

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Elektroanalýza

Vybrané kapitoly
(učební text)

prof. Ing. Ivan Švancara, Dr.



Pardubice 2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Elektroanalýza

Vybrané kapitoly
(učební text)

prof. Ing. Ivan Švancara, Dr.



ISBN 978-80-7560-247-3 (pdf)

© prof. Ing. Ivan Švancara, Dr. 2019

*Věnováno památce mého učitele elektroanalýzy,
dlouholetého vedoucího elektroanalytické skupiny
na Katedře analytické chemie Univerzity Pardubice,
kterým byl letos zesnulý*

*Prof. Ing. **Karel Vytřas**, DrSc.*

Předmluva

Tento učební text je určen studentům specializace *Elektroanalytické chemie*, během magisterského studia na Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice. Impulsem i hlavním důvodem pro jeho sepsání byla potřeba nabídnout studujícím komplexní materiál, který — spolu s příslušnými přednáškami — budou mít k dispozici pro přípravu ke zkoušce. Může však posloužit i těm, kdo se více zajímají o obor, jenž proslavil československou a českou vědu doslova po celém světě a který tvořil významnou část vědecko-výzkumného odkazu Prof. Heyrovského, našeho dosud jediného laureáta *Nobelovy ceny* za přírodní vědy.

Předkládaná skripta tvoří dvě základní části. Nejprve jde o souhrn a opakování důležitých kapitol z elektrochemických a elektroanalytických měření – tedy oblastí, z nichž elektrochemie představuje historicky nejstarší obor fyzikální chemie, zatímco elektroanalýza je její aplikovanou odnoží, se zaměřením hlavně na rozbor a stanovení nejrůznějších látek. Druhá část je speciální a představuje soubor vybraných témat z elektroanalytické chemie, reprezentující ve většině současný přístup k oboru. Jsou však zařazeny i některé přežitě, ale ve své podstatě stále inspirující experimenty, a nechybějí ani poslední trendy či vyhlídky oboru do blízké budoucnosti. Mezi příslušnými kapitolami, podkapitolami a odstavci nalezne čtenář i takové, jež se v česky psané učebnici podobného zaměření objevují vůbec poprvé.

Užitečným doplňkem tohoto učebního textu je cvičebnice ***Elektroanalýza: Vybrané příklady a problémy***, která již existuje v pracovní verzi a je příležitostně využívána při výuce, přičemž její oficiální vydání v podobě elektronických skript se připravuje.

Na tomto místě bych rád poděkoval za důkladnou recenzi celého textu, které se ochotně ujala *doc. Ing. Zuzana Navrátilová, CSc.*, z Ostravské univerzity. Její kritické připomínky k členění několika částí textu, ale i další podnětné postřehy, byly zapracovány do konečné verze a napomohly tak ke zkvalitnění celého spisu. Závěrem mé poděkování patří rovněž kolegům z Katedry analytické chemie, ale i z jiných pracovišť a institucí, kteří svými návrhy a doplňky přispěli také k dokončení nového učebního textu.

V Pardubicích, v září 2019



Autor

Obsah

strana

ELEKTROANALÝZA - ÚVOD DO PŘEDMĚTU	7
PŘÍLOHA: Galerie čs elektrochemiků a elektroanalytiků	15
PŘEHLED ELEKTROANALYTICKÝCH TECHNIK	17
Rovnovážná měření (bez průchodu proudu)	17
Potenciometrie	17
DODATEK: Potenciometrické elektrody a články v přehledných schématech a zápisech	41
Elektroanalytická měření za průchodu proudu	42
Základní pojmy a principy	42
DODATEK I: I-E křivky při měřeních se dvěma polarizovatelnými elektrodami	57
DODATEK II: I-E křivky s elektrokinetickým potenciálem	57
DODATEK III: Vztahy "proud / potenciál / čas" pro nestacionární systémy s vnucovaným napětím nebo proudem	58
Nerovnovážná měření (za průchodu proudu)	63
Polarografie	63
Klasická (Heyrovského) polarografie	63
Polarografie s nertuřovými elektrodami	72
Modifikace polarografických měření	74
DODATEK I: Miniportrét objevitele polarografie a vědce světového jména	76
DODATEK II: Přehled půlvlnových potenciálů v polarografii anorganických iontů	77
DODATEK III: Úplné odvození <i>Ilkovičovy rovnice</i> pro difúzní proud v polarografii	78
Voltametrie	83
DODATEK: Speciální formy a aplikace voltametrie	110
Další techniky pro měření za průchodu proudu	115
Amperometrie	115
Coulometrie	120
Elektrogravimetrie	127
Techniky pro měření ve vodivých roztocích	129
Konduktometrie	129
Měření vodivosti za vysokých frekvencí	139
DODATEK I: Měrné vodivosti vybraných vodných roztoků a médií	140
DODATEK II: Iontové vodivosti vybraných kationtů a aniontů	140
DODATEK III: Měrná vodivost standardních roztoků KCl s různou koncentrací	140

SPECIÁLNÍ ČÁST: VYBRANÁ TÉMATA Z ELEKTROANALÝZY	141
Elektroanalýza za průtoku	141
Elektrochemická stripping analýza	151
BONUS: Některé zvláštní postupy v ESA	163
Elektrochemie pevné fáze	165
Elektrografická analýza	167
PŘÍLOHA: Přehled elektrografických důkazů vybraných kovů	173
Mikroelektroanalýza	177
Elektroanalýza s uhlíkovými pastovými elektrodami	187
Elektroanalýza s bismutovými elektrodami	197
Elektronalýza potravin	207
Elektrochemická detekce u metody podle Karl Fischera	215
Environmentální elektronalýza	220
Elektroanalýza v interdisciplinárních projektech.....	237
PŘÍLOHA Sp-I: Speciace říční vody.....	246
PŘÍLOHA Sp-II: Speciace mořské vody.....	246
NĚKTERÉ TRENDY SOUČASNÉ ELEKTROANALÝZY	248
Elektrochemická impedanční spektroskopie	248
Elektrochemicky generovaná (chemi)luminiscence	250
Spektroelektrochemie	252
Moderní mikroskopické techniky v elektroanalýze	253
POUŽITÁ LITERATURA	257
LITERATURA K DALŠÍMU STUDIU	259

ELEKTROANALÝZA - ÚVOD DO PŘEDMĚTU

■ VYMEZENÍ POJMŮ "ELEKTROCHEMIE" A "ELEKTROANALÝZA"

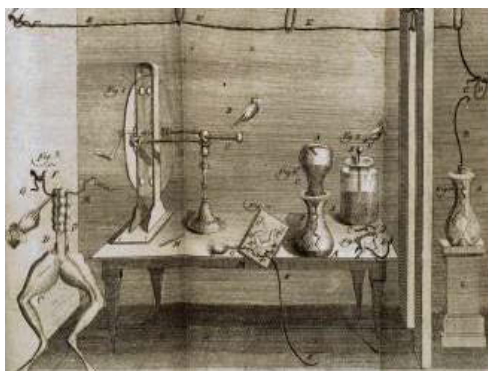
■ **Elektrochemie** ... je tradiční oblast fyzikální chemie a de facto disciplína, jež stála u vzniku tohoto vědeckého oboru. Klíčovou roli totiž sehrál *historický objev elektrické energie z chemického článku* (tj. baterie), který sestavil a studoval italský badatel **Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio VOLTA** (1745-1827); viz **obr.** vpravo. Právě on a spolu s ním i jeho krajan **Luigi Aloisio GALVANI** (1737-1798), s jeho proslulými experimenty se žabími stehýnkami (viz **obr.** dole), jsou dnes obecně považováni nejen za průkopníky elektrochemie, ale oba patří rovněž k nejvýraznějším vědeckým osobnostem celého XVIII. století.



Obr.: A. Volta a jeho článek typu Zn-Cu

Obr.:

Galvaniho laboratoř v dobách výzkumu elektřiny z žabích stehýnek



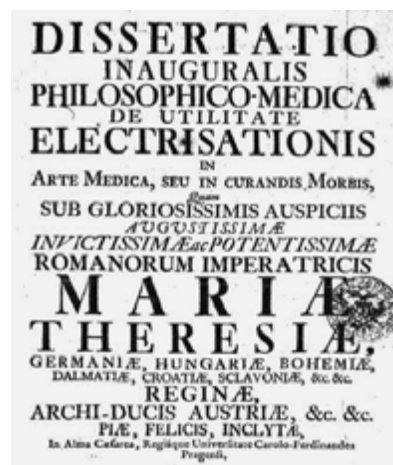
Obr.: L. Galvani a jeho legendární pokus



Joannes BOHATSCH

■ **Zajímavost z historie** ... Vedle výše zmíněných velikánů italské vědecké školy je český vzdělanec **Jan Křitel BOHÁČ** (1724-1768, **obr.** vlevo) znám víceméně jen českým a středoevropským lékařům, avšak i on již experimentoval s elektrickou energií, a to prokazatelně dříve než Volta i Galvani (!)

Dokazuje to faksimile úvodní strany jeho disertačního spisu z r. 1746 (**obr.** vpravo), pojednávající o použití elektřiny v medicíně, např. při podávání léků nebo při tišení bolesti. Je však faktem, že Boháč sbíral inspiraci pro své výzkumy s elektřinou právě v Itálii, a to u kolegů a učitelů v Padově a v Benátkách. Jmenovitě to byli lékař a anatom G. Grandi, lékárník G. Monti, resp. ranhojčí a chemik L.G. Giraldi.



Obr.: Titulní stránka disertační práce J.K.B.

■ **Pojem "elektrochemie"** ... V následujícím přehledu jsou uvedeny některé definice, které se vesměs shodují v obsahu i formě:

● "Nauka o vzájemných vztazích energie chemické a elektrické."
[kol.: **Ottův slovník naučný**, 1894 ... zřejmě vůbec první definice pojmu "elektrochemie" v českých zemích]

● "Věda, pojednávající o přeměnách chemické energie v elektrickou, nebo naopak."
[Baborovský J., Plzák F.: **Elektrochemie**, 1905 ... první česká učebnice elektrochemie]

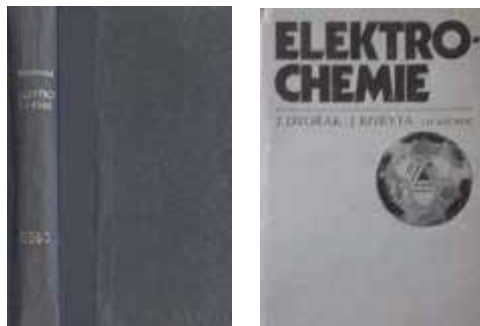
● "Část fyzikální chemie, která si všímá fyzikálních vlastností roztoků elektrolytů, dějů na nabitých fázových rozhraních a elektrochemických membránách."
[Koryta J., Dvořák J.: **Elektrochemie**, 1983; zatím poslední učebnice elektrochemie]

● "Oblast fyzikální chemie, která se zabývá rovnovahami a procesy, kterých se účastní elektricky nabitá částice – ionty nebo i větší nabitá útvar, přičemž pojednává o chování elektrolytů po stránce jednak jejich fázových, tak chemických rovnováh. V tomto smyslu je elektrochemie speciální aplikací termodynamiky"
[Tockstein A.: (**Základy**) **fyzikální chemie II**. VŠCHT / Univ. Pardubice, 1980 a 2000.]

● "Electrochemistry is the branch of physical chemistry which studies chemical reactions taking place at the interface of an electrode, usually a solid metal or a semiconductor, and an ionic conductor, the electrolyte. These reactions involve the electric charges that move between the electrodes and the electrolyte (or ionic species in solution). Electrochemistry thus deals with the interaction between electrical energy and chemical change."
[anonym: **Electrochemistry**, Wikipedia: The Free Encyclopedia (on-line), 2015.]

■ **Elektroanalýza** ... obor aplikované elektrochemie, který sdružuje instrumentální měření, jimž je společné, že je řídí elektrochemické principy, popř., že využívají elektrické a elektrochemické zákonitosti a veličiny; viz ilustrační obr. vpravo.

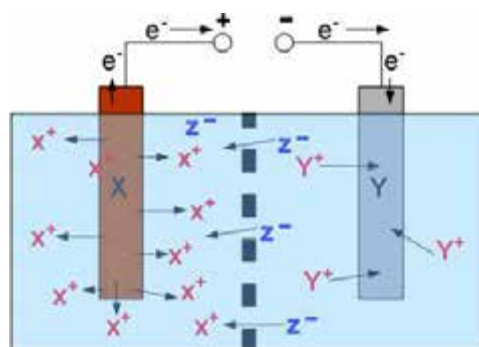
● Elektroanalýza zahrnuje dnes **klasické měřicí techniky**, mezi něž patří (rovnovážná) **potenciometrie**, (Heyrovského) **polarografie**, **coulometrie**, **elektrogravimetrie** a **konduktometrie**.



Obr.: První (vlevo) a zatím poslední (vpravo) české knižní vydání učebnice "Elektrochemie"



Obr.: Text "Fyzikální chemie" v časech VŠCHT Pardubice (vlevo) a Univerzity Pardubice (vpravo)



Obr.: Systém dvou elektrod a protékající proud je častým případem elektroanalytických měření.

● A podobně jako u dalších instrumentálních měření (spektrální analýza, analytická separace) také elektroanalýza s postupem času zaznamenává **nové varianty** již zavedených technik — názorným příkladem je např. *elektrochemická stripping analýza* a její nejrůznější modifikace —, ale i zcela nové, obvykle kombinované měřicí postupy, kam patří např. *elektrochemická impedanční spektroskopie*, *spektroelektrochemie* a *snímací elektrochemická mikroskopie*.

■ **Pojem "elektroanalýza"** ... Jde o disciplínu, využívající elektrochemických dějů a elektrických veličin k rozboru vzorků — obvykle v roztoku, ale i v pevném stavu —, a jejímž prostředkem je **důkaz**, **kvalitativní analýza**, a/nebo **stanovení**, **kvantitativní analýza**. Cílem je **identifikace** a/nebo **určení množství / koncentrace** látky, popř. i více látek najednou.

■ V následujícím přehledu lze uvést dvě rozsáhlejší **definice elektroanalýzy**, které zahrnují rovněž klasifikační kritéria. Obě pocházejí z dostupných zdrojů:

● "Elektroanalytické metody mohou být rozděleny do dvou základních skupin podle své elektrochemické podstaty: (i) metody založené na oxidačně-redukční reakci spojené s výměnou elektronů a (ii) postupy, u nichž sledujeme určitou elektrickou vlastnost analyzovaného systému, např. potenciál, vodivost, nebo impedanci. Možné je také dělení na (a) metody separační, kdy elektrická veličina slouží toliko k oddělení analyzované látky ze vzorku a (b) metody elektrometrické, u nichž se sleduje el. veličina úměrná koncentraci resp. obsahu látky."

[Štulík K., Barek J.: *Elektrochemické analytické metody*. PČF UK Praha, 1984 ... učební text, skriptá]

● "Electroanalysis is any of several electrochemical forms of analysis. Electroanalytical methods are a class of techniques in analytical chemistry which study an analyte by measuring the potential (volts) and /or current (amperes) in an electrochemical cell containing the substance to be analysed. These methods can be divided into several categories depending on which aspects of the cell are controlled and which are measured."

[anonym: *Electroanalysis & Electroanalytical methods*, Wictionary & Wikipedia, 2015.]

■ **Z historie elektroanalýzy: Vznik nového oboru a jeho zásadní milníky**

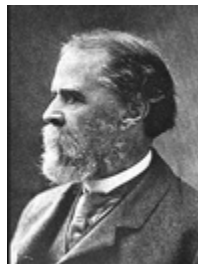
■ Prvními průkopníky elektroanalýzy byli zřejmě **W.C. CRUIKSHANK** (obr.) a několik desetiletí po něm také **A.H. BECQUEREL** (obr.), kteří se zabývali elektrodepozicí kovových prvků a na základě pozorování navrhli stanovení mědi, resp. olova a manganu ve směsi. Šlo však spíš o doporučení k možné analýze, a tak za prvního elektroanalytika je většinou považován americký vědec, **O.W. GIBBS** (obr. dole), který v r. 1864 publikoval odbornou práci "*Elektrolytické srážení mědi a niklu jako metoda analýzy*", přičemž použil elektrogravimetrii, která se tak se do historie zapsala jako jedna z prvních elektroanalytických technik, a to vedle vodivostních měření.



William Cumberland
CRUIKSHANK
(1745-1800)



Antoine Henri
BECQUEREL
(1852-1908)



Oliver Wolcott GIBBS (1822-1908) ►
v mládí (vlevo) a v pokročilém věku

■ Vystopovat úplné počátky elektroanalýzy v českých zemích není zrovna jednoduchý úkol, neboť již od údajně prvního elektrochemického sdělení — v r. 1843, na vědeckém setkání v rakouském Grazu o galvanických člancích (autorem byl Prof. F.A. PETŘINA) — se v období druhé poloviny XIX. století objevila hned řada badatelů (K.S. AMERLING, V. NOVÁK, O. ŠULC, J. ŠEBOR aj.) s výzkumy na pomezí elektrochemie a elektroanalýzy. Podle některých indicií stála u zrodu české elektroanalýzy dvojice J. MAREŠ a J. ŠATAVA; v letech 1911-1914, referující o měřeních H⁺ iontů.

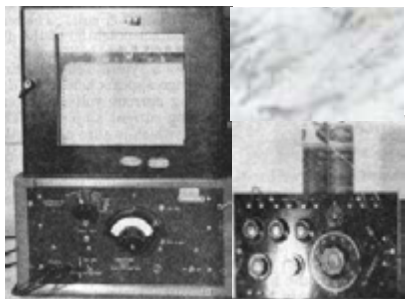


Obr.: Nedávno vydané ohlédnutí za historií čs. elektrochemie (Academia, 2009)

● Tabulka: Historický přehled vývoje měřících technik, elektrod a senzorů

Měřící technika	Období / rok	Autor / autoři
Konduktometrie (jako studium vodivosti)	před 1810	H. Cavendish a j.
—"—" (jako analytické měření)	1860-1870	F. Kohlrausch
Coulometrie	1834	M. Faraday
Elektrogravimetrie (jako el.anal. měření)	1864	O.W. Gibbs
Potenciometrie	1889	W. Nernst
Voltametrie (jako měření "I-E křivek")	1893-1899	M. LeBlanc, E. Salomon
—"—" (jako el.anal. technika)	1940	I.M. Kolthoff, H.A. Laitinen
Amperometrie (jako detekce s E=konst)	1912	L.R. Fresenius
amperometrické titrace	1939-1941	I.M. Kolthoff a kol.
amperometrická biosenzorika	1962	L.C. Clark
Polarografie	1922	J. Heyrovský
oscilografická polarografie (I a II)	1938, 1941	L.A. Metheson; J. Heyrovský
strobe/tast-polarografie	1956	E. Wahlin, A. Bresle
square-wave ("čtverc. vln") pol./volt.	1952	G.C. Barker, J.L. Jenkins
diferenčně pulsní (derivační) pol./volt.	1960	G.C. Barker, A.W. Gardner
Biamperometrie	1926	C.W. Foulk, A.T. Bowden
Elektrochemická stripping analýza	1931	C. Zbinden
anodická stripping voltametrie	1957	G.C. Barker, I. Shain
adsorptivní stripping voltametrie	1956, 1961	R. Kalvoda, W. Kemula
stripping (chrono)potenciometrie	1975-1976	D. Jagner a kol.
Elektrochemická detekce v průtoku	1952-1953	W. Kemula
Snímací elektrochemická mikroskopie	1989	A. J. Bard
Elektroda / senzor (zkratka)	Období / rok	Autor / autoři
Platinová elektroda, Pt-E	před 1900	H. Paweck, C. Winkler a j.
Skleněná pH-elektroda, pH-GE	1906	M. Cremer
Rtuťová kapající elektroda, DME	1922 (1873)	J. Heyrovský (G. Lippmann)
Rtuťová kapková elektroda, HDME	1956	W. Kemula & Z. Kublik
Rtuťová filmová elektroda, MFE	1965, 1970	W. Matson, D. Roe; M. Florence
Uhlíková pastová elektroda, CPE	1958	R.N. Adams
Grafitová elektroda typu, PyGE	1963	F.J. Miller & H.E. Zittel
Elektroda ze skelného uhlíku, GCE	1965	H.E. Zittel & F.J. Miller
Chemicky modifikovaná elektroda, CME	1975-1980	R.W. Murray, J. Wang
Bio(logicky modifikovaný) senzor, bio-	1962	L.C. Clark

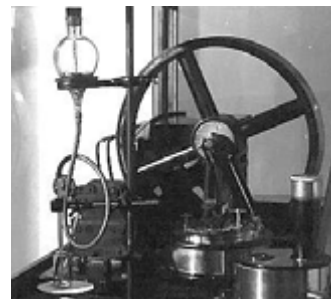
● Fotogalerie: Pohled do historie elektroanalytické instrumentace



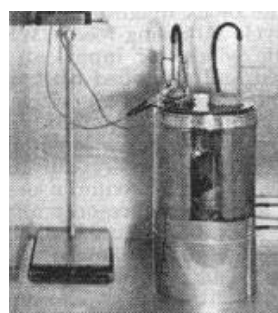
Nernstova sestava s elektrometrem pro experimentování při měření pH (1920)



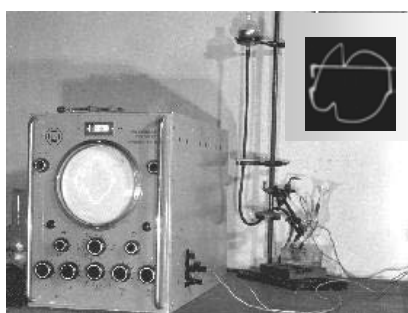
Jeden z prvních komerčně vyráběných pH-metrů s příslušenstvím (cca 1930)



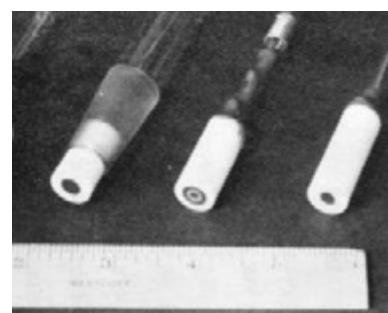
Heyrovského polarograf se rtuťovou kapající elektrodou (cca 1930)



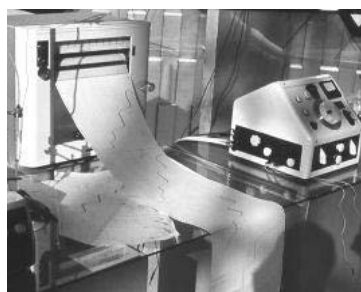
Historická konstrukce vodíkové elektrody (1930)



Oscilograf s tryskovou rtuťovou elektrodou pro AC-oscilopolarografii (cca 1940)



Adamsovy uhlíkové pastové elektrody v provedení CPE, RRDE a RDE (cca 1960)



Polarografický analyzátor řady "LP" s liniovým zapisovačem (cca 1950)



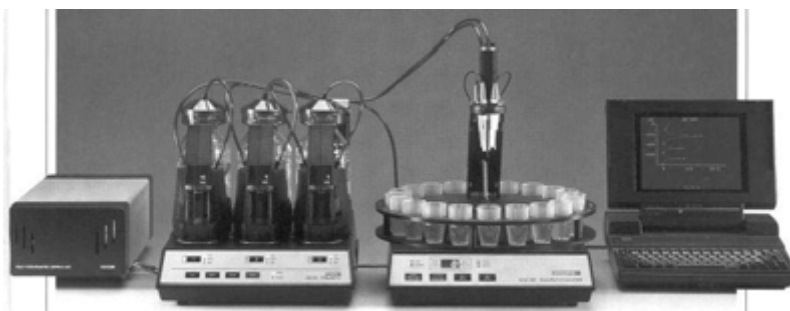
Polarografický analyzátor, analogový pro připojení k zapisovači či PC (cca 1970)



Visící rtuťová kapková elektroda, konstrukce HMDE (dle Kemuly, vlevo) a SMDE [1980]



První komerční glukometr podle C. Clarca (cca 1980)

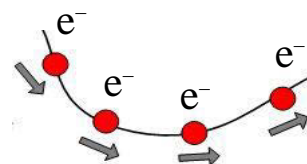


Sestava pro stripping potenciometrii s analyzátelem PSU-20 (zcela vlevo), třícestným dávkovačem, karuselovým samplerem a ovladatelným držákem elektrod (cca 1995)

■ Některé důležité pojmy a definice

● **(Elektrický) proud** ... Uspořádaný pohyb nosičů elektrického náboje, řízený **pohyb** či **tok elektronů** (viz obr.). V elektrochemii je zdrojem **faradický děj** a výsledkem **oxidačně-redukční chemická přeměna**, kterou doprovází výměna elektronů – **přenos náboje**.

