size(mereni1,2);
fid = fopen(a);
C_text1 = textscan(fid,'%s',sloupce,'delimiter',' ',''); % načtení textu
text1=C_text1{1,1};
fclose(fid);
E1=mereni1(1:end,1); % x-ová osa
for i=1:sloupce-1
    G(i,:)=mereni1(1:end,i+1); % prirazeni grafů
end
% zobrazeni grafů
figure(1)
for i=1:sloupce-1
    plot(E1,G(i,:))
    hold all
end
title('Závislost procházejícího proudu na vkládaném potenciálu')
xlabel('E [mV]')
ylabel('I [\mu A]')
for i=1:sloupce-1 % stejné pojmenování křivek jako v programu Polar
    leg{1,i}=text1{i+1,1};
end
legend(leg,'Location','best')
% zadání křivek k výpočtu; 1=první scan, 2=druhy atd.
graf0=input('Kterou křivku (bez přídatku) použít pro výpočet?');
graf1=input('Kterou křivku (s jedním přídatkem) použít pro výpočet?');
graf2=input('Kterou křivku (se dvěma přídatky) použít pro výpočet?');
% vypocet koncentrace podle metodiky ECO-TRIBO polarografu
pik=koncentrace(graf0,graf1,graf2,G);
% vypocet plochy pod krivkou, slozene lichobeznikove pravidlo
% pro olovo
for i=34:99
    h(i)=E1(i+1)-E1(i);
    Pb0(i)=(h(i)/2)*(G(graf0,i)+G(graf0,i+1));
end
for i=34:99
    h(i)=E1(i+1)-E1(i);
```

```

        Pb1(i)=(h(i)/2)*(G(graf1,i)+G(graf1,i+1));
end
for i=34:99
    h(i)=E1(i+1)-E1(i);
    Pb2(i)=(h(i)/2)*(G(graf2,i)+G(graf2,i+1));
end
Plocha_Pb0 = sum(Pb0);
Plocha_Pb1 = sum(Pb1);
Plocha_Pb2 = sum(Pb2);
% urceni zavislosti z nárůstu ploch, graf kalibrační závislosti
format short e
plochaPb=[Plocha_Pb0 Plocha_Pb1 Plocha_Pb2];
pridavku=[0 1 2];
intenzita=[pik(1) pik(2) pik(3)];
konc=[0 1.8776e-5 3.7366e-5];
k=polyfit(pridavku,plochaPb,1);
y=polyval(k,pridavku);
k1=polyfit(konc,intenzita,1) % koeficienty pro regresní křivku
y1=polyval(k1,konc);
c=k1(2)/k1(1);
mPbvzorek2=c*10e-3*207.2 % druhy vysledek

```