Stejnomená **fyzikální veličina**, označovaná symbolem I_i , vyjadřuje množství elektrického náboje prošlého za jednotku času daným průřezem.



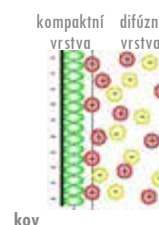
Obr.: Elektrický proud:
Usměrněný tok elektronů

● **Elektrický potenciál** ... Představuje jej **elektrická práce**, kterou je zapotřebí vykonat k přenesení náboje Q_i z původního místa a po dráze r_i , až do místa, jehož potenciál určujeme (obr.) U nejobecnější definice jde o nekonečno a přenos probíhá ve vakuu.



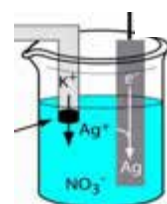
Obr.: Přenos náboje Q_i

● **Elektrodový potenciál** ... Jde o veličinu, jež charakterizuje energetickou spojitost mezi kladnou a zápornou částí útvaru, zvaného **elektrická dvoivrstva** na povrchu elektrody (viz obr.), která je zdrojem a sídlem elektrodového potenciálu. Definovaný je jako **elektromotorické napětí** galvanického článku, $E_{el} = E^+ - E^-$, který tvoří **indikační a referenční elektroda**, jejíž potenciál je znám a kontrolován.



kov

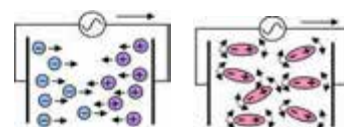
● **Elektroda** ... Tvoří ji **vodič prvního řádu** (např. kov či grafit) ponořený do **vodiče druhého druhu** (elektrolyt, tj. vodivý roztok nebo tavenina; viz také obr. vpravo). Toto spojení dvou vodičů různého řádu má tu vlastnost, že na **rozhraní obou fází** (tj. pevné a kapalně) vzniká **potenciálový rozdíl** – kvalitativně nová veličina celého systému.



Obr.: Ag-elektroda spojená s obvodem solným můstkem

● Za jistých okolností může být vodič nahrazen i plynem, pokud je pohlčen ve vodném nosiči a tím zajištěn jeho potřebný kontakt s kapalnou fází.

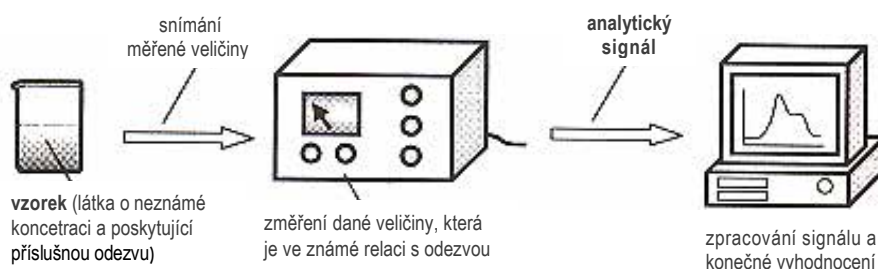
● **(Elektrická) vodivost** ... Fyzikální veličina, popisující schopnost vést elektrický proud. U roztoků je to **měrná vodivost**, G_i , úměrná koncentraci rozpuštěných látek, disociovaných na ionty (obr.) Vyjadřuje to **iontová vodivost**, $\Lambda_{+/-}$, kterou definují **Ostwaldovy a Kohlrauschovy zákony**.



Obr.: Putování kationtů, aniontů a dipólů v elektrickém poli – schéma

● **Analytický signál / Odezva** ... Fyzikální veličina, jejíž velikost (nebo také "intenzita") je přímo úměrná koncentraci, resp. obsahu látky ve vzorku.

● Obecně lze konstatovat, že k tomu, aby bylo možné objektivně měřit nějakou veličinu, vypovídající o látce v analyzovaném vzorku, je zapotřebí **prvotní impuls** k vyvolání konkrétního děje a pozorovatelná změna, většinou **odezva** měřitelné veličiny. Ta se nazývá **analytický signál**; viz schéma na následujícím obr.:



Obr.:
Schéma sestavy pro instrumentální analýzu a její průběh

● **Koncentrace látky a její vyjadřování** ... Jedna z nejdůležitějších veličin v analytické chemii, protože prostřednictvím koncentrace, resp. obsahu, se zjišťuje zastoupení dané látky ve vzorku. Určení koncentrace má za úkol kvantitativní analýza a příslušné metody, o nichž bude pojednáno ve zvláštním oddíle.

● **Koncentrace vs. aktivita** ... Vztah, upravující poměry v koncentrovanějších roztocích, kdy platí:

$$a_i = \gamma_{\pm} \cdot c_i \text{ pro danou látku / částici "i", kde: "}\gamma_{\pm}\text{" ... aktivitní koeficient (definovaný pro } t = 25 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

● Při prvním přiblížení je aktivita, a_i , kvalitativním i kvantitativním vyjádřením míry odchylky chování roztoku o aktuální koncentraci c_i od chování roztoku téže látky, ale za podmínek nekonečného zředění. Jako poměrná veličina je aktivita bezrozměrná. Protože úroveň koncentrace je nejvýraznější charakteristikou srovnávaných roztoků, obecně platí, že je-li přítomno více látek, konečnou aktivitu určuje látka o nejvyšší koncentraci, v případě srovnatelných koncentrací pak součet jednotlivých aktivit. Příslušný aktivitní koeficient, γ_{\pm} , který vztah mezi a_i a c_i definuje, umožní vypočítat Debye-Hückelova teorie, popř. odvozené, semiempirické vztahy. Hodnoty γ_{\pm} lze rovněž získat ze speciálních tabulek, z nomogramů, nebo experimentální cestou; další podrobnosti viz kap. „Potenciometrie“.

● Mezi běžné způsoby vyjadřování koncentrace patří: (i) **molární koncentrace, c_m** (v $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$); (ii) **hmotnostní koncentrace, c_m** (v $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$); (iii) **obsah v procentech, $m\%$** (% hm., popř. % obj.); (iv) **absolutní obsah, m_i** (v g); (v) **obsah v jednotkách ppm, ppb a ppt** ($1:10^6$, $1:10^9$ a $1:10^{12}$).

● V následující tabulce je uveden stručná charakterizace prakticky všech základních elektroanalytických technik, přičemž zahrnuty jsou i možné varianty a modifikace.

Tabulka: Přehled elektroanalytických technik a jejich základní charakterizace

Technika, specifikace	Primární impuls / zdroj	Sledovaný proces / jev	Analytický signál (měřená veličina, značka)	Běžné varianty, (alternativní název)
Potenciometrie, rovnovážná	porušení rovnováhy koncentrační změnou	ustavení chemické rovnováhy	napětí / potenciál článku z ind.+ref.el.; E_i	<ul style="list-style-type: none"> přímá potenciometrie potenciometrické titrace
Polarografie, klasická	vnucovaný potenciál, lin. proměnný v čase	oxidačně-redukční přeměna (na el.)	elektrický proud (difúzní), I_D	<ul style="list-style-type: none"> DC-polarografie (Heyrovského polarografie) polarografické titrace
Polarografie, moderní	potenciálová rampa (nelineární průběh)	oxidačně-redukční přeměna	elektrický proud (difúzní), I_D , resp. změna el.p., ΔI_i	<ul style="list-style-type: none"> strobe/ tast pol. NPP, DPP
Voltametrie, tradiční	vnucovaný potenciál (lin. proměnný v čase)	oxidačně-redukční přeměna	elektrický proud, I_i (difúzní, konvekční),	<ul style="list-style-type: none"> lineární voltametrie (DCV resp. LSV) cyklická voltametrie
Voltametrie, moderní	potenciálová rampa (nelineární průběh event. s pulsy)	oxidačně-redukční přeměna	elektrický proud, I_i resp. změna el. proudu, ΔI_i	<ul style="list-style-type: none"> AC voltametrie NPV, HPPV DPV, SWV
Voltametrie se speciálním zpracováním, resp. modelováním signálu	aplikace konkrétního programu / software na původní data	cílená úprava původních záznamů	elektrický proud, I_i resp. změna el.proudu, ΔI_i ; popř. i jiné	<ul style="list-style-type: none"> semi-der., semi-int. v. (konvoluční voltametrie) elimináční voltametrie
Amperometrie	vložený potenciál (konstantní v čase)	oxidačně-redukční transformace	elektrický proud, I_i (difúzní, konvekční),	<ul style="list-style-type: none"> vsádková amperometrie průtoková amperometrie amperometrické titrace
Coulometrie	a) vložený potenciál b) vložený proud	oxidačně-redukční transformace	a) elektrický náboj, Q_i b) látkové množství, n	<ul style="list-style-type: none"> coulometrie za $E = \text{konst.}$ coulometrické titrace flow-through c-metrie
Elektrogravimetrie	vložený potenciál (konstantní v čase)	oxidačně-redukční transformace	hmotnost vyloučené formy	<ul style="list-style-type: none"> EG za konst. potenciálu EG za konst. proudu

Použité zkratky a symboly: viz další str.

Tabulka: Přehled elektroanalytických technik ... (dokončení)

Technika, specifikace	Primární impuls / zdroj	Sledovaný proces / jev	Analytický signál (měřená veličina, značka)	Běžné varianty, (alternativní název)
Chronopotenciometrie	porušení rovnováhy a) koncentrační změnou b) vnuceným proudem	redox transformace a ustalování rovnováhy	změna potenciálu v čase, E vs. t resp. dt/dE vs. E	<ul style="list-style-type: none"> • tradiční CP • CP se zvratem I_i • počítačem řízená CP: PSA, CCSA, dPSA
Chronoamperometrie	porušení rovnováhy a) koncentrační změnou b) nuceným pot. pulsem	nabíjení el. dvojvrstvy a redox transformace	změna proudu v čase, I vs. t resp. Q_i vs. t	<ul style="list-style-type: none"> • CA s jedním E-skokem • CA s dvěma E-skoky • CA pulsní
Oscilografická polarografie	a) vložený proud, popř. b) napěťový puls ($i-x$)	nabíjení el. dvojvrstvy + redox transformace	a) změna dE/dt vs. E b) změna $I_{k(A)}$ vs. E	<ul style="list-style-type: none"> • OP s $I_i = \text{konst}$ • OP s $\Delta E = \text{konst}$
Konduktometrie	průchod el. proudu mezi elektrodami v el. cele	vodivost / pohyblivost iontů v roztoku	vodivost, G_i resp. odpor, $R_i = 1/G_i$	<ul style="list-style-type: none"> • přímá konduktometrie (nízko- a vysokofrekv.) • konduktometrické itrace
Dielektrimetrie	nabíjení cely kapacitním proudem v roztoku iontů	změna dielektrické permitivity, ϵ_r	kapacita, C_i a její převedení na ϵ_r	<ul style="list-style-type: none"> • DK-metrie
Elektrochemie / Voltametrie pevné fáze	vnucovaný potenciál E_i na látku v pevném stavu	redox reakce; fázové a morfologické změny	I_i (v celkovém objemu) vs. potenciál, E	<ul style="list-style-type: none"> • elektrografická mikroanalýza
Elektrografie	vnucovaný potenciál E_i na látku v tenké vrstvě	elektrolýza; většinou s barevnými produkty	vizuální vjem (pozorování)	<ul style="list-style-type: none"> • měření s CPEE • abrazivní voltametrie
Elektrochemická detekce v průtoku	působení el. veličiny za podmínek proudění	průchod detektorem, reakce na daný podnět	příslušná el. veličina (dle typu detektoru)	<ul style="list-style-type: none"> • EC-FIA, EC-SIA • EC-CE, EC-LC
Elektrochemická impedanční spektroskopie	impuls (tzv. pertubace) střídavým napětím	kompl. impedance, Z_i , v relaci na frekvenci, f	zdánlivá impedance (odpor Z_i [Ω])	<ul style="list-style-type: none"> • měření impd. spekter (Bodeho a Nyquistovy diagramy / křivky)
Spektroelektrochemie	porušení rovnováhy vložením E_{konst}	UV-, VIS- spektrum, popř. fluorimetrické sp.	absorbance, A_i , a příbuzné veličiny	<ul style="list-style-type: none"> • SPE v transmittančním či reflektančním usp.
Snímací elektrochemická mikroskopie	aplikace E_i na špičku snímače STM resp. AFM	El.chem změny, jež lze pozorovat STM či AFM	I_i (na špičce snímače) vs. E resp. L (distance)	<ul style="list-style-type: none"> • SECM s konstantní výškou snímače

Použité zkratky a symboly: d , $der.$... derivační, diferenciální; $el.$... elektrický, elektroda; $int.$... integrační, resp. integrální; $kompl.$... komplexní; DC, DP, NP, HP a SW ... stejnosměrná, diferenčně-pulsní, normální, vysokoučinná a square-wave (voltametrie); $i-x$... opakovaně, periodicky; PSA a CCSA ... potenciometrická stripping analýza, resp. s.a. s konstantním proudem; CPEE ... uhlíková pastová elektroaktivní elektroda, AFM resp. STM ... mikroskopie atomových sil, resp., snímací tunelovací mikroskopie; FIA resp. SIA ... průtoková, resp. sekvenční injekční analýza; CE resp. LC ... kapilární elektroforéza, resp. kapalinná chromatografie; usp. ... uspořádání / konfigurace.

Pozn.: Výše uvedená klasifikace měřicích technik se asi nejčastěji odráží ve skladbě textů, v nichž je elektroanalýza prezentována jako samostatný obor; reflektují ji jak základní učební texty, tak i pokročilé monografie, včetně takových, kdy příslušné tituly jsou věnovány oborům s velmi specializovaným zaměřením. Příležitostně se však používají i jiná rozdělení, které u elektroanalýzy akcentují např. (i) daný způsob provedení, (ii) typ používaných elektrod, nebo — a to je asi nejběžnější případ — (iii) druh analyzovaných materiálů a vzorků. Takový přístup lze asi nejlépe ilustrovat na následujících příkladech:

- Elektroanalýza v průtokových systémech, resp. za průtoku; elektroanalýza za přítomnosti ultrazvuku, apod.;
- Elektroanalýza na mikroelektrodách, elektroanalýza s uhlíkovými pastovými elektrodami, s biosenzory, aj.;
- Environmentální elektroanalýza, elektroanalýza potravin, farmaceutická a klinická elektroanalýza, apod.

■ PŘÍLOHA, Část I:

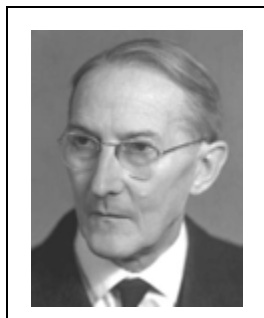


Galerie čs. elektrochemiků a elektroanalytiků



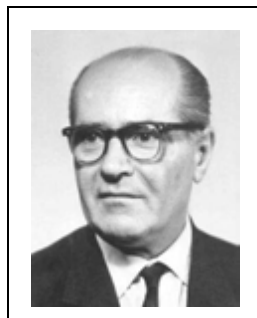
Jiří BABOROVSKÝ
(1875-1946)

Profesor na Ústavu teoretické a fyzikální chemie na technické univerzitě v Brně; elektrochemik se zájmem o reakční kinetiku
Autor první české učebnice elektrochemie (z r. 1905)



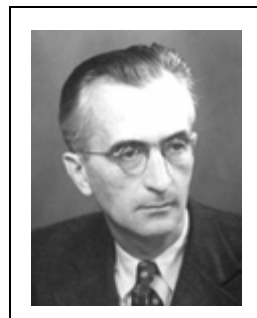
Jaroslav HEYROVSKÝ
(1890-1967)

Profesor na PřF UK Ph, později ředitel ÚFCHE; fyzikální chemik a elektrochemik. Objevitel měřicí techniky polarografie. *Nobelova cena v r. 1959 za analytickou chemii.*



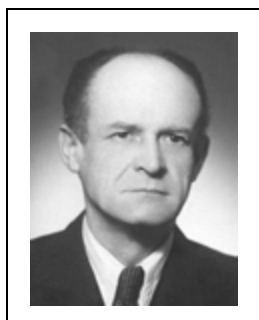
Rudolf BRDIČKA
(1906-1970)

Profesor na PřF UK Ph, jeden z významných žáků Prof. Heyrovského, profiloval se v polarografii org. a biologických látek; autor proslulé učebnice "*Fyzikální chemie*"



Dionýz ILKOVIČ
(1907-1980)

Původem Rusín, rovněž žák Jar. Heyrovského. Proslul tím, že odvodil rovnici difúzního proudu. Po válce přesídlil na Slovensko a věnoval se již jen výuce fyziky.



Arnošt OKÁČ
(1903-1980)

Profesor brněnské MU; analytický chemik, jenž se věnoval i elektroanalýze (elektrogravimetrie)
Autor učebnice "*Analytická chemie kvalitativní*"



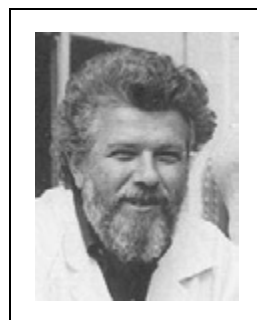
Jiří KORYTA
(1922-1994)

Profesor PřF UK, který působil na ÚFCHE JH. Elektrochemik širokého záběru, např. výzkum el. mezifází / membrán. Hlavní autor zatím poslední učebnice elektrochemie.



Jaroslav KOUTECKÝ
(1922-2005)

Vystudoval PřF UK Praha, poté působil na ÚFCHE JH. Vědec se zájmy na pomezí fyziky a chemie, zejména v elektrochemii, kvantové chemii a fotochemii. Zemřel v Berlíně.



Miloslav KOPANICA
(1929-2005)

Absolvent PřF UK, poté vědecký pracovník na ÚFCHE JH Praha. Elektroanalytik se zaměřením na ESA s modifikovanými elektrodami. Dlouholetý garant seminářů MEM.



■ PŘÍLOHA, Část II:



Galerie čs. elektrochemiků a elektroanalytiků



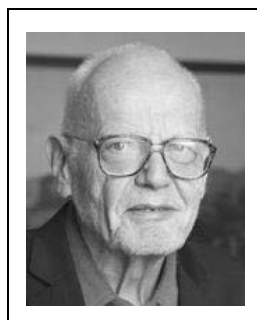
Robert KALVODA
(1926-2012)

Profesor na ÚFCHE JH. Žák Prof. J. Heyrovského. Původně se věnoval org. polarografii, poté proslul i v elektroanalýze, kde navrhnul techniku AdSV.



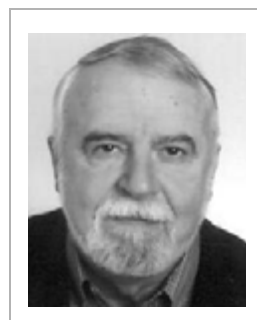
Karel ŠTULÍK
(1941-2013)

Profesor na PŘF UK Ph, všestranný elektroanalytik, jehož zájmem byly ISE, CME, stripping an., elektrometrické titrace, detekce v HPLC a FIA. Autor řady monografií.



Emil PALEČEK
(1930-2018)

Profesor molekulární biologie a dlouholetý ředitel BioFChÚ Brno. Objevitel elektrochemie nukleových kyselin (1958). Elektroanalýza D(R)NA pomocí OP, SV a CCSA.



Karel VYTRÁS
(1944-2019)

Profesor analytické chemie na FChT VŠCHT a Univerzity Pardubice. Přední odborník na potenciometrii, zajímal se i o moderní stripping techniky a biosenzoriku.



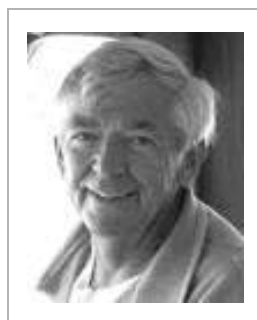
Petr ZUMAN
(*1926)

Žák Prof. J. Heyrovského. Jeho doménou je organická polarografie; je autorem několika monografií a příruček. Nyní em. profesor na Clarkson Univ., Potsdam (USA).



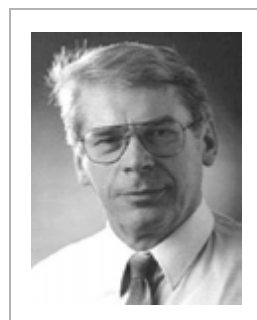
Antonín TOCKSTEIN
(*1926)

Původně na ÚFCHE u Prof. Heyrovského, ale kariéře spjat s VŠCHT Pce; fyzikální chemik s přesahem i do elektroanalýzy (polarografie, chronopotenciometrie)



Jaromír RŮŽIČKA
(*1934)

Vystudoval PŘF UK Ph. V r. 1974 objevil FIA; využíval i režim ECD. Je i autorem speciálních ISE (tzv. seltrody). Nyní emeritní prof. oceánografie na Univ. Hawaii.



Jiří JANATA
(*1939)

Absolvent PŘF UK, od poloviny 60-tých let působí v USA (Georgia Inst. Technol., Atlanta). Věnuje se elektronice v chemické instrumentaci a moderní senzorce.



PŘEHLED ELEKTROANALYTICKÝCH TECHNIK

ROVNOVÁŽNÁ MĚŘENÍ (BEZ PRŮCHODU PROUDU)

POTENCIOMETRIE

- **PRINCIPY** Rovnovážná, resp. klasická potenciometrie je typ elektrochemického měření, **A DEFINICE:** kdy se k analytickým účelům využívá rozdíl elektrodového potenciálu (článku) dvou elektrod a jeho závislost na koncentraci.

● Na rozdíl od většiny ostatních elektroanalytických technik je závislost analytického signálu na koncentraci, tj. " $E_{\text{čl}}$ vs. c_i ", **nelineární**; udává ji Nernstova rovnice (viz dále). Specifikem je také to, že potenciál nelze měřit absolutně, ale pouze jako rozdíl ke zvolenému referenčnímu prostředí. Podle způsobu provedení měření se pak rozlišují (i) přímá potenciometrie a (ii) potenciometrická titrace.

- **Potenciálový rozdíl článku (dvou elektrod)** je uzančně definován vztahem:

$$E_{\text{čl}} = E_+ - E_- \quad (1a) \quad \text{kde: } E_+ \dots \text{ kladně (popř. pozitivněji) nabitý, } E_- \text{ pak záporně(ji) nabitý pól článku, resp. poločlánek / elektroda}^*$$

↑
Základní definice potenciometrie

*) termíny "anoda" a "katoda" se v potenciometrii nepoužívají (!)

- **Typy potenciálů**, které se odlišují podle charakteru styku fází, lze rozdělit takto:

Typ / druh	Symbol	Schéma	Definiční vztah(y)
elektrodový potenciál, E_i		vodič I. třídy vodič II. třídy (kov, grafit) fázové (elektrolyt) rozhraní	Nernstova rovnice (kdy: $a_{Me} = 1$)
kapalinový potenciál, (také "difúzní potenciál")	ϕ_L	elektrolyt ① elektrolyt ② frita (diafragma)	Hendersonova rovnice (H.r. kdy: $c_1 \neq c_2$)
membránový potenciál, (také "Donnanův potenciál")	E_M	elektrolyt ① elektrolyt ② membrána (m, přepážka)	Donnanův vztah + H.r. $\phi_D(\text{ext/m}) + \phi_L(m) + \phi_D(m/\text{int})$ kde: ext ... vnější, int. ... vnitřní roztok

- **Nernstova rovnice**, pro obecný redoxní děj $Ox + z_i e^- \rightleftharpoons Red$, je v rovnovážné potenciometrii základní definiční vztah, nazvaný podle významného německého fyzika přelomu XIX. a XX. století (**obr.**). Nabývá:



Walther NERNST (1864-1941)

- **původní tvar** (s přirozeným Napierovým logaritmem a aktivitami, a_i *):

$$E_i = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad \text{kde: } E^0 \dots \text{ standardní redoxní potenciál, } R \dots \text{ plynová konstanta, } T \dots \text{ absolutní teplota (v K), } z_i \dots \text{ náboj (počet elektronů), } F \dots \text{ Faradayova konstanta}^{\text{*)}, } a_i \dots \text{ aktivita iontu / částice.} \quad (2a)$$

*) **Pozn.:** Faradayova konstanta (dříve také „Faradayův náboj“) představuje elektrický náboj jednoho molu elektronu; neboli $F = z_e \cdot N_A$, kde: " z_e " ... náboj jednoho elektronu (v C) a " N_A " ... Avogardova konstanta (mol^{-1}) a tedy číselně: $1,602 \times 10^{-19} \cdot 6,023 \times 10^{23} = 96\,487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ a po zaokrouhlení $\approx 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- **odvozený tvar** (také analytický, vyjádření s dekadickým *Briggsovým* logaritmem):

$$E_i = E^0 + \frac{0,059}{z_i} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad \text{kde: } 0,059 \cong \frac{8,314 \cdot (273,15+25)}{\ln 10 \cdot 96\,484} \quad \text{po dosazení konstant a T} \quad (2b)$$

kde: 0,059 ... tzv. *Nernstova směrnice* [V], E^0 ... standardní redoxní potenciál (pro 25° C)

- **tvar koncentrační** [u redoxních systémů "ion / ion / indiferentní (sběrná) elektroda"]:

$$E_i = E^0 + \frac{0,059}{z_i} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad \text{Po dosazení koncentrací za } \textit{aktivita}^*) \text{ také platí: } a_i < c_i = 1 \times 10^{-3} \text{ a výskyt pouze iontových útvarů v roztoku, u nichž lze předpokládat, že: } \gamma_{\pm}(Ox) \cong \gamma_{\pm}(Red) \quad (2c)$$

kde: [Xy] ... rovnovážné koncentrace obou forem, kdy platí: [Ox] + [Red] = c_i (celková koncentrace)

- **tvar rozšířený** (s vedlejšími složkami reakce) ... Popisuje děje, které odpovídají úhrnné reakci:



kde: A, B až X ... např.: H^+ , OH^- , L^{n-} , H_2Y^{n-} aj. resp. C, D až Y ... např. H_2O , $[(Red)L]^m-$, H_2Y^{m-} aj.

$$E_i = E^0 + \frac{a.b. \dots .x.0,059}{c.d. \dots .y.z_i} \log \frac{[A] \cdot [B] \cdot \dots \cdot [X]}{[C] \cdot [D] \cdot \dots \cdot [Y]} + \frac{0,059}{z_i} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (2d)$$

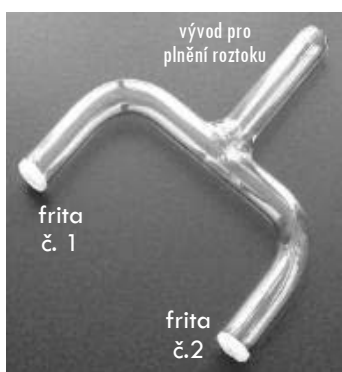
kde: součet prvních dvou členů na pravé straně je **formální (podmíněný) potenciál, E^f** , vyjadřující vliv složek A, B až X, Y na průběh celé rovnovážné reakce, tj. situaci v reálných podmínkách.

*) Tzv. **aktivita**, a_i , je blízkce příbuzná koncentraci, c_i ; jde však obecně o širší pojem. Veličina " a_i " je poměrná, tj. bezrozměrná, a vyjadřuje odchylky chování koncentrovanějších roztoků od roztoků velmi zředěných, které lze považovat za ideální soustavy. Vzájemný vztah definuje rovnice: $a_i = \gamma_{\pm} \cdot c_i$, kde: γ_{\pm} je aktivitní koeficient. V novější literatuře bývá aktivita nazývána **efektivní koncentrace**, neboť vyjadřuje obsah látky za aktuálních podmínek, jež mohou obsah jednotlivých částic navyšovat či naopak snižovat v důsledku působení geometrických, elektrostatických, ale i chemických faktorů, které se více či méně v roztoku uplatňují; dále viz **Pozn.** na str. –35–.

- **Kapalinový (resp. difúzní) potenciál** ... Definuje jej *Hendersonova rovnice*, kterou lze použít k výpočtu kapalinových potenciálů u systémů, kde vodivý spoj tvoří dva roztoky, jako tzv. **články bez převodu** (bez solného můstku*), kde ϕ_L je obecně nežádoucí, nebo **koncentrační články** (ze dvou stejných elektrod), které mají i analytické využití, je-li vodivý spoj tvořen dvěma příbuznými roztoky se společnými ionty, ale o rozdílné koncentraci:

$$\Delta\phi_L = -0,059 \log \frac{c_2}{c_1} \quad \textit{Hendersonova rovnice} \text{ (zjednodušený tvar)} \quad (3)$$

kde: c_2 (vnitřní roztok) > c_1 (vnější roztok)



*) **Solný můstek** ... výraz, ale i konkrétní zařízení pro vodivé spojení dvou roztoků, aby se navzájem nemísily.

Obr.: Solný můstek. Schéma vlevo ... tradiční podoba jako skleněné U-trubice (rozdělovník) vpravo ... moderní verze jako přidavná část většiny konstrukcí referenčních elektrod.

- **Membránový potenciál u iontově-selektivních elektrod, $\Delta\phi_M$** , a jeho úhrnná bilanční rovnice zohledňuje složitý systém reálné membrány, kde se uplatňují dílčí *Donnanovy potenciály* na rozhraní vnější roztok (1) / membrána a vnitřní roztok (2) / membrána, jakožto i kapalinový potenciál uvnitř samotné membrány:

$$\Delta\phi_M = \Delta\phi_{D1(\text{vnější})} + \Delta\phi_L + \Delta\phi_{D2(\text{vnitřní})} \quad (4)$$

- Příspěvek jednotlivých potenciálů v rovnici (4) závisí na typu membrány a podmínkách při průchodu jednotlivých iontů. V nejjednodušším případě je membrána propustná pro všechny ionty a vztah přechází na rovnici (3) s koncentracemi c_1 a c_2 pro daný ion. U nejběžnějších membránových sestav, což jsou tzv. **iontově-selektivní elektrody**, přechází původní rovnice s jednotlivými příspěvky $\Delta\phi(i)$ na tvar, známý jako **Nikolského (Eisenmannova) rovnice**; viz dále – v samostatné podkapitole.

■ ELEKTRODY V POTENCIOMETRII

Elektroda (také „poločlánek“) je konfigurace minimálně o dvou fázích, umožňující sledovat změny koncentrací přítomných složek, a to jako: (i) zásah do chemické rovnováhy (např. změna poměru Ox a Red forem), nebo (ii) probíhající chemická reakce se vznikem či úbytkem látky, konkrétně forem daného redoxního systému.

Pozn.: V potenciometrii sledování těchto projevů umožňují články, což jsou sestavy, jež tvoří **indikační (měrné) elektrody** ke snímání změn potenciálu a **referenční (srovnávací) elektrody**, s konstantním — a většinou i známým potenciálem —, coby referenční prostředí, vůči kterému je daný potenciál, resp. potenciálový rozdíl vztahován. Obě kategorie představují v potenciometrii základní rozdělení elektrod.

- Další třídění již vyjadřuje konkrétní uspořádání i principiální funkci příslušných sestav:

- **Elektrody I. druhu** ... Většinou dvoufázový systém, kde chemickou rovnováhu mění nebo ustaluje přeměna dvojice látek příbuzného charakteru: (i) **kov a jeho vlastní ion ***, (ii) **plyn a jeho příbuzná forma**, (iii) **dvojice iontů** o nestejném mocenství, popř. také (iv) dvojice iontových nebo molekulárních útvarů ze dvou různých prostředí.

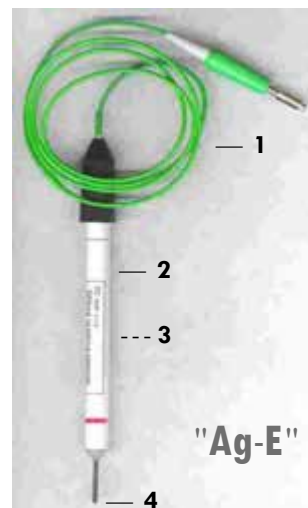
Pozn.: *) Pevnou fází kovu tvoří ionty Me^{n+} v krystalové mřížce a v této struktuře volně putující elektrony e^- , které kompenzují celkový náboj, která je tak navenek neutrální (před nabitím).

(i) **Kovové elektrody** ... Tvoří je elektroaktivní kov, schopný uvolňovat do roztoku vlastní ionty, kdy reakční rovnováhu typu $Me^{n+} + n e^- \rightleftharpoons Me^0$ popisuje Nernstova rovnice ve tvaru:

$$E_{Me} = E^0_{Me^{n+}/Me^0} + 0,059 \log a_{Me^{n+}} \quad (5)$$

- Asi nejběžnějším zástupcem tohoto typu je **Ag-elektroda** (viz obr.), mezi další využívané kovy pak patří **Cu, Zn, Pb, Fe, Co a Ni**. Jejich využití je u potenciometrických titrací srážecích, popř. komplexotvorných, dvojice elektrod ze stejného kovu (a obvykle i totožné konstrukce) tvoří tzv. **koncentrační články**, vhodné ke stanovení iontu daného kovu.

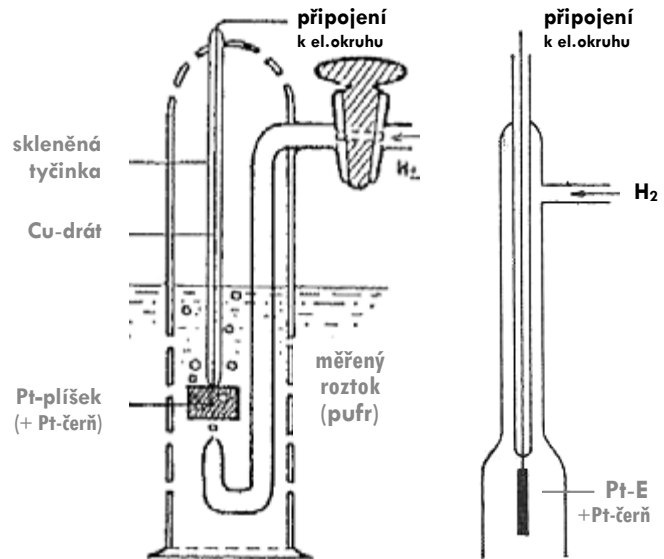
Obr.: Stříbrná elektroda. Legenda: 1) přívodní kabel s banánkem, 2) plastový plášť, 3) Cu-drátek (uvnitř), 4) stříbrná tyčinka ▶



(ii) **Plynové elektrody** ... Druhý typ elektrod I. druhu, kde kov nahrazuje **plyn**, zachycovaný sorpcí na substrátu s vhodnými povrchovými vlastnostmi.

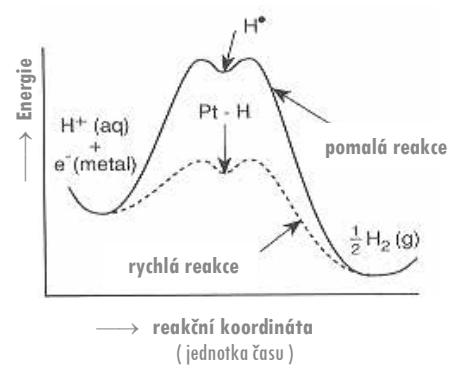
• Zdaleka nejznámějším zástupcem je **vodíková elektroda [HE]**; viz **obr.** vpravo a rovnice (6a) níže], méně běžná pak **chlorová elektroda (ClE)**. U obou je stejný elektrodový substrát: kompaktní platina, ale v případě HE navíc potažená Pt-černí; viz **Pozn.** dále.

Obr.: Vodíková elektroda. Dvě konstrukční řešení **uprosřed:** standardní varianta, **vpravo:** zmenšená, určená k přímému ponoření do měřeného roztoku ▶



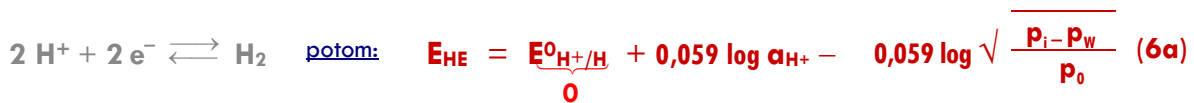
• Z hlediska funkce je vodíková elektroda **indikační pH-měrná elektroda** (viz dále), ale v případě, kdy obsahuje elektrolyt s aktivitou $a_{H^+} = 1$, představuje speciální konfiguraci známou jako **standardní vodíková elektroda (SHE)**, jejíž **potenciál je nulový** a vystupuje jako **zvláštní referenční elektroda**.

Pozn.: Platinová čern, tj. amorfni modifikace platiny, má dvojí roli: (i) díky velkému aktivnímu povrchu dobře adsorbuje přiváděné plyny, a tím umožní náležitý kontakt s proměřovaným roztokem a příslušnými ionty, ale především má (ii) elektrokatalytický účinek (viz **obr.** vpravo) a díky tomu zajistí plně reverzibilní průběh jinak více-stepňového a kineticky řízeného redoxního děje, ve kterém figurují různé přechodné formy vodíku, mj. radikál $\cdot H$ nebo adukt $H_2 \dots H_2$) a jenž vystihuje úhrnná reakce: $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2(g)$; viz graf na **obr.** vpravo.



Obr.: Průběh katalýzy u reakce $2 H^+ \rightarrow H_2$ zprostředkované přítomností platinové černi na povrchu kovové platiny ▶

• Reakční schéma a příslušný vztah pro **výpočet potenciálu vodíkové elektrody** pak jsou:



Pozn.: Sestava HE splňuje podmínky, podle kterých může být klasifikována také jako **redoxní elektroda**

kde: člen zcela vpravo je tzv. **barometrická korekce (b.k.)**, p_{akt} ... aktuální tlak H_2 , p_w ... tenze vodní páry (3 170 Pa), p_0 ... standardní rel. tlak (101 325 Pa)

• Není-li tlak zaváděného vodíku příliš odlišný od tlaku p_0 , člen **b.k.** nabývá jen velmi malých hodnot a lze jej zanedbat. Vztah (6a) se pak zjednoduší a po zavedení **Sørensenovy** definice pH platí:

$$E_{HE} = -0,059 \text{ pH} \quad \dots \quad \text{Potenciál vodíkové elektrody s lineární závislostí } E_i \text{ vs. pH} \quad (6b)$$

Pozn.: Plynové elektrody kvůli relativně složité konstrukci a nutnosti pracovat s nebezpečnými plyny prakticky nemají analytické využití. Přesto se alespoň **HE** jako **referenční elektroda** dosud komerčně vyrábí (viz **obr.** vpravo) a práci s ní zpřijemňuje zajímavé vylepšení: **zdroj vodíku** je **speciální kapsle**, která plyn uvolňuje přímo do prostoru styku s platinou a vydrží až 6-12 měsíců.

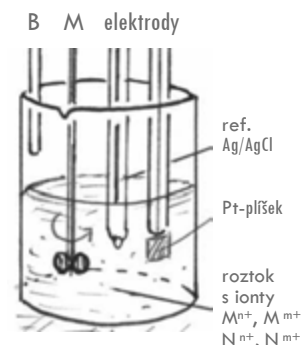


Obr.: Moderní vodíková elektroda HydroFlex®

(iii) **Redoxní elektrody** ... Základem je rovnováha oxidované a redukované formy v systému. Od předchozích typů (i) a (ii) se liší tím, že obě jsou přítomny v roztoku (obvyčejně jako dobře rozpustné ionty resp. komplexy) a tvoří materiál elektrody.

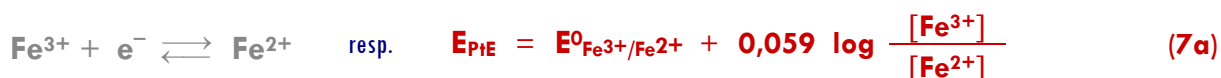
• Konfiguraci takové elektrody představuje redoxní pár iontů v roztoku a sběrná indiferentní elektroda z vodivého a chemicky odolného materiálu, jenž se na reakci nijak nepodílí a jen zprostředkovává přenos elektronů. V této roli se osvědčuje Pt-elektroda či elektrody z kompaktního grafitu.

• Typické aplikace redoxních elektrod představují potenciometrické indikace oxidačně-redukčních titrací (obr. vpravo) a tyto konfigurace představují také speciální pH-měrné elektrody; viz dále.



Obr.: Uspořádání titrace s článkem pro redoxní měření B... byreta, M ... míchačka

• Reakční schéma a vztah pro výpočet potenciálu sběrné Pt-elektrody lze obecně formulovat jak pro (a) jednoduchý redoxní pár, tak i složitější (b) systém s vedlejšími složkami reakce, např.:



Pozn.: Podobně, dle obecné rovnice (2d), existují vztahy pro složitější systémy s vedlejšími složkami reakce, Tak např. (i) oxidace manganistanem a (ii) dichromanem v kyselém prostředí odpovídají rovnováhám:



• Po dosazení do *Nernstovy rovnice*, osamostatnění členů s rovnovážnými koncentracemi protonů, $[\text{H}^+]$, a poté úpravami s využitím vlastností logaritmu lze odvodit výsledné vztahy:

$$E_{\text{PtE}} = E^{\circ}_{\text{Mn}^{\text{VII}}/\text{Mn}^{\text{II}}} - \frac{8}{5} 0,059 \text{ pH} + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (7d)$$

$$E_{\text{PtE}} = E^{\circ}_{\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}} - \frac{14}{6} 0,059 \text{ pH} + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \quad (7e)$$

kde: První dva členy na pravých stranách obou rovnic představují tzv. **formální / podmíněný potenciál**, E^f resp. E° , pro něž platí následující vztahy, jež dokládají, že u obou systémů klesá oxidační schopnost s rostoucím pH.

$$E^f_{(\text{Mn})} = E^{\circ}_{\text{Mn}^{\text{VII}}/\text{Mn}^{\text{II}}} - 0,094 \text{ pH} \quad \text{resp.} \quad E^f_{(\text{Cr})} = E^{\circ}_{\text{Mn}^{\text{VII}}/\text{Mn}^{\text{II}}} - 0,138 \text{ pH} \quad (7f,g)$$

• **Elektrody II. druhu** ... Potenciál těchto elektrod udává součin rozpustnosti přítomné sraženiny a koncentrace soli vnitřního elektrolytu, jehož aniont se shoduje s aniontem ve sraženině. Z hlediska funkčnosti a použití jde o referentní elektrody (REF) s konstantním potenciálem, jenž je obvyčejně znám a jehož stálost lze zajistit kontrolou koncentrace vnitřního elektrolytu, aby byla po celou dobu používání elektrody neměnná.

Pozn.: Problémem však může být kapalinový potenciál, ϕ_L , na rozhraní "vnitřní roztok / fritra / vnější (měřený) roztok", který výrazně snižuje (i) volbu KCl, neboť tato sůl má ekvitransferentní charakter (přibližně stejnou pohyblivost kationtu a aniontu), zejména u vysokých koncentrací (proto je nejpoužívanější nasycený roztok KCl, cca $3,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) K potlačení ϕ_L může také pomoci: (ii) zařazení solný můstek s cizím elektrolytem (např. 1 M KNO_3), (iii) REF s integrovaným můstkem (viz elektroda **KE**, varianta vpravo), popř. (iv) použití REF s omezenou difúzí, kterou zprostředkuje koncová porézní přepážka (fritra).

● **Chloridostříbrná (také argentchloridová) elektroda (Ag/AgCl)** ... Tvoří ji tenký stříbrný drátek s elektrolyticky vyloučeným povlakem AgCl, ponořený do roztoku KCl o zvolené koncentraci (a většinou i známé aktivitě).

● Vztah pro potenciál elektrody typu Ag/AgCl lze odvodit z platnosti dvou chemických rovnováh:



kdy lze psát podle *Nernstovy rovnice* a pro součin rozpustnosti:

$$E_{\text{Ag-eI}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + 0,059 \log \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}^0}} \quad \text{kde: } a_{\text{Ag}^0} = 1 \quad (8c)$$

(pro látku ve standardní stavu)

$$K_s(\text{AgCl}) = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \quad \text{neboli: } a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_s(\text{AgCl})}{a_{\text{Cl}^-}} \quad \text{po vyjádření } a_{\text{Cl}^-} \quad (8d)$$

● Po dosazení (8d) do (8c), tj. za neznámou aktivitu a_{Ag^+} , a po úpravě lze získat kombinovaný tvar (8e). Sloučením konstant na pravé straně do nové příslušný vztah přechází na konečnou podobu (8f):

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + 0,059 \log K_s(\text{AgCl}) - 0,059 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (8e)$$

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - 0,059 \log a_{\text{Cl}^-} \quad \dots \quad \text{Rovnice pro potenciál Ag/AgCl} \quad (8f)$$

kde: $E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$... standardní potenciál chloridostříbrné elektrody, který bývá tabelován ve speciální literatuře, obvykle **+0,222 V** (vs. SHE), ale lze jej i vypočítat z hodnot $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}$ a $K_s(\text{AgCl})$.

■ **Charakterizace elektrody Ag/AgCl** ... Výhodou je relativně (i) jednoduchá konstrukce a proto i proveditelná (ii) miniaturizace (např. v sestavách iontově-selektivních elektrod), se zmenšením až na úroveň mikroelektrod (k měření *in vivo* přímo v těle). Používaný vnitřní elektrolyt býval 0,1 M a 1 M KCl, nyní se upřednostňuje 3,5 M resp. **nas.⊙ KCl**; příslušné potenciály uvádí **tab.** na další straně. Z pohledu dnešních požadavků je nespornou výhodou skutečnost, že elektroda typu Ag/AgCl je (iii) ekologicky nezávadná, neboť neobsahuje problematickou rtuť ani její sloučeniny.

● **Kalomelová elektroda (KE)** ... Její podstatou je trubička s náplní kovové rtuti a pevného kalomelu (Hg_2Cl_2), zakončená porézní fritou, jež je ve styku s vnitřním elektrolytem, roztokem KCl; viz **obr.:**

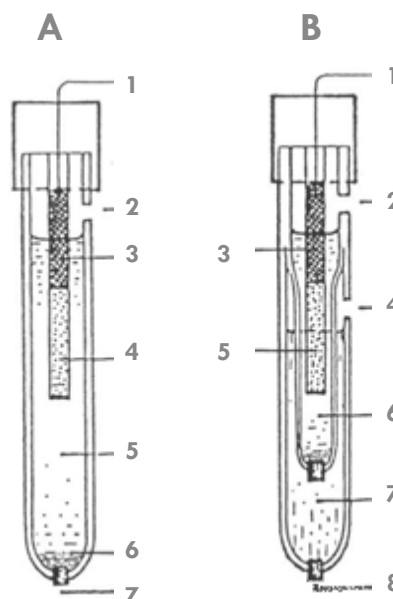
Obr.: Kalomelová elektroda a její dvě možné konstrukce ►
A) běžný typ, B) typ s integrovaným můstkem.

A: 1) kontakt (s obvodem); 2) plnicí otvor v plášti; elektrody; 3,4) sloupec rtuti a kalomelu ve skleněné trubičce s fritou; 5) nasycený roztok KCl s 6) krystalky KCl; 7) porézní fritu pro styk s měřeným roztokem

B: 1) kontakt; 2) plnicí otvor (ve vnějším plášti); 3) trubička se rtuť; 4) plnicí otvor ve vnitřním plášti; 5) dolní část vnitřní trubičky se sraženinou kalomelu, Hg_2Cl_2 , a fritou; 6) roztok KCl, 7) KNO_3 (solný můstek); 8) fritu (styk s měřeným roztokem)



Obr.:
Chloridostříbrná elektroda.
Konstrukce



- V případě takové konfigurace se uplatňují následující chemické rovnováhy:



- Obdobně jako při odvození potenciálu pro elektrodu Ag/AgCl platí příslušná Nernstova rovnice a spolu s ní také definice součinu rozpustnosti:

$$E_{\text{KE}} = E^0_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0} + \frac{0,059}{2} \log a_{\text{Hg}_2^{2+}} \quad \text{resp.} \quad K_s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 \quad \text{tj.:} \quad a_{\text{Hg}_2^{2+}} = K_s / a_{\text{Cl}^-}^2 \quad (9\text{c-e})$$

- Po dosazení (9d) do (9c) za neznámou aktivitu $a_{\text{Hg}_2^{2+}}$, využitím vlastností logaritmu a konečně sloučením obou konstant a odstraněním faktoru "2" (zavedením odmocniny a krácením) platí:

$$E_{\text{KE}} = E^0_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0} + \frac{0,059}{2} \log K_s - \frac{0,059}{2} \log a_{\text{Cl}^-}^2 \quad (9\text{f})$$

tj.:

$$E_{\text{KE}} = E^0_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0} + 0,059 \log \sqrt{K_s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)} - 0,059 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (9\text{g})$$

- Konečnou úpravou a po zavedení nové konstanty:

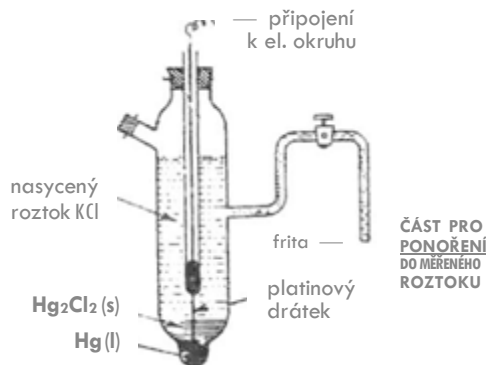
$$E_{\text{KE}} = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - 0,059 \log a_{\text{Cl}^-} \quad \dots \quad \text{Rovnice pro potenciál KE} \quad (9\text{h})$$

kde: $E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}$... standardní potenciál KE, jako analogie k Ag/AgCl; číselně: **+0,267 V** (vs. SHE)

■ Charakterizace kalomelových elektrod ...

Naplněna nasyceným roztokem KCl (cca 4 mol.l⁻¹), tzn. jako nasycená (saturovaná) kalomelová elektroda (SKE), byla tato konfigurace po desetiletí určitě nejrozšířenější referenční elektroda (viz obr.), a to nejen v rovnovážné potenciometrii, ale i v polarografických měřeních, kde sloužila jako standardní referenční elektroda.

- Až na složitější konstrukci jsou vlastnosti KE srovnatelné s elektrodou Ag/AgCl, ale nyníější ekologicky orientovaná analýza konfigurace na bázi rtuti a jejích sloučenin ze zásady neakceptuje, a proto jsou SKE a další druhy KE na výrazném ústupu; někde je jejich používání dokonce zakázáno úředním nařízením.



Obr.: Jedna z historických konstrukcí kalomelové elektrody. Autentické schéma

Pozn.: Podobný typ je ukázán i v následující kapitole věnované měření za průchodu proudem)

• Další referenční elektrody

- Merkurosulfátová elektroda (MSE) ... Konstrukce je obdobou kalomelové elektrody, ale kalomel nahrazuje sraženina Hg₂SO₄. Potenciál této elektrody vyjadřuje Nernstova rovnice ve tvaru:

$$E_{\text{MSE}} = E^0_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}} + \frac{0,059}{2} \log K_s(\text{Hg}_2\text{SO}_4) - \frac{0,059}{2} \log a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (9\text{i})$$

- Předností MSE je fakt, že vnitřní elektrolyt neobsahuje chloridy, což byl i jeden z hlavních důvodů zavedení této ref. elektrody do praxe. Používala se v člancích pro potenciometrické titrace halogenidů, kde nebylo třeba solného můstku, na rozdíl od KE i Ag/AgCl s roztokem KCl, jenž mohl difundovat přes fritu do měřeného roztoku a tím rušit stanovení. Nevýhodou MSE je její málo stálý potenciál z důvodu vyšší rozpustnosti síranu rtuťného [$K_s(\text{Hg}_2\text{SO}_4) = 7 \times 10^{-7}$ vs. 2×10^{-10} pro AgCl].

Tabulka: Potenciály referenčních elektrod

Typ ref.el.	Vnitřní elektrolyt	E [mV] ^a
Decinormální KE	0,1M KCl	+0,333
Normální KE	1M KCl	+0,279
Nasycená KE	~4M KCl ^b	+0,241
Normální Ag/AgCl	1M KCl	+0,236
"	1M HCl	+0,222
Nasycená Ag/AgCl	~4M KCl ^b	+0,205 ^c
		až +0,197 ^c
Půlmolární MSE	0,5M H ₂ SO ₄	+0,682
Nasycená MSE	~1,3M K ₂ SO ₄	+0,640
Thallamidová ref.	3,5M KCl + 0,01M TlCl	-0,568
Rossova ref.el.	3,5M KCl	+0,394

a) vs. standardní vodíková elektroda, SHE; **b)** přibližná hodnota po přepočtu na molární koncentraci; **c)** různé údaje; vyznačeno **tučně** ... nejběžnější typ

• **Thallamidová elektroda** ... Tvoří ji amalgám thallia a nasycený roztok KCl+TlCl. Její výhodou je atypický záporný potenciál; viz **tab.** na předchozí straně.

• **Rossova elektroda (RE)** ... Principiálně redoxní elektroda, její konstrukci připomínající KE (viz **obr.**) Skládá se z Pt-elektrody, roztoku s I_2/I_3^- a dalšího roztoku (3,5 M KCl), odděleného fritou jako můstkový elektrolyt. Předností Rossovy elektrody je malá citlivost na změny teploty.



Obr.: Rossova elektroda

Pozn.: Li⁺/Li-referentní elektroda je zajímavostí na závěr. Původně byla navržena pro lithiové baterie, ale nedávno použita v konfiguraci s potenciometrickými minisenzory typu ISFET. Šlo o soubor elektrod pro elektrochemickou jednotku "WCL", jež byla součástí vědecké výbavy sondy Phoenix, vyslané na planetu Mars a poté operující přímo na povrchu planety.

• **Elektrody III. druhu** ... Potenciál je řízen dvěma součiny rozpustnosti sraženin se stejným aniontem a stálou koncentrací kationtu cizího kovu. Fungují jako pseudoelektrody I. druhu tam, kde je styčnou fází kov, jenž by (v elementárním stavu) reagoval s vodou. Konfigurací tohoto typu je např. Ag-drátek s dvěma nerozpustnými šřavelany, $Ag_2C_2O_4$ a CaC_2O_4 + roztok $CaCl_2$. Potom lze psát: $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag^0$, spolu s: $Ag_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2 Ag^+ + C_2O_4^{2-}$ a $CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$, neboli:

$$E_{III.D} = E_{Ag^+/Ag^0}^0 + 0,059 \log \sqrt{\frac{K_s(Ag_2C_2O_4)}{K_s(CaC_2O_4)}} + \frac{0,059}{2} \log a_{Ca^{2+}} \quad \text{obecně platí:} \quad (9j)$$

$$K_s(Me_{(1)}A) \cong K_s(Me_{(2)}A)$$

■ **Iontově-selektivní elektrody (ISE)** ... V principu indikační elektrody, jejichž základem je membrána ^{*)}, již může pronikat určitý ion či iontový útvar z vnějšího (měřeného) roztoku do prostředí, které tvoří vnitřní elektrolyt a stejný ion o známé koncentraci. Standardní konstrukce ISE (viz **obr.** dole) doplňuje vnitřní referentní elektroda, obvykle miniaturizovaná Ag/AgCl, pro jejíž fungování je nutné, aby součástí vnitřního roztoku byly rovněž ionty Cl^- .

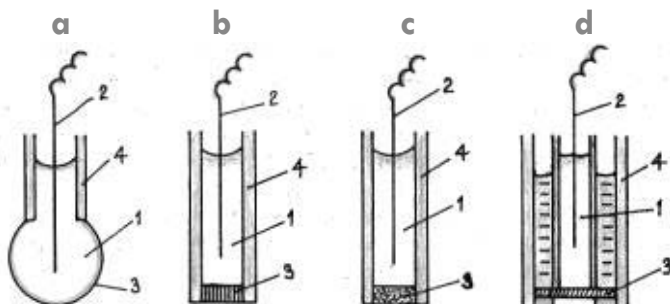
*) V podstatě tenká přepážka, jež vystupuje jako samostatná fáze s dvojitou mezifází, oddělující vnější a vnitřní roztoky, a většinou zhotovená z materiálu, v němž je ion (nebo jeho sloučenina), na který je daná ISE selektivní.

Pozn.: Ve výše popsané konfiguraci a v článku, který doplňuje vnější referentní elektroda (např. běžný typ Ag/AgCl), jsou pak změny potenciálu závislé výhradně na (neznámé) koncentraci iontu ve vnějším, analyzovaném roztoku. Výsledná odezva ISE, tj. potenciál na membráně (viz schéma na **obr.** vpravo), odráží změny v chemické rovnováze cílového iontu v obou roztocích, ale může zahrnovat i příspěvek jiných iontů, často chemicky příbuzných, doprovázející a poté i splující rovnovážné reakce iontu, na který je příslušná sestava selektivní. Je evidentní, že takový příspěvek je obecně nežádoucí, protože představuje rušivý vliv čili interference, a u jakékoli ISE by měl být minimalizován; viz dále.



Obr.:

Chemická podstata vytváření potenciálu na membráně ISE (schéma podle R.W. Catrala)



Obr.:

Základní konstrukční typy iontově-selektivních elektrod

a) skleněná el. s baničkou, b) el. s tuhou homogenní membránou, c) s heterogenní membránou a d) sestava s kapalnou / kapalinovou membránou

Legenda: 1/ vnitřní elektrolyt (standardní roztok se známou koncentrací iontu "A"); 2/ vnitřní referentní elektroda (typu Ag/AgCl); 3/ membrána (příslušného druhu a tvaru); 4/ elektrodové tělo (ze skla či vhodného plastu).

- Pro **výpočet potenciálu ISE** platí víceméně obecná **Nikolského-Eisenmannova* rovnice**, která je speciálním tvarem sumární Nernstovy rovnice, vyjadřující závislost na aktivitě cílového iontu **A**, spolu s dalšími aktivitami event. přispívajících, doprovodných iontů **B, C, ... až N**;

$$E_{ISE} = Konst \pm \frac{0,059}{z_A} \log \left\{ a_A + k^{pot}_{A,B} \cdot a_B^{z_A/z_B} + k^{pot}_{A,C} \cdot a_C^{z_A/z_C} \dots + k^{pot}_{A,N} \cdot a_N^{z_A/z_N} \right\} \quad (10a)$$

kde: **Konst** ... stálý potenciál vnitřní části elektrody (většinou se nezjišťuje); "±" ... znaménko "+" pro ISE na kationt(y) a "-" pro ISE na anion(ty); **z_i** ... počet vyměněných elektronů; **a_i** ... aktivita iontu **A, B, C ... až N**; **k^{pot}** ... symbol pro tzv. koeficienty selektivity. *) Přínos **G. Eisenmanna** spočívá v tom, že zobecnil **Nikolského rovnici**, původně odvozenou pro skleněnou elektrodu a rušivý vliv **Na⁺**, také pro ostatní elektrody typu ISE.

- **Nikolského rovnice (9a)** může být zapsána ve tvaru, z něhož je zřejmý **souhrnný vztah**:

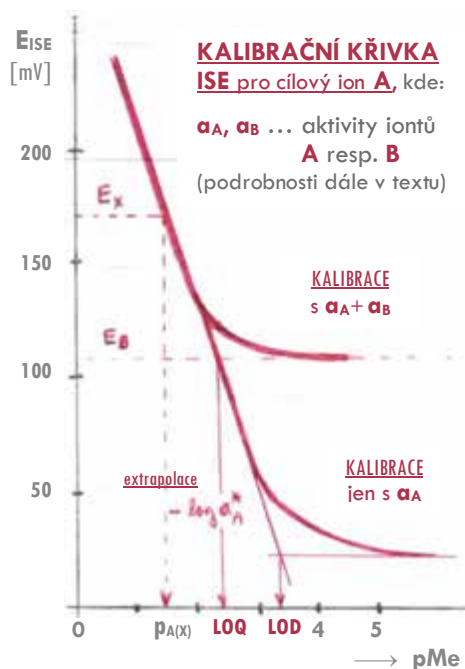
$$E_{ISE} = E_A + E_B + E_C + \dots + E_N \quad (10b)$$

Př.: Pokud je měření s ISE zatíženo chybou max. ±5 rel., představuje 95%-ní příspěvek ve výsledném potenciálu hodnota **E_A**, zatímco zbývajících 5% přísluší součtu potenciálů **E_B, E_C ... až E_N**, tedy celkovému příspěvku všech rušících iontů. (Platí to však jen za předpokladu, že se neuvažuje žádný jiný potenciálový příspěvek, např. kapalinový potenciál nebo asymetrický potenciál na mezifázi "okraj membrány / roztok".)

- **Důsledky a využití Nikolského rovnice v potenciometrii s ISE** ... Prakticky **univerzální platnost** vztahů (9a) a (9b), tj. závislosti **E_{ISE} ~ a_A**, resp. **a_B, a_C ...** a tudíž také **[A]** resp. **[B]**, **[C]**, **[D]** atd., dovoluje při **měřeních s ISE** používat vesměs **obecné postupy a pravidla**, ačkoli konstrukce a někdy i způsob fungování jednotlivých elektrod mohou být i velmi rozdílné.

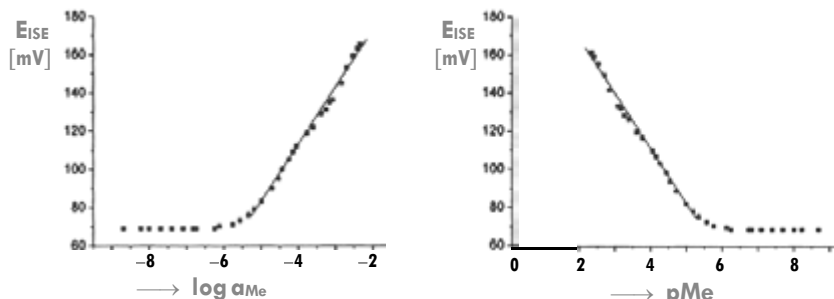
- **Kalibrační křivky ISE** ... Grafické zobrazení experimentálních dat, získaných měřeními v režimu **přímé potenciometrie**. V zásadě existuje **dvojitý způsob**, jak příslušné křivky vynášet v souřadném systému jako závislost: (i) **E_{ISE} vs. log a_i** resp. **E_{ISE} vs. log[i]**, kde symbol "i" reprezentuje buď kationt kovu, nebo anion (na něž je daná elektroda selektivní); (ii) **E_{ISE} vs. pMe** resp. **E_{ISE} vs. pX**, kde symbol "p" je **záporně vzatý logaritmus** aktivity resp. koncentrace kationtu **Me** či aniontu **X**.

- **Lineární rozsah a meze detekce ISE** ... Rozsah měřitelných koncentrací je **lineární oblast kalibrační křivky**, např. pro částici **A** (viz obr.), u většiny běžně používaných ISE v rozmezí **cca 0,1 až 1×10⁻⁵ M**. Limity detekce, označované zkratkami z angl. termínů "Limit of Detection", resp. "Limit of Quantification", jsou udávány buď jako (i) **teoretický LOD** (odhadován z měření v roztoku, kde je jen **cílový iont Aⁿ⁺**) nebo (ii) **praktický LOQ** (zjišťován pro cílový iont za situace, kdy se projevuje **rušící iont B^{m+}**). Konkrétní hodnoty těchto parametrů pak orientačně vypovídají o koncentračních dosazích ISE — zhruba řečeno její citlivosti —, přičemž v některých případech může jít o hodnoty, jež vyhovují **stopové analýze**, tzn. měřením pod úrovní koncentrace **1×10⁻⁶ mol.l⁻¹**, neboli méně než **1 mg.l⁻¹**.



Obr.: Kalibrační křivka ISE se základními parametry ►

Pozn.: Dva způsoby zobrazování kalibračních křivek lze okomentovat i z pohledu tradičního souřadnicového systému x - y , kdy poměrně rozšířené grafy typu " E vs. $\log a_{Me}$ " představují atypické zobrazení, s obráceným pořadím číselných hodnot na ose x ; viz obr. dole a srovnání se závislostí " E vs. pMe ". Lze ještě dodat, že dvojice grafů znázorňuje obě možnosti pro tutéž elektrodu selektivní na kationt; u aniontové ISE by obě křivky měly opačný průběh, s plochou částí nahoře.



Obr.:

Kalibrační křivka ISE pro kationtovou elektrodu ve dvou používaných grafických zobrazeních

● **Koeficienty selektivity, $k^{pot}_{A,B}$ a jejich zjišťování, resp. výpočet** ... V případě, že se bude uvažovat zjednodušená podoba *Nikolského rovnice* s jedním interferujícím iontem, pak lze psát:

$$E_{ISE} = Konst \pm \frac{0,059}{z_A} \log (a_A + k^{pot}_{A,B} \cdot a_B^{z_A/z_B}) \quad \begin{array}{l} \text{Výchozí tvar Nikolského rovnice} \\ \text{ke zjišťování } k^{pot}_{A,B} \end{array} \quad (10c)$$

■ Tvar rovnice (10c) dovoluje zjistit jak experimentálně, tak i výpočtem, příslušný **koeficient selektivity** $k^{pot}_{A,B}$; což je důležitý parametr, charakterizující výkonnost ISE z pohledu dosažitelné selektivity vůči iontu A; jinými slovy míru interference částice B. Již z uvedeného tvaru lze konstatovat, že čím je hodnota $k^{pot}_{A,B}$ menší, tím je elektroda selektivnější vůči cílovému iontu, protože tím vyšší může být aktivita doprovodného iontu, aniž by se výrazněji projevila na stanovení aktivity a_A .

Pozn.: Zatímco v *Návodech k použití* u komerčně dodávaných ISE bývají místo koeficientů udávány nejnižší přípustné koncentrace interferujících iontů (které však umožní příslušné $k^{pot}_{A,B}$ spočítat), v odborné literatuře bývají koeficienty selektivity číselně specifikovány, a to buď jako (i) $k^{pot}_{A,B}$ (v širokém rozmezí 1×10^{-4} až 1×10^3) nebo — a to mnohem častěji — v podobě (ii) $\log k^{pot}_{A,B}$ (číselně: $-4,0$ až $+3,0$).

■ **Výpočet resp. odhad hodnot, $k^{pot}_{A,B}$** , umožňují v podstatě tři různé metody:

(i) **Metoda směsných roztoků** ... Výpočet $k^{pot}_{A,B}$ je založen na vyhodnocení dat z měření za přítomnosti interferujícího iontu, kdy po vyjádření z rovnice (10c) a symboliky u kalibrační křivky, kterou zobrazuje obr. na předchozí straně, lze psát zjednodušený vztah:

$$k^{pot}_{A,B} = \frac{a_A^*}{a_B^{(z_A/z_B)}} \quad \begin{array}{l} \text{dále platí: } a_{A(B)} \equiv c_{A(B)} \leq 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ a obvykle rovněž } z_A = z_B \\ \text{tzv. podmíněná aktivita, } a_A^*, \text{ se zjistí z relace: } -\log a_A^* \equiv \text{LOQ} \text{ (viz obr.)} \end{array} \quad (10d)$$

(ii) **Metoda oddělených roztoků** ... Výpočet $k^{pot}_{A,B}$ opět vychází z experimentu, kdy se nejprve proměří roztok cílového iontu o dané aktivitě a_A . Poté — a odděleně — se změří roztok s rušícím iontem, a_B . Uvažuje-li se platnost dvojice rovnic pro $E_{ISE} \sim a_A$ a $E_{ISE} \sim a_A + a_B$ lze za podmínky, že $z_A = z_B = z$ a zároveň $a_A \equiv a_B$ (tj. v roztoku se stejnými aktivitami) obdržet konečný tvar pro přibližný výpočet $k^{pot}_{A,B}$:

$$k^{pot}_{A,B} = 10^{0,059/z} \cdot [E_B - E_A] \quad (10e)$$

(iii) **Odhad z poměru součinů rozpustnosti** ... Pro ISE na bázi heterogenních membrán z lisovaných nerozpustných solí těžkých kovů je možné hodnoty $k^{pot}_{A,B}$ přibližně odhadnout. Např. pro Cl^- -ISE s membránou z $AgCl$ platí:

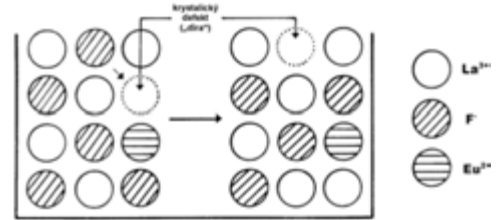
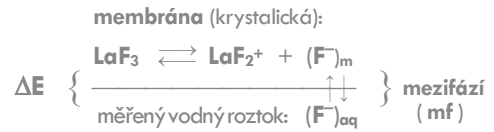
$$k^{pot}_{A,B} \approx K_s(AgCl) / K_s(AgX) \quad \text{kde: "X" ... Br a I; popř.: CN, SCN, CNO a N}_3 \quad (10f)$$

tj. pro uvedené halogenidy a pseudohalogenidy lze u roztoků jejich solí určit rušivý vliv prostřednictvím $k^{pot}_{A,B}$.

● **Přehled běžnějších iontově-selektivních elektrod** *)

● **Fluoridová elektroda, F⁻-ISE** ... Spolu se skleněnou elektrodou je tato dnes již klasická konfigurace určité nejdůležitější ISE a dosud nenahraditelná ke stanovení iontů F⁻ v reálných vzorcích typu vod a vodných roztoků.

■ Jde o ISE s tuhou membránou, kdy princip fungování je unikátní a lze jej interpretovat na mechanismu vodivosti ve struktuře krystalu LaF₃ (viz obr. a schéma vpravo). Elektrická vodivost v mřížce je umožněna kombinací neutrálních krystalických defektů („děr“ [LaF₃]), kterých je asi 0,1 %, s LaF₃, a to podle rovnice: [LaF₃] + LaF₃ → LaF₂⁺ + F⁻, kdy vzniklé ionty LaF₂⁺ zaujímají původní objem LaF₃. Pohybem F⁻ od LaF₃ k sousednímu LaF₂⁺ je náboj přenesen krystalem, jehož aktivací (přídavkem EuF₂) lze vodivost dále zvýšit. Pohyb náboje a putování jednotlivých částic ve struktuře mřížky LaF₃ je také dobře patrný z obr. vpravo dole. Nastíněný mechanismus vyžaduje přítomnost volných iontů F⁻ a je nepříznivě ovlivňován všude, kde dochází k nežádoucím interakcím chemické či fyzikálně-chemické povahy s volným fluoridem, především při tvorbě komplexů typu [MeF_n]^{m-}, pro fluoridy tak typické, ale pro F⁻-ISE neidentifikovatelné.



Obr.: Princip tvorby potenciálu na membráně F⁻-ISE (dle R.W. Catrala, schéma nahoře); Putování fluoridu F⁻ v krystalové mřížce LaF₃ (dle J. Wang, schéma dole)

*) Skleněná elektroda je zařazena v kapitole "pH-měrné elektrody a články"

● Při použití elektrody ruší **hydroxidový ion, OH⁻**, jenž může vznikat jednak hydrolyzou výše zmíněných krystalů LaF₃, jednak mohou být přítomny v měřeném roztoku o vyšším pH. A jelikož tyto ionty mají podobný iontový poloměr jako F⁻, suplují jejich funkci při migraci v krystalu, podílejí se na odezvě elektrody a tím ruší stanovení. Vyjadřuje to také konkrétní tvar Nikolského rovnice (9g):

$$E_{\text{ISE}} = \text{Konst} - 0,059 \log (a_{\text{F}^-} + k^{\text{pot}_{\text{F,OH}}} \cdot a_{\text{OH}^-})$$

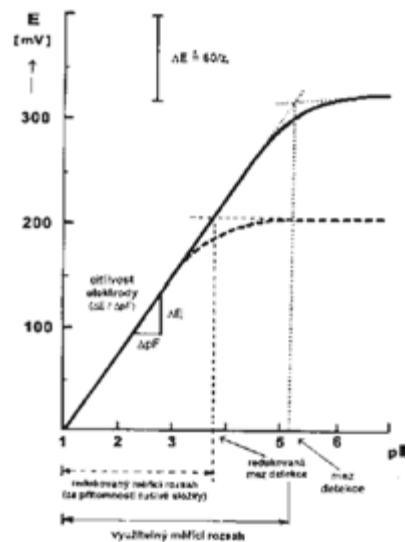
kdy platí: $a_{\text{OH}^-} = 1 \times 10^{-14} - a_{\text{H}^+}$.

● F⁻-ISE je použitelná v rozmezí 0,1 až 1 × 10⁻⁵ M (viz obr.), přičemž vhodné prostředí představuje citratový pufr (pH 5), neboť účinně maskuje běžné ionty Ca²⁺, Fe³⁺ a Al³⁺, tvořící s fluoridy nerozpustný CaF₂, popř. velmi stabilní struktury FeF₆³⁻ a [Al(OH)₃F₃]³⁻.



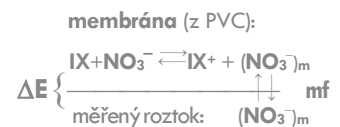
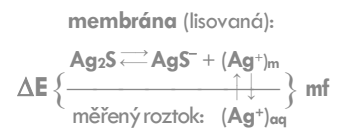
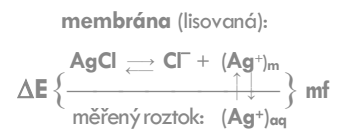
Obr., nahoře: Komerční F⁻-ISE

Obr., vpravo: Kalibrační křivka, včetně příslušných charakteristik.



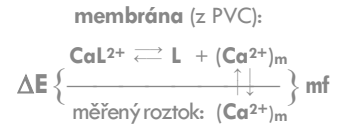
● **Chloridová elektroda, Cl⁻-ISE** ... Oblíbený druh, jehož vývoj prošel značnými proměnami; osvědčily se konstrukce s tuhou membránou, kde je funkčním prvkem slisovaný materiál, buď: (i) **AgCl**, nebo (ii) směs **AgCl + Ag₂S** s malým množstvím **Ag(s)** ke snížení ohmického odporu; známy jsou také (iii) Cl⁻-ISE s kapalnými ionofory. Při měřeních s Cl-ISE typu (i) a (ii), která jsou v principu obě nepřímá (viz obr. vpravo; schémata nahoře a uprostřed)), interferují jen jodidy (již od 5 × 10⁻⁷ M) a kyanidy (od 1 × 10⁻⁷ M); z kationtů ruší jen méně běžné Bi³⁺ a Tl³⁺, ale již v poměru 1:2.

● **Dusičnanová elektroda, NO₃⁻-ISE** ... Principem je plastická membrána, obsahující neutrální ionofor, jako iontový asociát, Ni^{II}-bis-(o-fenathrolinium) nitrát; další použitelné ionofory výrobci nespecifikují. Komerční NO₃-ISE operují v rozmezí 1 × 10⁻⁴ až 1 M NO₃⁻, ale při měřeních však mírně ruší dusitany, NO₂⁻ (1:5). K vážným interferentům patří ClO₃⁻ (1:10²), I⁻ (1:10³) a hlavně ClO₄⁻ (1:10⁴) a v jejich přítomnosti NO₃-ISE prakticky nepoužitelná. Dusičnanová ISE se dodnes osvědčuje hlavně v zemědělských laboratořích.

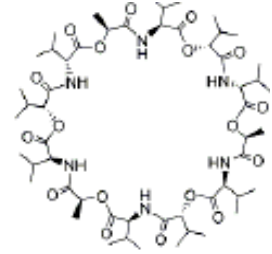


Obr.: Potenciál na membránách Cl-ISE a NO₃-ISE (dle RWC)

• **Vápníková elektroda, Ca²⁺-ISE** ... Podobně jako předchozí typ, rovněž Ca²⁺-ISE využívá v membráně **kapalný ionofor**, (i) **dioktylfenylfosfát** (DOPP) nebo (ii) acyklický **lipofilní ligand** "ETH1001"; viz **obr.** Selektivita je velmi slušná (ruší Zn²⁺, K⁺, Mg²⁺ a Ba²⁺, při 10:1), nevýhodou **pomalé ustalování odezvy** (30-60 s). Vápníková ISE se využívá pro půdní rozbory, ale i v klinických laboratořích.



• **Draslíková elektroda, K⁺-ISE** ... V membráně využívá další, tentokrát **tuhý ionofor Valinomycin** a princip **inkluze** resp. **vmezeřování**, kdy otvor v kruhové molekule zachytí ion s podobným poloměrem (bez solvatačního obalu), ale již nepojme větší či neudrží menší (viz **obr.** vpravo namísto předešlých schémat). Stejným způsobem fungují i jiné **ionofory**, např. crown-ethery. K⁺-ISE umožňuje stanovovat ionty K⁺ v krvi, neboť doprovodné ionty H⁺, Na⁺, Ca²⁺ a Mg²⁺ neruší. U environmentálních vzorků může interferovat ion NH₄⁺, jenž je nutno odstranit.



Obr.: Valinomycin (cyklický polypeptid, C₅₄H₉₀N₆O₁₈) ▶

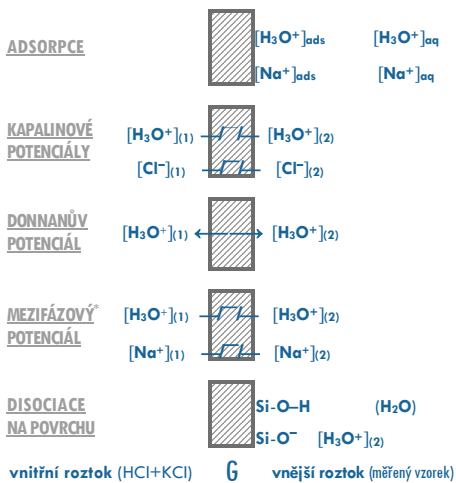
■ **pH-měrné elektrody** ... Jde o **indikační elektrody**, ve článku s (vnější či integrovanou) referentní elektrodou a s pH-metrem tvoří výbavu pro **měření pH**, dnes nejčastější využití elektrochemických principů v praxi, které je již chápáno spíše jako **rutinní laboratorní operace** než elektroanalytická technika. Pro **potenciál pH-měrných elektrod** obecně platí:

$$E_{\text{pH-E}} = \text{Konst} - 0,059 \text{ pH} \quad \text{kde: Konst} \dots E^0_{\text{Ox/Red}} \text{ popř. specifická konstanta} \quad (11a)$$

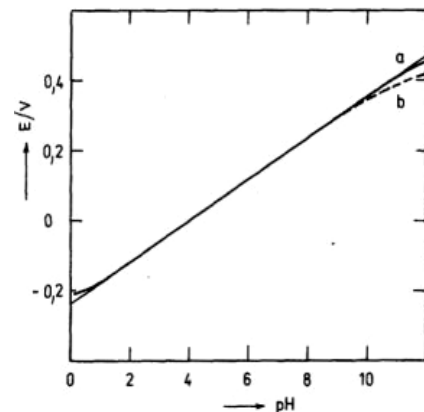
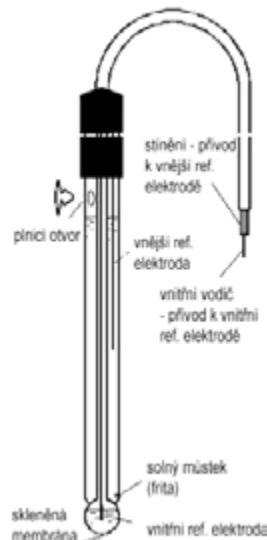
• **Skleněná elektroda (G-ISE; z angl. "Glass ISE")** ... Principy jsou známy již od počátku XX. století, ale první funkční prototyp byl představen až ve 30-tých letech. Základem je **tenká skleněná vrstva**, jež po zvlhčení (patrném jako "nabobtnání") vystupuje jako **membrána**. Chemickou podstatou je **výměnná rovnováha**, kde figuruje základní **stavební jednotka skla**, **o-silikát**, a vodné prostředí, **aq**:



Pozn.: Ačkoli je **celkový mechanismus** ustalování rovnováhy dle (11b) značně složitý — uvažuje se až pět různých příspěvků; viz schéma na **obr.** dole) — lze pro **výpočet potenciálu skleněné-ISE** použít **Nikolského rovnici**. Původně byla odvozena právě pro G-ISE a celý postup lze nalézt ve vhodné literatuře, zde postačí výsledný tvar (11c) na další str.



Legenda: ads ... adsorbovaný; * ... také asymetrický pot.; G ... skleněná membrána (s dvěma fázovými rozhraními).



Legenda:
 a ... modelový roztok a_H⁺ (bez rušících iontů Na⁺), b ... z přítomnosti iontů Na⁺ (alkalická chyba), c ... v extrémně kyselém prostředí (kyselá chyba)

Obr.: Skleněná elektroda. **vlevo:** pět příspěvků, jež se mohou podílet na utváření výsledného potenciálu skleněné elektrody; **uprostřed:** konstrukce tzv. kombinované skleněné elektrody (s integrovanou vnější referentní elektrodou, která již představuje plnohodnotný článek a může se použít samotná, bez vnější referentní elektrody); **vpravo:** typická kalibrační křivka G-ISE a její základní charakteristiky.

- Úprava *Nikolského rovnice* do konečného tvaru pro G-ISE vychází ze základního předpokladu, že se uvažují pouze ionty Na⁺ jako prakticky jediné rušící / interferující částice. Potom rovnice pro potenciál G-ISE nabývá tohoto konkrétního tvaru:

$$E_{ISE} = \text{Konst}' + 0,059 \log (a_{H^+} + k^{pot_{H,Na}} \cdot a_{Na^+}) \quad \text{přičemž platí: } -\log a_{H^+} = \text{pH} \quad (11c, c')$$

kde: Konst' ... *specifická konstanta*, která zahrnuje vliv níže znázorněných příspěvků, tzn. adsorpce, disociace a asymetrického potenciálu, uplatnit se může i kvalita použitého skla. Tato konstanta, formální obdoba standardního redoxního potenciálu, se obvykle exaktně nezjišťuje.

- Kalibrační křivka skleněné elektrody, znázorněná na předchozí straně, vykazuje širokou oblast lineární odezvy v rozmezí pH 1-10, přičemž v současnosti používaná speciální skla na bázi Rb⁺ a Cs⁺ (nahrazující Na⁺ ve struktuře o-silikátu) dovolí proměřit celý interval pH. Jinými slovy, u modernějších konstrukcí z rubidno-cesných skel se již neuplatňuje alkalická chyba, známá u starších typů G-ISE, a vyjadřující rušivý vliv iontů Na⁺, kdy již platí: $a_{H^+} < k^{pot_{H,Na}} \cdot a_{Na^+}$. Je tu však i druhý extrém, kde ani speciální skla nepomohou; jde o měření ve vysoce kyselých roztocích, které charakterizuje kyselá chyba, způsobená velkým rozdílem mezi koncentrací protonů, c_{H^+} , a jejich reálnou aktivitou, a_{H^+} , pro kterou je *Nikolského rovnice* (11c) původně definována.

Pozn.: Konstrukce skleněné elektrody, která je bezesporu nejpoužívanější elektrochemické čidlo v praxi, zaznamenala v uplynulých dekádách některá vylepšení a na tomto místě je možné uvést dvě zajímavé inovace. V 90-tých let byly zavedeny komerční kombinované elektrody, kde kapalinové spoje s tradičními fritami z porézních materiálů nahrazuje (i) úzká skleněná kapilára (obr. vpravo), která se nezanášá a hlavně snižuje tvorbu nežádoucích difúzních potenciálů. Druhé vylepšení pak přinesly (ii) polymerní elektrolyty namísto obvyklé směsi roztoků HCl + KCl, umožňující používat G-ISE i v roztocích s organickými rozpouštědly.

Obr.: Skleněná elektroda (fy Hamilton) s vnitřní kapilárou a polymerním elektrolytem ▶



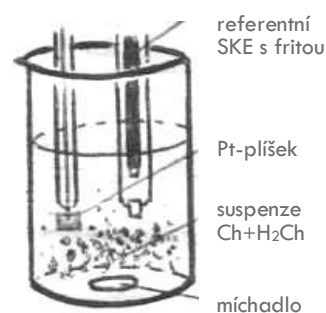
- Další pH-měrné elektrody ... Většinou patří mezi redoxní elektrody. Jde o rozmanité systémy, jejichž společným rysem je to, že využívají rovnovážných reakcí, kde jako nedílná součást vystupují ionty H⁺ a jejich reakční produkt (Toto splňuje také vodíková elektroda, HE, která již byla popsána – jako zvláštní typ elektrody I. druhu.)

- Chinhydrónová elektroda (Ch/H₂Ch-E) ... Je to další klasická konfigurace v potenciometrických měřeních, konkurující i prvním konstrukcím skleněných elektrod. Její oblíbenost v minulosti byla i dána tím, že tuto elektrodu bylo možné snadno připravit v každé laboratoři.

- Celá sestava je ilustrována na obr. vpravo: do měřeného roztoku byl ponořen článek, jež tvořily běžná (i) Pt-E, (ii) SKE a přidaná (iii) směs hydrochinon + chinon (obě látky v pevném stavu a v poměru 1:1). V prvním přiblížení je potenciál této redoxní elektrody řízen vztahem *):

$$E_{Ch/H_2Ch} = E^0_{Ch/H_2Ch} - 0,059 \text{ pH} \quad \dots \quad \text{Potenciál Ch/H}_2\text{Ch-E} \quad (11d_1)$$

je-li: $c_{Ch}/c_{H_2Ch} \cong 1$ a pokud pro měřený roztok platí pH < 9.



Obr.: Sestava pro indikaci pH: chinhydrónová elektroda

Pozn.: *) Jsou-li respektovány výše uvedené podmínky, zejména limitní hodnota pH, zjednodušený vztah (11d₁) je pro běžné potřeby vyhovující. Přesto lze uvést exaktní přístup k odvození definiční rovnice, jejíž platnost je obecná a na níž je názorně vidět souvislost potenciometrie s teorií chemických rovnováh. Funkčnost elektrody je založena na reakci, jíž se účastní 1,4-benzochinon (Ch), 1,4-dihydroxybenzen (*hydrochinon*, H₂Ch) a protony: $O=C_6H_4=O + 2 e^- + 2 H^+ \longrightarrow HO-C_6H_4-OH$ (11d₂), čemuž odpovídá výchozí tvar *Nernstovy rovnice*:

$$E_{Pt-E} = E^0_{Ch/H_2Ch} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Ch] \cdot [H^+]}{[H_2Ch]} \quad \text{kde: } E^0_{Ch/H_2Ch} = +0,70 \text{ V vs. SHE (při 25 } ^\circ\text{C)} \quad (11d_3)$$

Hodnotu rovnovážné koncentrace $[H_2Ch]$ však určují reálné podmínky, konkrétně aktuální pH, neboť výchozí sloučenina, hydrochinon, se chová jako (velmi) slabá dvojsytná kyselina, disociující postupně ve dvou stupních. Do vztahu (11d3) je tak nutno zakomponovat výrazy pro obě disociační konstanty, K_{11} a K_{21} , a zároveň uplatnit podmínku, definující celkové analytické koncentrace hydrochinonu, $c(H_2Ch)$. Naproti tomu oxidovaná forma chinon je vůči pH i disociaci indiferentní a definuje ji původní (celková) koncentrace, neboli: $c(Ch) \equiv [Ch]$.

- Pro popsané pochody a podmínky lze souhrnně psát:



$$K_{11} = \frac{[H^+].[HCh^-]}{[H_2Ch]} \quad \text{a} \quad K_{21} = \frac{[H^+].[Ch^{2-}]}{[HCh^-]} \quad \text{také:} \quad c(H_2Ch) = [H_2Ch] + [HCh^-] + [H^+] \quad (11d6-8)$$

$$\text{potom:} \quad c(H_2Ch) = [H_2Ch] + \frac{K_{11}.[H_2Ch]}{[H^+]} + \frac{K_{21}.[H_2Ch]}{[H^+]} \cdot \frac{K_{11}}{[H^+]}$$

$$\text{neboli:} \quad c(H_2Ch) = [H_2Ch] \cdot \left\{ 1 + \frac{K_{11}}{[H^+]} + \frac{K_{11}.K_{21}}{[H^+]^2} \right\} \quad (11d9-10)$$

- Kombinací rovnice (11d3) s výrazem (11d10) lze obdržet při výše zmíněné totožnosti $c(Ch) \equiv [Ch]$: (11d11)

$$E_{Ch/H_2Ch} = E^0_{Ch/H_2Ch} + \frac{0,059}{2} \log \frac{c(Ch) \cdot [H^+]^2}{c(H_2Ch) \left(1 + \frac{K_{11}}{[H^+]} + \frac{K_{11}.K_{21}}{[H^+]^2} \right)} \quad (11d12)$$

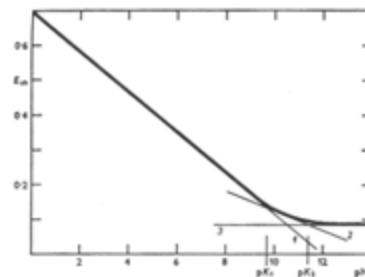
Po úpravách:

$$E_{Ch/H_2Ch} = E^0_{Ch/H_2Ch} + 0,030 \log \frac{c(Ch)}{c(H_2Ch)} + 0,030 \log \left\{ [H^+]^2 + [H^+].K_{11} + K_{11}.K_{21} \right\} \quad (11d13)$$

$$E_{Ch/H_2Ch} = E^0_{Ch/H_2Ch} + 0,030 \log \left([H^+]^2 + [H^+].K_{11} + K_{11}.K_{21} \right) \quad \dots \text{platí-li: } c(Ch) = c(H_2Ch) \quad (11d14)$$

(pro ekvimolární směs, 1:1)

• Konečný výraz v podobě kvadratické rovnice udává potenciál elektrody Ch / H_2Ch v rozsahu pH 0-14, čemuž odpovídá i kalibrační křivka "E vs. pH" na **obr.** vpravo, znázorňující v alkalické oblasti i obě disociační konstanty, K_{11} a K_{21} . V případě, že elektroda měří v roztocích o **pH < 9**, druhý a třetí člen v závorce jsou ve srovnání s prvním velmi malé a lze je zanedbat. Rovnice (11d14) pak po úpravě (vzájemném zkrácení dvojek u $0,059/2$ resp. $[H^+]^2$) přejde na zjednodušený tvar (11d1). Je zajímavé, že stejného výsledku lze dosáhnout i pro výchozí vztah (11d3), dosadí-li se rovnost $[H_2Ch] = [Ch]$, čímž se obě rovnovážné koncentrace vykrátí a po zavedení pH za $-\log[H^+]$ zůstane opět zjednodušený tvar (11d1).



Obr.: Kalibrační křivka elektrody Ch/H_2Ch

- **Metal / metal-oxidové elektrody** ... Jde o jednoduché sestavy z kovové tyčinky, pokryté tenkou vrstvičkou oxidu, přičemž nejnámější konfigurace jsou **antimonová, Sb_2O_3/Sb , bismutová, Bi_2O_3/Bi , a tellurová, TeO_3/Te** , elektroda. Jejich potenciálová odezva: $E_{Me} = E^0_{Me(2)O_3/Me} - k \cdot 0,059 \text{ pH}$ (11e), kde: k ... korekční empirická konstanta, je lineární v oblasti **pH > 8**. Výhodou těchto elektrod, důležitých z pohledu historie měření pH, je snadná miniaturizace a právě s takovými konstrukcemi se lze příležitostně setkat i v současnosti – při měření in-vivo v dentální chirurgii.

- **pH-elektrody typu ISFET** (z angl. "Ion-Sensitive Field-Effect Transistor") ... Spíše jako zajímavost a důkaz o uplatnění moderních technologií i v oblasti již zavedených klasických měření, jsou elektronická čidla, kde hodnotu pH měří tranzistorové jednotky typu ISFET. Nejedná se však o měření na principech potenciometrie, neboť se snímá se změna povrchového napětí tenkých citlivých vrstev SiO_2 či Al_2O_3 , jež při reakci s ionty H^+ , resp. H_3O^+ , hydrolyzují a intenzita tohoto pochodu je úměrná kyselosti roztoku, v němž je čidlo ponořeno.

● **Kalibrace pH-měrných elektrod a některé praktické aspekty**

● Při měřeních s jakoukoli elektrodou k měření pH je zásadní požadavek **kalibrace na standardní roztoky**, které jsou při měřeních pH známy pod názvem **pufrů** *)

Při předběžné znalosti druhu vzorku, jehož pH se určuje, postačí **použití jednoho pufru** o podobné kyselosti či zásaditosti, přesnější je však **kalibrace na dva standardy**, pokrývající širší interval praktické stupnice kyselosti (škála pH).

Primární standard / pufr	pH (25°C)
0,1M HCl ¹⁾	1,085
0,1m KH ₃ (C ₂ O ₄) ₂ ^{a,2)}	1,481
KNaC ₄ H ₄ O ₆ ^{b)} , nasycený roztok	3,557
0,1M CH ₃ COOH+CH ₃ COONa	4,645
0,025m NaHC ₄ H ₃ O ₄	5,400
+ 0,025m Na ₂ C ₄ H ₂ O ₄ ^{c)}	
0,025m KH ₂ PO ₄ +Na ₂ HPO ₄	6,865
0,0087m KH ₂ PO ₄	7,413
+ 0,0343m Na ₂ HPO ₄ ³⁾	
0,01m Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O	9,180
0,025M NaHCO ₃ +Na ₂ CO ₃	10,014
Ca(OH) ₂ , nasycený roztok ²⁾	12,454

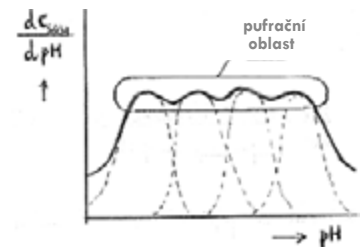
Legenda: 1) doplňkový std., 2) pro okrajovou oblast, 3) fyziologické pH; a) šřavelan (oxalát), b) vlnan (tartrát), c) jantaran (succinát).



Obr.: Sada komerčních pufrů

◀ **Tabulka** (vlevo): Vybrané standardní pufrů, jejich přesné složení a příslušné hodnoty pH

Pozn.: *) Pojmenování **pufr** ("tlumivý roztok", postaru i "ústojný roztok") je obecnější termín a v podstatě zahrnuje látky či směsi látek, jež v disociované formě mají schopnost **udržovat koncentraci cílového iontu** po vnějším zásahu, čímž může být změna koncentrace v důsledku (i) **ředění**, nebo (ii) probíhající **chemické reakce** v systému. V případě měření pH se tlumící účinek pufrů vyjadřuje veličinou zvanou **pufrační kapacita**, dc_i/dpH , kterou zobrazuje specifický **rovnovážný diagram** (viz obr.). Ze známých tlumivých roztoků má vysokou pufrační kapacitu směsný **Britton-Robinsonův pufr (BRB)**, který v sérii standardů pokrývá interval α pH 2-12. Konkrétně tak, že se smíchají roztoky "BRB-A" (0,04 M H₃PO₄ + CH₃COOH + H₃BO₃) a "BRB-B" (0,2 M NaOH) v různém, ale předepsaném poměru. Právě tuto tlumivou směs ukazuje průběh závislosti " dc_i/dpH ", dokládající, že takto lze pokrýt téměř celou škálu pH a také díky tomu patří **BRB** mezi nejoblíbenější laboratorně připravované pufrů. V případě použití skleněné elektrody pro měření pH jsou **současnosti preferovány postupy**, kdy se provádí **kalibrace na tři pufrů** (viz obr. zcela nahoře, vpravo), neboť příslušné roztoky — pro lepší orientaci odlišně obarvené — pak pokrývají prakticky celou škálu pH.



Obr.: Rovnovážený diagram " dc_i/dpH ": (jako měřítko kvality pufrů)

● **Praktická aktivní stupnice kyselosti** ... tzv. **elektrochemický přístup** s využitím termodynamické definice stupnice kyselosti, $pH(i) = -\log a_{H^+}(i)$, dovolí provést následující úvahu:

$$E_{\text{ČL}} = \frac{E_{\text{REF}}}{\text{Konst}} - \frac{E_{\text{IND}}}{\text{Konst}} + \frac{\Delta\phi}{\text{Konst}} \quad \text{neboli:} \quad E_{\text{ČL}} = \frac{E_{\text{REF}}}{\text{Konst}} - \frac{\text{Konst}}{\text{Konst}} + 0,0592 \log a_{H^+} \quad (11f,g)$$

■ Po zavedení obvyklé symboliky pro **standard, "S"** (o známém složení) a **vzorek, "X"** (neznámý roztok), při **Nernstovy směrnic** s přesností "0,0592" lze psát:

$$E_{(S)} = \text{Konst}' + 0,0592 \log a_{H^+(S)} \\ E_{(X)} = \text{Konst}' + 0,0592 \log a_{H^+(X)} \quad (11h-j)$$

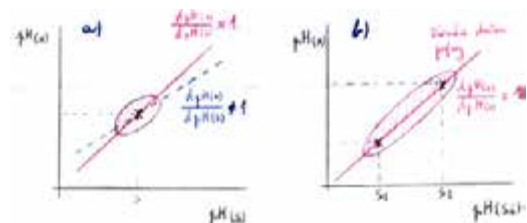
$$E_{(X)} - E_{(S)} = -0,0592 [\log a_{H^+(X)} - \log a_{H^+(S)}]$$

$$pH_{(X)} = pH_{(S)} + \frac{[E_{(X)} - E_{(S)}]}{0,0592} \quad \leftarrow \text{Praktická aktivní stupnice kyselosti}$$

● Obdobně při použití **dvojice standardních pufrů, S1, S2:**

$$pH_{(X)} - pH_{(S1)} = 0,0592 \cdot [E_{(X)} - E_{(S1)}] \\ pH_{(S2)} - pH_{(S1)} = 0,0592 \cdot [E_{(S2)} - E_{(S1)}] \quad (11k,l)$$

$$pH_{(X)} = \frac{E_{(X)} - E_{(S1)}}{E_{(S2)} - E_{(S1)}} \cdot [pH_{(S2)} - pH_{(S1)}] + pH_{(S1)} \quad \leftarrow \text{Rozšířená elektrochemická definice stupnice kyselosti} \quad (11 m)$$



Obr.: Graf pro korekci měření s jedním (a) a se dvěma standardními pufrů (b)

kde: **vyšrafovaná oblast** představuje interval, jenž lze pro měření pH **garantovat** po příslušné kalibraci na jeden (a), resp. dva pufrů (b), bez nutné korekce **směrnic** na požadovanou hodnotu $dpH(X) / dpH(S) = 1$.

- **Standardizační postup** (dle K. Vytřase) ... Pro ověření pH standardních pufrů, pH(S), lze použít i méně známý přístup, jehož základem je článek bez převodu, indikační **H-elektroda** + referentní **Ag/AgCl**, a měření v prostředí Cl^- o různé koncentraci ke zjištění aktivního koeficientu, $\gamma_{\pm}(\text{Cl}^-)$ a jeho korelaci s obdobným $\gamma_{\pm}(\text{H}^+)$.

$$E_{\text{čl}} = E_{(+)} - E_{(-)} \quad \text{a zároveň} \quad E_{\text{čl}} = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 - 0,05916 \log a_{\text{Cl}^-} - 0,05916 \log a_{\text{H}^+} + \text{b.k.} \quad (11n)$$

kde: $E_{\text{čl}}$... potenciál článku, který je aktuálně měřen; $E_{\text{AgCl/Ag}}^0$... standardní potenciál chloridostříbrné elektrody; **b.k.** ... *barometrická korekce* [přesné znění, viz vztah (6a)], **0,05916** ... Nernstova směrnice vyjádřená s vyšší přesností.

- Vztah (11n) lze dále upravit tím, že se zavede molální koncentrace chloridových iontů, m_{Cl^-} (v mol.kg^{-1}) a příslušný aktivitní koeficient, $\gamma_{\pm}(\text{Cl}^-)$, a provede úprava (11o a 11o')

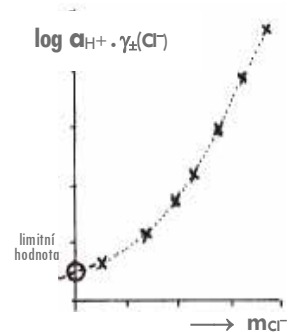
$$(E_{\text{čl}} - E_{\text{AgCl/Ag}}^0) + \log m_{\text{Cl}^-} - \text{b.k.} = -0,05916 [\log a_{\text{H}^+} - \log \gamma_{\pm}(\text{Cl}^-)]$$

$$(E_{\text{čl}} - \text{konst 1}) / 0,05916 + \log m_{\text{Cl}^-} - \text{b.k.} / 0,05916 = -\log a_{\text{H}^+ \cdot \gamma_{\pm}(\text{Cl}^-)}$$

řzn.:

$$\text{pH(S)} = -\log [a_{\text{H}^+ \cdot \gamma_{\pm}(\text{Cl}^-)]_{m_{\text{Cl}^-}=0} + \log \gamma_{\pm}(\text{H}^+) \quad \text{kde: } \gamma_{\pm}(\text{Cl}^-) \approx \gamma_{\pm}(\text{H}^+) \quad (11p)$$

- Záporný limitní logaritmus na pravé straně rovnice lze odečíst extrapolací z grafu na obr. vpravo. Tímto postupem se hodnota pH pufru ověří s přesností až $\pm 0,001 \text{ pH}$.



Obr.: Graf pro extrapolaci hodnoty " $a_{\text{H}^+ \cdot \gamma_{\pm}(\text{Cl}^-)$ "

● Ostatní elektrody v potenciometrii

- Poměrně běžné jsou indiferentní elektrody, které slouží jako kolektor pro přecházející elektrony, ale neúčastní se chemických dějů v měřeném systému. Typickými zástupci jsou **Pt-elektroda** (viz obr.) nebo **grafitová elektroda**, přičemž obě již byly zmíněny jako nedílná součást redoxních elektrod.

Obr.: Dvě různé konstrukce Pt-elektrody: (i) plíšek, (ii) drátek ▶

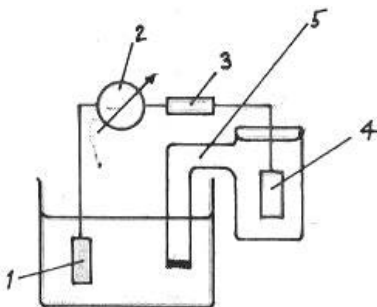


Pozn.: Konečně existují také (i) plynové elektrody a (ii) potenciometrické biosenzory. Jde již články, u nichž je vnější referentní elektroda nedílnou součástí konfigurace. Obě tyto zvláštní skupiny bývají vyčleňovány samostatně a i proto zde příslušný výklad není zařazen.

■ INSTRUMENTACE V POTENCIOMETRII

■ Z hlediska používané instrumentace a další experimentální výbavy patří potenciometrie mezi nejméně náročná přístrojová měření. Dokládá to i schéma na **obr. dole**, znázorňující elektrický obvod se všemi součástmi, které jsou k experimentování zapotřebí.

■ K tomu, že potenciometrická instrumentace má v současnosti v laboratořích své pevné místo, přispívá velkou měrou fakt, že měření pH patří mezi nejdůležitější chemická měření a znalost aktuálních hodnot pH je klíčová jak u přípravy vzorků, tak při jejich samotném rozboru.



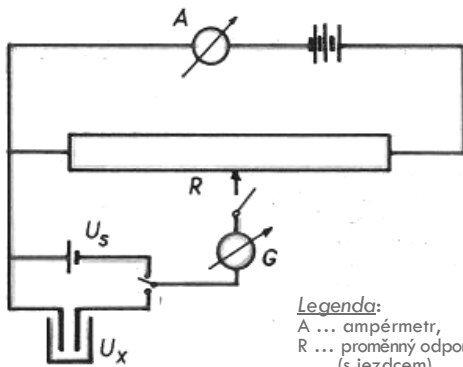
Obr.: Schéma el. obvodu pro rovnovážná potenciometrická měření. Tradiční podoba

Legenda: 1) indikační (měrná) elektroda, 2) pH/pX/E-metr s vysokým vstupním odporem (na obr. č. 3), 4) referentní (srovnávací) elektroda, 5) kapalinový (solný) můstek ref. elektrody (s roztokem 1M KNO₃).

Pozn.: V reálném zapojení je odpor "3" přímou součástí E-metru, popř. indikační elektrody. Také na **obr.** znázorněný solný můstek u referenčních elektrod není v současnosti třeba, neboť je integrální součástí konstrukce elektrody (podobně jako vnější ref. el. u kombinovaných pH-elektrod).

● **Přístroje pro měření pH** ... V podstatě (**mili**)**voltmetry** se zvlášť upravenou stupnicí pro pH a některými doplňkovými funkcemi. Někdy bývají **kombinovány** pro měření potenciálu ISE přímou potenciometrií nebo v režimu (automatické) titrace a dodávají se pod souhrnným označením **pH/pX/mV-metry**, resp. pouze **E-metry**.

● **pH-metry I. generace** ... První sestavy se objevují již v první třetině XX. století, přičemž ke kalibraci se využíval **Poggendorfov kompenzační obvod**, srovnávající přes **standardní článěk** (např. **Westonův článěk** na bázi $\text{Cd(Hg)}_x/\text{CdSO}_4(\text{sol}+\text{s})/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$ a s $E_{\text{std}} = +1,0186 \text{ V}$ při 25°C) napětí kompenzačního obvodu, dokud nebylo dosaženo nulové výchylky na galvanometru; viz **schéma** dole. Stejně se pak postupovalo s měřeným roztokem místo standardního článku. Přístroje již obsahovaly **korekční prvky**, např. nastavení směrnice na danou teplotu. Byly plně **analogové**, poháněné baterií a někdy vybavené i příslušenstvím, včetně elektrod; viz **obr.**



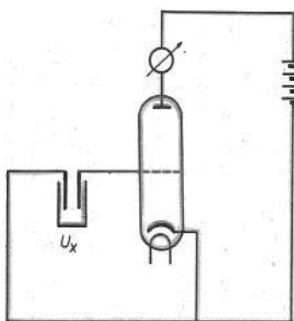
Legenda:
 A ... ampérmetr,
 R ... proměnný odpor
 (s jezdcem)
 G ... galvanometr
 (s dvěma přepínači)
 U_s ... kompenzační
 napětí (přes "i.R")
 U_x ... měrný článěk

Schéma:
 Kompenzační
 obvod podle
 Poggendorffa

Obr.:
 Historický
 pH/E-metr
 firmy
 Beckmann



● **pH-metry II. generace** ... Objevují se v 50-tých letech minulého století a reflektují **nástup elektronek, operačních zesilovačů** (a později i plně integrovaných elektronických obvodů). Stále ještě **analogové** přístroje konstruované z takovýchto součástek (viz obr.) mívaly **obrovský vstupní odpor** (až stovky $\text{G}\Omega$), aby intenzita proudu v obvodu nepřesáhla úroveň pA a při tomto prakticky bezproudovém stavu bylo možno měřit napětí v jednotkách mV. Vedle řady korekčních a kontrolních prvků byly součástí i **logaritmické převodníky**, umožňující **odečítat** ze stupnice **hodnoty pH**, a to přímo z polohy výchylky ručičky, bez nutnosti dalšího přepočítávání.



Legenda:
 U_x ... měrný článěk,
 Ø ... kontrola napětí
 na elektronece (s vyso-
 kým vstupním odporem)

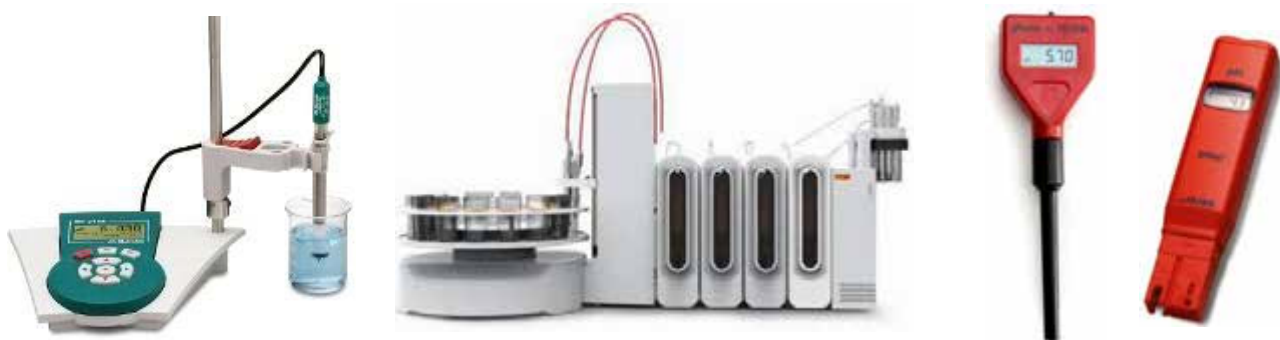
Schéma:
 Potenciometrický
 obvod s celou a
 s elektronkovým
 voltmetrem

Obr.:
 Elektronkový
 pH-metr firmy
 Radelkis (HUN)



• **pH-metry III. generace** ... Současné aparáty, nabízené od 90-tých let, přičemž postupně miniaturizované verze existující až dodnes. Jsou to již **plně digitální** přístroje, **řízené integrovanými obvody** a v poslední době i pomocí **samostatné počítačové jednotky**, kontrolující průběh kalibrace, korekci směrnice či teplotní drift, ale jsou schopny i **vyhodnocení důležitých dat**. Samozřejmostí jsou **číslicové displeje**, zobrazující jak hodnoty pH, pX resp. E (v mV), ale i výše zmíněné pokyny při obsluze příslušných režimů měření.

Pozn.: Pro potřeby orientačního měření pH v průmyslu a v obchodě se objevují různé zjednodušené konstrukce, tzv. **kontaktní pH-metry**, obsahující **miniaturní pH-čidla typu ISFET** (viz obr. dole, vlevo), jež někdy bývají kalibrovány přímo výrobcem a mohou tak být ihned použity. Dalším trendem jsou **modulární sestavy**, kdy např. i jednoduchý pH/E metr po připojení jednotky s autobytetami poslouží k indikaci bodu ekvivalence; příslušná uspořádání představují **automatické titrátory** (viz opět obr. dole a také odst. v závěru kapitoly).



Obr.: Ukázky z nejmodernější potenciometrické instrumentace, **vlevo:** digitální stolní pH-metr se skl. el. (fy Metrohm) **uprostřed:** plně automatický potenciometrický titrátor (fy Ocean Series), vybavený byretovým dávkovacím systémem a s karuselovým zásobníkem vzorků; **vpravo:** dva různé typy kontaktních pH-metrů (fy Hanna) s minielektrodami na principu ISFET a určené spíše pro orientační měření (tj. bez nároků na větší přesnost).

■ APLIKACE POTENCIOMETRICKÝCH MĚŘENÍ

■ V podstatě lze rozlišit **tři hlavní kategorie:** (i) **studium chemických reakcí a zjišťování rovnovážných dat**, (ii) **kontrolní měření** (např. měření pH či pX v průmyslové a chemické výrobě) a (iii) **stanovení anorganických a organických látek** v reálných vzorcích.

■ Následující odstavce představují vesměs všechny důležité aplikace z uvedených oblastí, ale jde spíše o **informativní přehled**, zatímco podrobnější, popř. až vyčerpávající výklad s typickými příklady a dalšími ukázkami, je nutno hledat ve specializované odborné literatuře.

● Potenciometrická měření ke studiu chemických reakcí a zjišťování rovnovážných dat

1) **Potenciometrie a výpočet úhrnné rovnovážné konstanty, K_{EQ}** ... Oxidačně-redukční reakce ve tvaru $a \text{Ox}_{(1)} + b \text{Red}_{(2)} \rightleftharpoons b \text{Red}_{(1)} + a \text{Ox}_{(2)}$ je charakterizována některými termodynamickými veličinami. Jednou z nich je K_{EQ} , definovaná jako poměr součinů aktivit produktů ku obdobnému součinu aktivit výchozích látek, s mocninami v podobě stechiometrických koeficientů:

$$K_{EQ} = \frac{a^b_{\text{Red}_{(1)}} \cdot a^a_{\text{Ox}_{(2)}}}{a^a_{\text{Ox}_{(1)}} \cdot a^b_{\text{Red}_{(2)}}} \quad \text{a zároveň:} \quad \ln(K_{EQ}) = \frac{a \cdot b}{RT} \cdot [E^0_{(1)} - E^0_{(2)}] \quad (12a,b)$$

Pozn.: Pro odvození rovnice (12c) byla použita **termodynamická definice Gibbsovy energie**, $\Delta G = RT \ln(K_{EQ})$, a příslušné **Nernstovy rovnice pro dvojici systémů $\text{Ox}_{(1)} / \text{Red}_{(1)}$ a $\text{Ox}_{(2)} / \text{Red}_{(2)}$** . Vypočtené hodnoty " K_{EQ} " slouží k ověření, zda úhrnná reakce směřuje směrem k produktům či naopak, anebo je zrovna v rovnováze.

2) **Potenciometrie a výpočty dílčích rovnovážných konstant, $K_{1(EQ)}$ a $K_{2(EQ)}$...** Spřažené oxidačně-redukční děje $Ox_1 + n_1 e^- \rightleftharpoons Red_1$ resp. $Ox_2 + n_2 e^- \rightleftharpoons Red_2$ popisují dílčí rovnovážné konstanty, jejichž rozdíl udává úhrnná rovnovážná konstanta, K_{EQ} (odst.1):

$$\Delta \log K_{EQ} = \log K_{1(EQ)} - \log K_{2(EQ)} = \frac{n_1 \cdot n_2 [E^0_{(1)} - E^0_{(2)}]}{0,059} \quad \text{kde: } [E^0_{(1)} - E^0_{(2)}] = \Delta E^0 \quad (12c)$$

Pozn.: Bylo dokázáno, že rozdíl $\Delta K_{EQ} \equiv 10^6$ je minimum, aby příslušná úhrnná reakce proběhla kvantitativně. Ze vztahu (11d) lze pak odvodit: $\Delta E^0 = 0,354 / n_1 \cdot n_2$ a tudíž, pro $n_1 = n_2 = 1$ vychází ΔE^0 cca **350 mV**. Tato hodnota (s rostoucím n_1 a n_2 úměrně klesá) je známá podmínka kvantitativního průběhu u redox titrací.

3) **Potenciometrie a výpočet standardního redoxního potenciálu, $E^0_{Ox/Red}$...** U jednodušších reakcí, jichž se zúčastní nebo jejichž produktem jsou látky ve standardním stavu, např. elementární kovy a sraženiny, lze pro výpočet $E^0_{Ox/Red}$ vycházet ze vztahů pro elektrody II. druhu a experimentálních dat. Např. z definiční rovnice pro potenciál (pseudo)halogenidostříbrné elektrody platí:

$$E^0_{Ag^+/Ag^0} = E_{Ag/AgX} - (0,059 \log \sqrt{K_S(AgX)} - 0,059 \log a_{X^-}) \quad (12d)$$

kde: "X" ... Cl, Br, I, resp. SCN, OCN a N₃ (**Pozn.:** Obdobná fluoridostříbrná elektroda není realizovatelná, protože fluorid stříbrný, AgF, je poměrně rozpustný a navíc ve styku s roztoky KF přechází na K[AgF₂].)

4) **Potenciometrie a vyhodnocení rovnovážných potenciálů, E_{EQ} a E^f_{EQ} ...** Redoxní reakce (11a) může být popsána výrazem pro rovnovážný potenciál, který je znám jako Lutherův vztah:

$$E_{EQ} = \frac{a \cdot E^0_{(2)} + b \cdot E^0_{(1)}}{a + b} \quad \text{Pro správné umístění stechiometrických koeficientů se používá tzv. } \underline{\text{pravidlo páky}}, \text{ kdy se první koeficient přiřazuje té druhé látce} \quad (12e)$$

Pozn.: Vztah analogický rovnici (12e) je možno napsat i pro tzv. formální potenciály, $E^f_{(i)}$. Jinak je Lutherův vztah znám z teorie titračních křivek, kde u oxidačně-redukčních reakcí popisuje stav při dosažení bodu ekvivalence. Možný výpočet závisí hlavně na tom, jak dílčí hodnoty $E^0_{(i)}$ korespondují s reálnými podmínkami, tj. zda se použijí tabelované hodnoty E^0 , nebo přesnější formální potenciály, jež zohledňují dané podmínky (aktuální pH nebo vedlejší reakce dílčích komponent, jako jsou disociace, tvorba komplexů nebo sraženin).

5) **Potenciometrie a stanovení počtu elektronů, n_i ...** Je-li uvažována dílčí oxidačně-redukční reakce $Ox + n e^- \rightleftharpoons Red$ (tj. nikoli souhrnná reakce s dvěma redoxními páry), platí:

$$n = \frac{0,059 \log (a_{Ox} / a_{Red})}{E_{Pt-E} - E^0_{Ox/Red}} \quad \text{kde: } Ox, Red \dots \text{ např. ionty } Me^{n+}, Me^{m+}, E_{PHE} \dots \text{ aktuální potenciál Pt-elektrody v roztoku směsi obou iontů.} \quad (12f)$$

6) **Potenciometrie a zjišťování aktivitních koeficientů, γ_{\pm} ...** Přepočet koncentrace na aktivitu v případech, kdy platí $c_i > 0,001 \text{ mol.l}^{-1}$, vyžaduje, aby byl znám příslušný aktivitní koeficient, γ_{\pm} , který lze zjistit potenciometricky s využitím dat, naměřených pro elektrody II. druhu, např.:

$$E_{Ag/AgCl} = E^0_{Ag/AgCl} - 0,118 \log (c_m \cdot \gamma_{\pm})^2 \quad \text{tzn.: } \log \gamma_{\pm} = \frac{E^0_{Ag/AgCl} - E_{Ag/AgCl} - 0,118 \log c_m}{0,118} \quad (12g)$$

kde: c_m ... molální koncentrace (mol.kg^{-1}) a součinitel "0,118" odpovídá hodnotě $2 \times 0,059$.

Pozn.: Normálně se aktivitní koeficienty zjišťují ze vztahů, jež nabízí Debye-Hückelova teorie: (i) $\log \gamma_{\pm} = -0,509 \sqrt{J}$, kde: $J = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot (z_i)^2$, popř. (ii) rozšířené Robinsonovy a Stokesovy vztahy pro koncentrovanější roztoky s větší iontovou silou [pro $J_{(1)} \in 0,1-0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ a pro $J_{(2)} > 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$], které zohledňují možné interakce iontů, jejich velikost a způsob solvatace, nebo i některé vlastnosti rozpouštědla. Ke zjišťování hodnot γ_{\pm} lze použít i speciální tabulky a grafické nomogramy, jejichž konstrukce vychází ze zmíněných rovnic; k dispozici jsou konečně i četná experimentální data.

7) Potenciometrie a výpočet disociačních konstant slabých kyselin a zásad, K_{HA} a K_B , resp. pK_{HA} a pK_B ... Typické rovnovážné konstanty, jež definují proces disociace slabých kyselin / zásad, a to i do více stupňů. Opět je popisuje *Guldberg-Waggeův zákon* v následujících podobách:

$$K_{HA} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad \text{resp.} \quad K_B = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[BOH]} \quad \begin{array}{l} \text{pro jednostupňové disociace} \\ \text{molekul } [HA] \text{ resp. } [BOH] \end{array} \quad (12h)$$

$$K_{11} = \frac{[H^+] \cdot [HC^-]}{[H_2C]} \quad \text{resp.} \quad K_{21} = \frac{[H^+] \cdot [C^{2-}]}{[HC^-]} \quad \begin{array}{l} \text{pro dvoustupňovou disociaci} \\ \text{molekuly } [H_2C] \end{array} \quad (12k)$$

přičemž je možné uvažovat rovnovážné koncentrace, $[i]$, namísto aktivit, a_i , neboť příslušné molekuly disociují jen v nepatrné míře.

Pozn.: Potenciometrické zjišťování konstant, K_{ij} resp. pK_{ij} vychází z neutralizačních titrací. Jmenovitě z relací (i) v bodě poloviční ekvivalence, kdy platí: $[HA] = [A^-]$ a zároveň $[HA] \equiv c_{HA}$, resp. (ii) v bodě ekvivalence, kdy nastane situace, že $[H^+] = [A^-]$ a zároveň $c_s \equiv [A^-]$. Uvažuje-li se také platnost vztahu pro iontový produkt vody, $K_w = 1 \times 10^{-14} = [H^+] \cdot [OH^-]$, potom jednotlivé konstanty (11) přejdou na jednodušší tvary s jednou neznámou, což je právě příslušná konstanta, kterou lze jednoznačně vyjádřit a posléze i vypočítat. Konkrétně:

$$(i) K_{HA} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[A^-]} = [H^+] \quad \text{popř.} \quad (ii) K_{HA} = \frac{[H^+]^2}{c_s} \quad \text{kde: } c_s \text{ je známo} \quad (12l)$$

8) Potenciometrie a zjišťování konstant stability komplexů, β_{ML} ... Přesto, že studium struktury komplexů nepatří k typickým aplikacím rovnovážné potenciometrie, existuje hned několik postupů, jak u komplexní částice typu $[Me_aL_b]^{n+ / m-}$ zjistit počet centrálních atomů "a", počet ligandů "b", popř. alespoň příslušnou konstantu stability (komplexity), β_{MeL} .

Př.: Existuje metoda, která využívá posun pufrací oblasti titrační křivky u protolytických rovnováh (tj. část kolem bodu poloviční ekvivalence); vychází z pozorovatelného jevu, že tvorba komplexu $[MeA]$ v roztoku slabé kyseliny typu HA reakcí s iontem M , kdy platí $K_{HA} \cdot \beta_{MeA} \ll 1$, způsobí pokles pH, což lze vyjádřit vztahy,

$$[H^+]_{(orig)} < [H^+]_{(kompl)} = c_{HA} \cdot \frac{K_{HA} \cdot \beta_{MeA}}{K_{HA} \cdot \beta_{MeA} - 1} \quad \text{tzn.:} \quad \beta_{MeA} = \frac{[H^+]_{(kompl)}}{c_{HA} \cdot K_{HA} - K_{HA} \cdot [H^+]_{(kompl)}} \quad (12m)$$

kde: index "orig" ... původní roztok HA (bez přítomnosti M) a "kompl" ... tentýž roztok, ale po reakci s Me a vzniku slabého komplexu $[MeA]$ ($s \log \beta_{MA} < 5$).

9) Potenciometrie a výpočet součinu rozpustnosti, K_s resp. pK_s ... Další z klasických rovnovážných konstant, pomocí níž se vyjadřuje míra disociace sloučeniny, víceméně nerozpustné ve vodných roztocích. Jinými slovy součinné rozpustnosti specifikuje proces rozpuštění sraženiny, kdy platí obecná rovnice a definice součinu rozpustnosti:



• Při určování K_s se vychází z průběhu srážecí titrace, kdy je zapotřebí článek z elektrody I. a II. druhu a je právě dosažen bod ekvivalence. Uvažuje-li se pro jednoduchost uni-univalentní sraženina, MeA , pak v této situaci platí: (i) $a_{Me^+} \equiv a_{A^-}$ a $K_s = (a_{Me^+})^2$ resp. (ii) $E_{EKV} \equiv E_{Me-EI} = E^0_{Me^+/Me} + 0,059 \cdot \log \sqrt{K_s}$. Takže:

$$K_s(MeA) = \left(10^{\frac{E_{EKV} - E^0_{Me^+/Me}}{0,059}} \right)^2 \quad (11p)$$

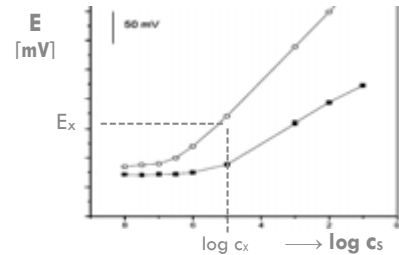
kde: $E^0_{Me^+/Me}$ [V] ... standardní redoxní potenciál (pro $t = 25$ °C).

10) Potenciometrie a stanovení koncentrací, resp. aktivit, c_i , $[i]$ resp. a_i ... Typické elektroanalytické aplikace jsou předmětem tohoto posledního odstavce. Stanovení analyzovaných iontů nebo i celých molekul umožní dva přístupy: **(1) přímá potenciometrie** a **(2) potenciometrické titrace**.

■ V zásadě se u obou variant potenciometrických měření při kvantitativní analýze postupuje podobně, jako u jiných instrumentálních technik, ale jsou tu i některá specifika, z nichž většina má společného jmenovatele – nelineární vztah mezi signálem a koncentrací. Je to logaritmická závislost "E vs. log c_i (resp. a_i)", kterou určuje základní definiční vztah – Nernstova rovnice.

(A) Přímá potenciometrie ... Na provedení i na výbavu jednodušší varianta, k níž nerozlučně patří:

(i) Metoda kalibrační křivky ... měření se sérií standardů a s roztokem vzorku a konstrukce příslušné křivky s odečtením hledané koncentrace (viz **obr.**), již byla diskutována u ISE.



Obr.: Kalibrační graf a běžný způsob odečítání neznámé koncentrace

Pozn.: Zde je možné dodat, že metoda kalibrační křivky v potenciometrii je použitelná takřka pro všechny indikovatelné ionty a molekuly, ale má svoje omezení u vzorků se složitější matricí, kde se mohou projevit rušivé ionty; viz obr. vpravo (křivka z bodů ●) nebo přítomnost doprovodných látek, jejichž specifický vliv prakticky nelze namodelovat u kalibračních roztoků, které běžně obsahují jen nosný elektrolyt či pufr (obr., křivka z bodů o).

(ii) Metoda standardních přídávků ... Nežádoucí vliv matrice může být výrazně snížen využitím této metody, která je na provedení ještě jednodušší než postup (a). Pracuje se s jedním roztokem, což je vzorek o neznámé koncentraci c_x , ale známém objemu V_x , do něž se aplikuje standardní přírůstek (V_s a c_s). V obou případech se změří potenciál použitého článku, po přírůstku až po důkladném promíchání roztoku. Lze zůstat u jednoho přírůstku, ale lze jej provést i v několika opakováních.

(a) postup s jedním přírůstkem ... První z nich má běžné početní řešení, kdy se zavedenými symboly platí:

$$E_{VZ} = Konst + 0,059 \cdot \log c_{X(A)} \tag{13a}$$

$$E_{PP} = Konst + 0,059 \cdot \log \left\{ c_{X(A)} \frac{V_x}{V_x + V_s} + c_{S(A)} \frac{V_s}{V_x + V_s} \right\} \quad \text{kde: } VZ \dots \text{ vzorek, } PP \dots \text{ po přírůstku} \tag{13b}$$

Po vyjádření $\Delta E = E_{VZ} - E_{PP}$ a postupných úpravách, kdy se výraz ve složené závorce výrazně zjednoduší (neboť " $c_{S(A)}$ " je číselná hodnota stejně jako objemy " V_x a " V_s "), je výpočet neznámé " $c_{X(A)}$ " poměrně snadný.

(b) postup s vícenásobným přírůstkem ... Druhá varianta již vyžaduje poměrně komplikované přepočty naměřených dat a příslušný graf, než se získají konečné výsledky. A to i navzdory tomu, že se aplikují aliquotní přírůstky, kdy se přidává standard o stejné koncentraci i objemu, tzn.: $c_{S1} \equiv c_{S2} \equiv \dots c_{Sn}$ a $V_{S1} \equiv V_{S2} \equiv \dots V_{Sn}$. Důvodem poněkud složitějšího vyhodnocení je opět nelinearita měřeného potenciálu s koncentrací, i když samotný postup je víceméně stejný jako v předchozím případě. Změří se potenciál roztoku vzorku a poté vždy po daném přírůstku a promíchání roztoku.

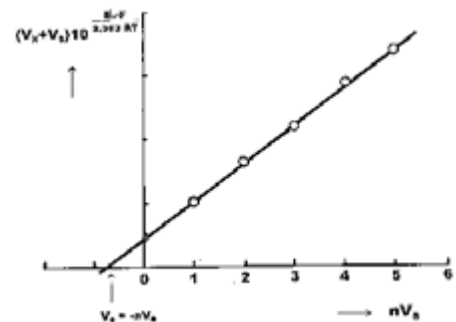
• Za předpokladu, že se volí výše zmíněné aliquotní přírůstky, získá se série n dvojic hodnot: $E_{VZ}, c_x; E_{S(1)}, c_x + c_s; E_{S(2)}, c_x + 2 \cdot c_s$ až $E_{S(n)}, c_x + n \cdot c_s$, které se pak vynesou do grafu v souřadnicích:

$$(V_x + n \cdot V_s) \cdot 10^{z \cdot E_i / 0,059} \text{ vs. } n \cdot V_s \tag{13c}$$

kde: " E_i " ... aktuální potenciál pro vzorek a pro tentýž roztok po prvním, druhém, až n -tém přírůstku, přičemž " n " je jejich celkový počet; " z " ... náboj analyzovaného iontu.

• Odečtení hledané koncentrace umožní extrapolace k ose x (viz **obr.**) v podobě veličiny " V_e ", z níž se získá i konečný výsledek:

$$c_{X(A)} = c_{S(A)} \cdot V_e / V_x \tag{13d}$$

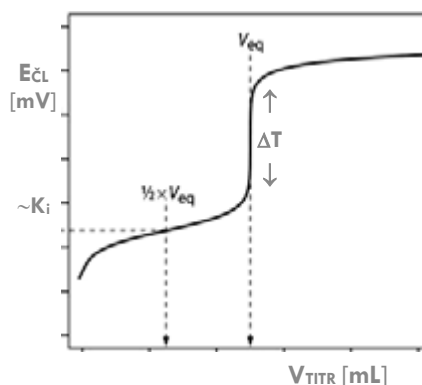


Obr.: Metoda vícenásobného přírůstku

(B) Potenciometrické titrace ... Instrumentální indikace potenciometrickým článkem je v principu možná pro všechny čtyři typy titrací, známých z klasické odměrné analýzy: (i) **neutralizační titrace**, (ii) **oxidačně-redukční titrace**, (iii) **srážecí titrace** a (iv) **komplexotvorné titrace**. V potenciometrii k nim přistupují ještě (v) **titrace iontových párů a asociátů**, které nemají obdobu v chemické analýze, neboť nebyl nalezen vhodný způsob vizuální indikace.

■ Na obr. vpravo je znázorněna **obecná kalibrační křivka** v typických souřadnicích a se třemi význačnými charakteristikami: (i) **bod poloviční ekvivalence**, " $eq_{1/2}$ " (ii) **bod ekvivalence**, " eq " a (iii) **výška titračního skoku**, " ΔT ", které jsou u jednotlivých typů titrací v **přímém vztahu s danými rovnovážnými konstantami**, vč. stechiometrických koeficientů celého analyzovaného systému.

Pozn.: Následující odstavce nabízejí jen obecný popis, přičemž praktické aplikace v kvantitativní analýze jsou uváděny pouze příležitostně a na několika příkladech. Některé konkrétní metody využití v praxi zahrnuje speciální část celého textu, věnovaná vybraným tématům anorganické a organické elektroanalýzy.



Obr.: Typická titrační křivka

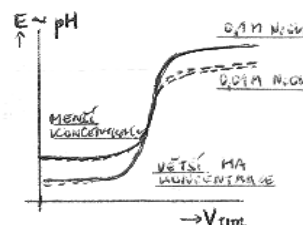
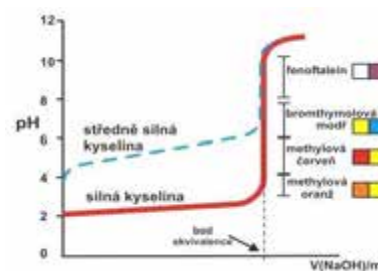
(i) Neutralizační titrace ... Určitě nejrozšířenější i nejpracovanější skupina odměrných stanovení, prakticky všechny **tradiční metody s acidobazickými indikátory** (viz ilustrační obr. vpravo) jsou uskutečnitelné — často efektivněji — s potenciometrickou indikací.

• **Volba článku:** pH-měrné elektrody (skleněná ISE, redoxní elektrody typu Ch/H_2Ch , Me/Me_nO_n) v kombinaci s $Ag/AgCl$ nebo SKE jako referentní.

• **Titřanty:** *Acidimetrie* ... zředěné roztoky silných minerálních kyselin (HCl , H_2SO_4); *alkalimetrie* ... zředěné roztoky $NaOH$ (běžně 0,01 až 0,2M)

• **Titrační křivka:** Obyčejně v souřadnicích "pH vs. V_{itr} "; poloha vůči ose y na počátku dána mírou acidity / alkality titrovaného vzorku; v okolí bodu " $eq_{1/2}$ " (tzv. "pufrační oblast") přímo hodnotě pK_{HA} resp. pK_B ; v bodě " eq " odpovídá polovině ΔT ; na konci titrace potom dána koncentrací titřantu (viz obr.) ; poloha vůči ose x odpovídá množství titřantu; výška titračního skoku je potom funkcí míry kyselosti (u slabých protolytů přímo " pK_i "), jako i sytnosti kyseliny / báze, tj. stechiometrie dané protolytické reakce.

• **Jiná specifika:** Měrný článek však vyžaduje pravidelnou kalibraci na standardní pufrů, dobrá kompatibilita s automatizovanými titrátory a PC.



Obr.: Alkalimetrické titrační křivky a jejich změny s podmínkami

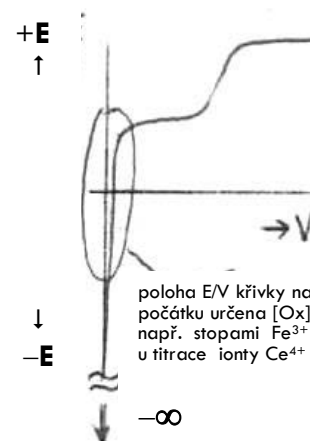
(ii) Redoxní titrace ... Nevýhodu klasických oxidačně-redukčních titrací je poměrně obtížná volba optimálního indikátoru. To zásadně eliminuje potenciometrická indikace, kde je výběr indikačního článku jednoznačný.

• **Volba článku:** Pt-elektroda (ve formě kompaktního plíšku či drátku) je prakticky univerzální, použitelná je však i grafitová el. Článek opět doplňuje $Ag/AgCl$.

• **Titřanty:** *Oxidimetrie* využívá odměrné roztoky $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$ či I_2 . Méně běžná *reduktometrie* zahrnuje např. titrace s Fe^{2+} [v podobě roztoků *Mohrovy soli*, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$], příležitostně Ti^{3+} , Cr^{2+} a kyselina askorbová.

• **Titrační křivka:** V souřadnicích " E vs. V_{itr} "; teoreticky s počátkem v bodě $-\infty$ v důsledku neexistence oxidované formy titrovaného redoxního systému, jinak však s měřitelným potenciálem (viz obr. E-V křivka pro titraci Fe^{2+} ionty Ce^{4+}). *Rovnovážný potenciál*, E_{eq} , a příslušná výška *titračního skoku*, ΔT , závisejí na obou hodnotách $E^0_{(i)}$ (resp. $E^0_{(ii)}$) a stechiometrii reakce, což udává *Lutherův vztah*. Poloha vůči ose x potom znovu odpovídá množství titračního činidla.

• **Jiná specifika:** Navzdory chemické stálosti platiny se může povrch Pt-E pokrýt vrstvičkou oxidů $PtO+PtO_2$, což zpomalí či rozkolísá ustalování potenciálu.



Obr.: Úplný tvar redoxní titrační křivky

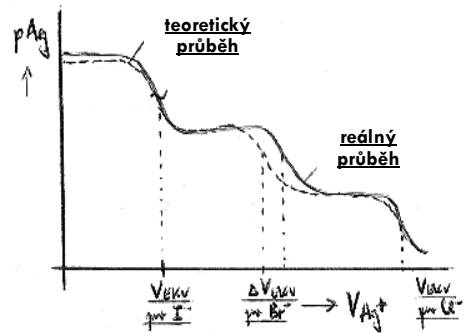
(iii) **Srážecí titrace** ... Jsou příkladem potenciometrických měření, kde se uplatňují kovové elektrody I. druhu, a mají příležitostné použití při stanovení halogenidů (kromě F^-) a některých pseudohalogenidů, X^- .

• **Volba článku:** Kovové elektrody (např. Ag, Hg, Cu a Zn), ve spojení s Ag/AgCl; nutnou podmínkou je přítomnost solného můstku, takže se používá kombinovaná Ag/AgCl s integrovaným můstkem.

• **Titřanty:** Odměrné roztoky $AgNO_3$ a $Hg(NO_3)_2$, které, pokud jsou připraveny čerstvé, nevyžadují standardizaci.

• **Titrační křivka:** Závislost " pMe vs. V_{tit} ", vyžadující měření v režimu pX namísto $E[V]$. Poloha vůči ose y a výška titračního skoku určena příslušnými součiny rozpustnosti, K_s resp. pK_s .

• **Jiná specifika:** Narozdíl od klasické podoby srážecích titrací je možné potenciometricky indikovat i směsi halogenidů; dovoluje to postupná titrace a podmínka, že součiny rozpustnosti postupně vznikajících precipitátů jsou dostatečně rozdílné, tzn., že vždy platí: $K_s(1) \ll K_s(2) \ll \dots K_s(n)$ a kdy látka (1) je nejméně rozpustná. Vlivem usazování vznikajících sraženin na povrch indikačních elektrod však mohou existovat měřitelné rozdíly (mezi očekávanou a skutečnou spotřebou titračního činidla, u kombinace Γ^- , Br^- a Cl^- to u bromidu může být až 10%; viz obr.) Tomuto nežádoucímu jevu lze do značné míry zabránit přidáním vhodné povrchově aktivní látky (hydrofobní povahy) do titrovaného vzorku.



Obr.: Titrační křivka při současném stanovení iontů Γ^- , Br^- a Cl^- srážecí titrací s $AgNO_3$

(iv) **Komplexotvorné titrace** ... Také v potenciometrické podobě převažují v této kategorii titrace s EDTA, resp. s její dobře rozpustnou disodnou solí (EDTA ... kyselina ethylendiamintetraoctová, $C_{10}H_{16}N_2O_8$, známá rovněž pod obchodními názvy *Komplexon*, resp. *Chelaton III*). Jiné komplexotvorné (popř. "komplexometrické") titrace indikované potenciometricky jsou již vzácností.

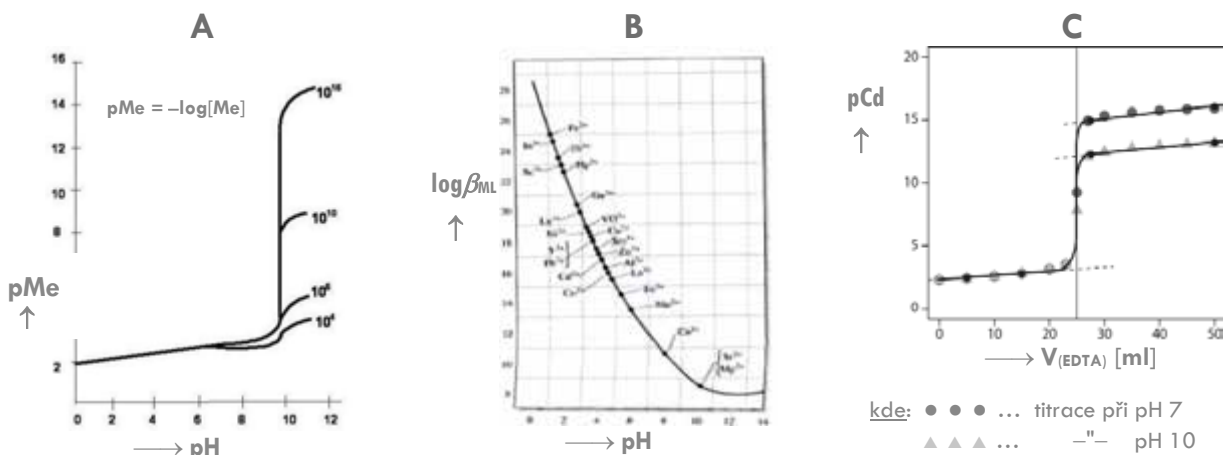
• **Volba článku:** Elektrody z kovu, jehož obsah se stanovuje, nebo odpovídající Me^{n+} -ISE, a to opět ve spojení s Ag/AgCl.

• **Titřanty:** Odměrné roztoky EDTA (obvykle o koncentracích 0,01 až 0,1 $mol \cdot l^{-1}$), přičemž standardizace bývá jen doporučována, ale není nezbytně nutná.

• **Titrační křivka:** Závislost " pMe vs. $V_{(EDTA)}$ ". Poloha vůči ose y a výška titračního skoku určeny příslušnými konstantami stability, β_{MeL} , v případě titrací s EDTA ještě závislými na aktuálních hodnotách pH (viz obr. A-C na další straně).

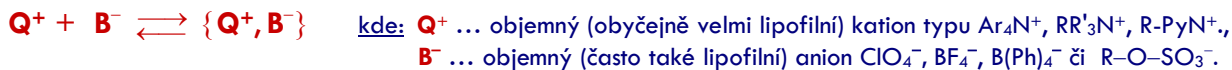
• **Jiná specifika:** Z chelatometrie je známo, že stabilita chelátů $Me^{II} Y^{2-}$, $Me^{III} Y^-$ a $Me^{IV} Y$ (komplexy jednomocných kovů typu $Me^I Y^{3-}$ a $Me^I HY^{2-}$ stabilní nejsou) úzce souvisí s valencí kovu jako centrálního atomu, kdy platí, že čím vyšší je mocenství Me^N , tím vyšší stabilita chelátu $Me^{n+} Y^{m-}$, tj.: $\log \beta(Me^{II} Y) < \log \beta(Me^{III} Y) < \log \beta(Me^{IV} Y)$.

• **Pozn.:** To je opět patrné z grafů A, B na sledu obr. dole. Podobná relace platí i pro cheláty jednoho a téže kovu, protože při velmi nízkých pH může dojít i k protonizaci ligandu EDTA dle schématu, $H_4Y + H^+ \rightarrow H_5Y^+ + H^+ \rightarrow H_6Y^{2+}$ a tím i k zeslabení stability příslušných chelátů. Druhou možností je pak menší stabilita téhož komplexu naopak při vysokých pH, což dokládá to i graf C, kde výška titračního skoku, ΔT , je prokazatelně nižší u zásaditějšího roztoku.



Obr.: Chelatometrické titrační křivky a souvislost jejich tvaru s druhem stanovovaného iontu či v závislosti na reakčních podmínkách. (a) ... výška titračního skoku v závislosti na stabilitě chelátů, (b) závislost $\log \beta_{MeL}$ na pH u chelátů u prakticky všech existujících kationtů kovů, (c) vliv pH na stabilitu komplexu CdY^{2-} .

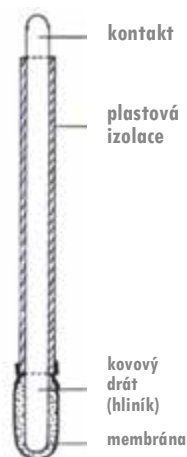
(v) Titrace s tvorbou iontových párů a asociátů ... Méně známý typ odměrné analýzy má překvapivě velký potenciál při praktických aplikacích, jmenovitě při *stanovení průmyslových tenzidů*, jako např. saponátů nebo různých dezinfekčních prostředků. Vychází se z potenciometrické indikace rovnováhy:



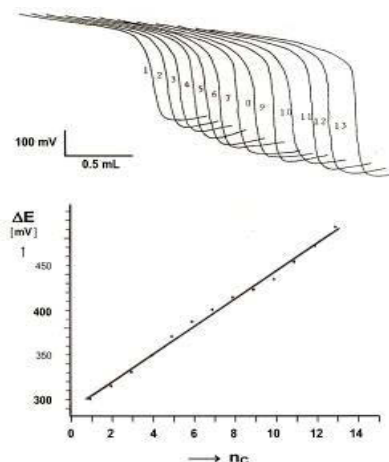
- **Volba článku:** ISE s kapalinovou membránou, nasycenou předem vysráženým iontovým asociátem a obsahující kation nebo anion, jenž se má stanovovat; v roli referentní elektrody opět vystupuje Ag/AgCl, někdy s integrovaným můstkem.
- **Titranty:** Např. odměrný roztok tetrafenylboritanu sodného, $NaB(Ph)_4$, ke stanovení lipofilních kationtů, nebo reagens známé pod zkratkou CTAB (cetyltrimethylammonim bromid, $C_{19}H_{42}NBr$) pro titrace lipofilních aniontů.
- **Titrační křivka:** Závislost " E [mV] vs. V_{titr} ", poloha vůči ose y a výška titračního skoku dána stabilitou příslušného asociátu $\{Q^+, B^-\}$, kdy závisí i na struktuře obou párujících iontů (viz obr. dole vpravo).

• **Jiná specifika:** U titrací sledujících tvorbu iontových párů se používají zvláštní indikační elektrody typu "coated-wire" (CWE). Jejich konstrukce je velmi jednoduchá (viz obr.) a lze je zhotovit v každé laboratoři.

Jak již bylo zmíněno, proveditelnost i efektivita těchto titrací v principu závisí na struktuře reagujících iontů a např. u silně lipofilních / hydrofobních sloučenin to může být i délka alkyly, jenž tvoří danou molekulu. Dokumentuje to i studie na obr. vpravo, kde byla závislost na délce alkyly, $-R$, dokonce korelována přímo s výškou titračního skoku. Zjištěná lineární závislost vedla k úvahám o možném využití pro identifikaci jednotlivých tenzidů blízkého chemického složení, protože jinak se tyto látky stanovují společně – jako úhrnná suma $\sum c(tz_i) = c(tz_1) + c(tz_2) \dots + c(tz_n)$.

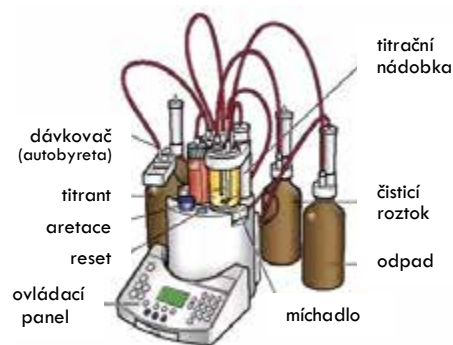


Obr.: Elektroda "coated wire": Schéma konstrukce z Al-drátu

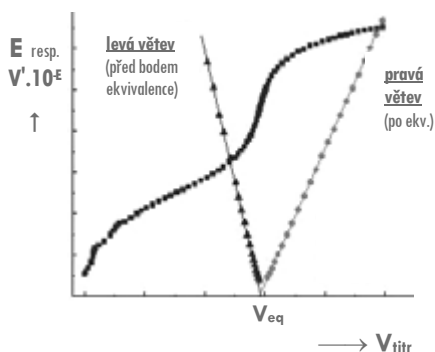


Obr.: Titrace s tvorbou iontových párů: Závislost výšky titračního skoku na počtu uhlíků v molekule titrovaných látek.

■ **Automatické titrace** ... V současnosti jsou běžně používány samoobslužné titrační sestavy, které dnes nabízí každý renomovaný výrobce elektrochemických přístrojů. Jak již bylo zmíněno u popisu potenciometrické instrumentace, jde o zařízení ovládané mikroprocesory a umožňující řadu automatických funkcí a předvoleb. Typické uspořádání (obr. vpravo) zahrnuje tyto hlavní komponenty: (i) pH/pX/E-metr, (ii) pístové dávkovače (tzv. autobyrety), (iii) registrační jednotka s PC a většinou i (iv) software pro vyhodnocování titračních křivek a určování konce titrace*.



Obr.: Automatický titrátor. Schéma




*) Jednou z osvědčených metod ke zpracování titračních křivek je Granova transformace, navržená pro objektivní vyhodnocování bodu ekvivalence u esovitých křivek a dnes s oblibou používaná v automatických titrátorech díky efektivnímu počítačovému zpracování. Principem *Granovy metody* je převedení titračních křivek " E vs. V_{titr} " na specifickou funkci " $V \cdot 10^{-E}$ vs. V_{titr} ", s minimem v bodě ekvivalence. Jak dokládá přímé srovnání na obr. vlevo, příslušný konec titrace lze vyhodnotit mnohem spolehlivěji než u tradiční titrační křivky.

◀ Obr.: Granova transformace k vyhodnocení titračních křivek

■ **DODATEK: Potenciometrické elektrody a články v přehledných schématech a zápisech**

● Již v průběhu prvních desetiletí, kdy se utvářelo teoretické zázemí potenciometrických titrací, se osvědčil specifický způsob popisu složení elektrod a článků. Jeho podstatou je přehledné schéma, ve kterém vystupují (i) chemické značky a vzorce zúčastněných komponent, (ii) jejich aktivita či koncentrace (která může být uvedena konkrétně, ale i zapsána obecně), (iii) styk / přechod jednotlivých fází, pro které se užívají speciální symboly, a event. i (iv) polarita článku, kdy záporný pól je umístěn konvenčně vlevo. Celý systém se natolik rozšířil, že jeho používání je již sjednoceno v rámci IUPAC. Nejlépe jej přiblíží příklady elektrod a článků v následujícím přehledu, který zahrnuje jak všechny klasické konfigurace, tak i případy, s nimiž se lze častěji setkat v potenciometrických měřeních.

Elektroda, resp. článek (specifikace)	Celkové schéma (příslušný zápis)	Poznámky a vysvětlivky (popis daného schématu)
<u>Použité zkratky a symboly:</u> ... fázové rozhraní (l)/(s), (s)/(l); ... solný můstek (U-trubice), popř. integrovaný (vestavěný); : ... kapalinový potenciál na rozhraní (l)/(l); :: ... kapalinový potenciál eliminován volbou vnitřního elektrolytu. (g) ... plynná fáze, (l) ... kapalná fáze (roztok, tj. elektrolyt), (s) ... pevná/tuhá fáze (kov, grafit).		
Stříbrná elektroda (kovová el. I. druhu)	$\text{Ag}^+ \text{Ag}^0$ popř. $\text{Ag}^+ \text{Ag}^0 $	se stykem fází (s) a (l), popř. v kombinaci se s.m. (s) ... pevná/tuhá f.
Vodíková elektroda: a) jako pH-měrná el. b) jako SHE, ref.el.	$\text{Pt}(+\text{Pt-čerň), \text{H}_2(\text{g}) \text{a}_{\text{H}^+}$ popř. $\text{Pt, H}_2 [\text{H}^+]$ $\text{Pt, H}_2 \text{a}_{\text{H}^+} = 1 $	obojí zápis je přípustný v kombinaci se s.m.
Kalomelová elektroda (nasycená ^{a)} ; SKE)	$\text{Hg}(\text{l}) \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \text{KCl} (3,5 \text{ M}) :: \text{KNO}_3 (1 \text{ M})$	s vyznačením koncentrací, eliminace ϕ_L s pomocí s.m.
Chloridostříbrná elektroda a) bez solného můstku b) se solným můstkem	$\text{Ag}(\text{s}) \text{AgCl}(\text{s}) \text{KCl} (\text{sat.}) ::$ $\text{Ag}(\text{s}) \text{AgCl}(\text{s}) \text{KCl} (\text{c}_i =) \text{KNO}_3$	také "argentchloridová" eliminace ϕ_L (vnitřním rozt.) koncentrace nespecifikovány
Bismutová elektroda (pH-měrná el.)	$\text{Bi}(\text{s}) \text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s}) [\text{H}^+]$ popř. $\text{Bi}(\text{s}) \text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s}) [\text{OH}^-]$	tzv. "metal/metal-oxidová"
Chinhydronová elektroda (pH-měrná el.)	$\text{Pt}(\text{s}) \text{Ch}(\text{s}) + \text{H}_2\text{Ch}(\text{s}) (1:1, \text{eqM.}) \text{a}_{\text{H}^+}$	Ch: chinon ^{b)} , H ₂ Ch: hydrochinon ^{c)} ; eqM: ekvimolární
Skleněná elektroda (iontově-selektivní pH-el.)	$\underbrace{\text{Ag}(\text{s}) \text{AgCl}(\text{s}) \text{KCl} + \text{HCl}}_{\text{vnitřní referenční el.}} \underbrace{\text{glass}}_{\text{měřený roztok}} \text{a}_{\text{H}^+(\text{x})}$	glass ... speciální sklo (na bázi Rb ⁺ a Cs ⁺)
Skleněná elektroda, (kombinovaná)	$\ominus \underbrace{\text{Ag}(\text{s}) \text{AgCl}(\text{s}) \text{KCl} + \text{HCl}}_{1. \text{ vnitřní referenční el.}} \underbrace{\text{glass}}_{\text{měřený roztok}} \text{a}_{\text{H}^+(\text{x})} \underbrace{\text{KCl} (\text{sat.}) \text{AgCl}(\text{s}) \text{Ag}(\text{s})}_{2. \text{ vnitřní referenční el.}} \oplus$	jde již o konfiguraci článku (ze dvou el.)
Článek pro měření pH s běžnou skl.el. a Ag/AgCl s vestavěným solným můstkem	$\ominus \underbrace{\text{Ag} \text{AgCl} \text{KCl} + \text{HCl}}_{\text{vnitřní referenční el.}} \underbrace{\text{glass}}_{\text{měřený roztok}} \underbrace{\text{a}_{\text{H}^+(\text{x})}}_{\text{můstek}} \underbrace{\text{KNO}_3 \text{KCl} (\text{c}_s) \text{AgCl} \text{Ag}}_{\text{vnější referenční el.}} \oplus$	pro jednoduchost bez specifikování fází a koncentrací (C _s ... známá konc.)
Článek pro měření s F ⁻ -ISE	$\ominus \underbrace{\text{Ag} \text{AgCl} \text{HCl} + \text{KF}}_{\text{vnitřní referenční el.}} \underbrace{\text{LaF}_3 (+\text{EuF}_2)}_{\text{ložení membrány}} \text{pF}_{(\text{x})} \underbrace{\text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{sat.}) \text{Hg}_2\text{SO}_4 \text{Hg}}_{\text{vnější MSE}} \oplus$	s merkuro-sulfátovou referenční elektrodou
Biosenzor na močovinu (tj. plynová sonda na NH ₃ s biokatalytickou vrstvou ^{d)})	$\underbrace{\text{Ag}(\text{s}) \text{AgCl}(\text{s}) \text{KCl} + \text{HCl}}_{\text{skleněná elektroda}} \text{glass} \text{NH}_4\text{Cl} (0,01 \text{ M}) \text{AgCl}(\text{s}) \text{Ag}(\text{s})$ 	bez označení polaritý článku, konfigurace bez přechodu (s.m.) fólie propustná plynu (vnější membrána č.1) biokatalytická vrstva (vnější membrána č.2)

Další zkratky a symboly: a) pro KCl to odpovídá cca 4 mol.l⁻¹ (při 25°C); b) 1,4-benzochinon, C₆H₄O₂; c) 1,4-dihydroxybenzen, C₆H₆O₂; d) příslušný materiál s enzymem umístěn v pórovité tkanině (např. punčocha); Ag/AgCl ... běžně používaný symbol pro chloridostříbrnou elektrodu, el. ... elektroda, f. ... fáze, F⁻-ISE ... fluoridová elda, hm. ... hmotnostní, ref. ... referenční (srovnávací), SHE ... standardní vodíková elektroda, sat. ... nasycený, skl. ... skleněná, s.m. ... solný můstek; ϕ_L ... kapalinový potenciál.

ELEKTROANALYTICKÁ MĚŘENÍ ZA PRŮCHODU PROUDU

ZÁKLADNÍ POJMY A PRINCIPY

■ **MĚŘENÍ ZA PRŮCHODU PROUDU** ... Článek ze dvou elektrod (sledování proudu pouze na jedné elektrodě není z principu možné), vykazuje potenciál: $E_{\text{čl}} = E_+ - E_-$ (1a) Pokud k tomuto článku zapojíme do obvodu zdroj vnějšího napětí, U_{VN} (viz obr. vpravo) mohou z pohledu průchodu proudu nastat tři různé případy:

$$(i) U_{\text{VN}} > E_{\text{čl}} \quad (ii) U_{\text{VN}} = E_{\text{čl}} \quad (iii) U_{\text{VN}} < E_{\text{čl}} \quad (1b)$$

(i) **Vnější elektrolýza** ... První způsob porušení rovnováhy, kdy se článek — nebo alespoň jedna z elektrod — bude snažit zvýšit svůj potenciál, aby znovu nastal rovnovážný stav. Není-li hodnota U_{VN} příliš vysoká, lze toho docílit, jinak bude kompenzace pouze částečná. V důsledku vyrovnávání vnějšího napětí systémem protéká měřitelný proud, a to směrem ke kladnější elektrodě; jinými slovy **kladná anoda** (na obr. č.1), elektrony přijímá z roztoku, odnímá je látkám v její blízkosti a tím je oxiduje, zatímco **záporná katoda** (č.2) je zdrojem elektronů, vysílá je do roztoku a látky ve svém okolí redukuje.



Obr.: Elektrolyzátor na výrobu plynného chloru

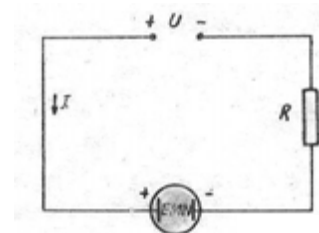
Pozn.: Vnější elektrolýza má i široké uplatnění v průmyslových elektrolýzách (viz ilustrační obr. vlevo, kde lze provést elektrochemický rozklad tavenin, který slouží při výrobě elementárních alkalických kovů a halogenů přímo ze solí, např.:



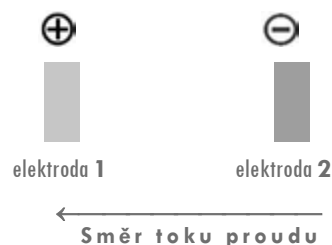
Oba hlavní produkty jsou látky, jež lze chemickou cestou získat jen velmi obtížně. Jako elektrody často slouží páry grafitových tyčí, jež za extrémních podmínek uhořívají a je nutné je pravidelně obnovovat.

(ii) **Rovnováha** ... V principu realizovaná *Poggendorfova kompenzační metoda*, využívaná pro konstrukce přístrojů první generace u měření rovnovážného potenciálu v klasické potenciometrii.

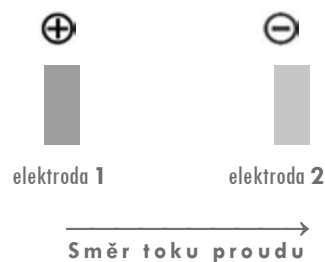
(iii) **Vnitřní elektrolýza** ... Druhý způsob porušení rovnováhy, kdy článek snižuje svůj potenciál, aby se vrátil do rovnováhy. Článeková reakce bude v tomto případě probíhat opačným směrem než u varianty (i) a obrácený směr bude i průtok proudu příslušným elektrickým obvodem. Vnitřní elektrolýza, neboli spojení nakrátko, kdy se také obráte role obou elektrod, na kladnější bude probíhat redukce, na zápornější oxidace, je v praxi známa jako **koroze** a **pasivace kovů**, ale zejména jako chemické zdroje elektrické energie, tj. elektrochemické články, baterie; viz obr., schéma vpravo. V elektroanalytické praxi je využití vnitřní elektrolýzy sporadické.



Obr.: Elektrické zapojení článku ze dvou elektrod

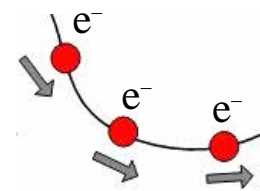


Obr.: Vnější elektrolýza a polarita obou elektrod jako článku



Obr.: Vnitřní elektrolýza a polarita obou elektrod jako článku

■ **Tok elektronů** během oxidačně-redukční reakce (viz obr. vpravo a dole) se nazývá **elektrolytický proud, I_{EL}** , nověji spíše **faradický proud, I_F** , přičemž pro účely elektroanalýzy má **zásadní význam**, neboť jako typický **analytický signál** je **přímo úměrný** — a to podle příslušných rovnic (viz dále) — množství komponent zúčastněných v reakci, což vyjadřuje jejich **koncentrace**, resp. **obsah**.

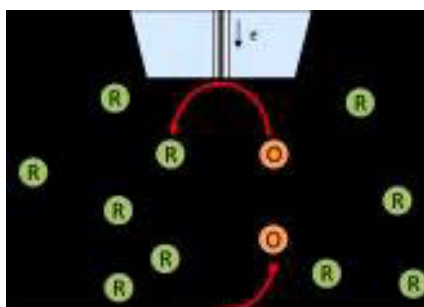


Obr.: Faradický proud jako tok elektronů

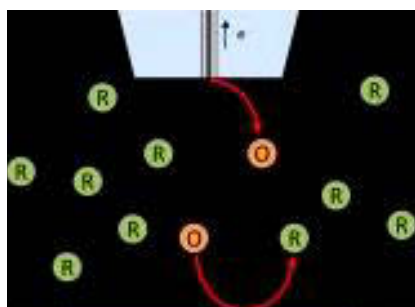
• V matematických vztazích, popisující jakékoli **elektrolytické děje**, lze faradický proud snadno rozeznat podle součinu " **$z_i \cdot F$** " (resp. " **$n_i \cdot F$** " při alternativním značení), kde: **z_i (n_i)** ... počet přenášených elektronů, **F** ... Faradayova konstanta (ve starší literatuře Faradayův náboj), 96 485 C.mol⁻¹. V takových případech platí, že daný proud je s koncentrací v lineárním vztahu:

$$I_F = z_i F \cdot \text{Konst} \cdot c_i \quad \dots \text{Analytická definice faradického proudu} \quad (2a)$$

Pozn.: Součin " **$z_i \cdot F$** " by se neměl zaměňovat za obdobný kvocient " **$z_i \cdot F \cdot \phi$** ", což je **elektrická práce**, definující přenesení faradického náboje z místa na místo a kterou zahrnuje **termodynamická definice elektrodového potenciálu**. V tomto pojetí a v případě, že v systému existuje rovnováha, nevyjadřuje průtok proudu, ale naopak – bezproudový stav.



Elektroda vysílá elektrony do roztoku a redukuje částice "O" na produkt "R". V tomto případě vystupuje jako **katoda**.



Elektroda přijímá elektrony z roztoku a oxiduje částice "R" na produkt "O". Její role je opačná: funguje jako **anoda**.

Obr.: Faradický proud na pracovní elektrodě a jeho podoba při dějích, které jsou přímo spojeny s výměnou elektronů.

Legenda: e ... elektrony,
R ... redukováná forma,
O ... oxidovaná forma.

■ **Faradický proud** je spíše **obecný termín** a používá se hlavně tehdy, je-li nutno akcentovat **závislost na koncentraci**. Jinak se v elektrochemii a elektroanalýze při měřeních za průchodu proudu používají pojmenování jiná – (i) **podle typu transportu**, (ii) **průběhu reakce** nebo (iii) **význačných vlastností**, jak to dokládají i názvy ve výčtu jednotlivých proudů v odst. dole.

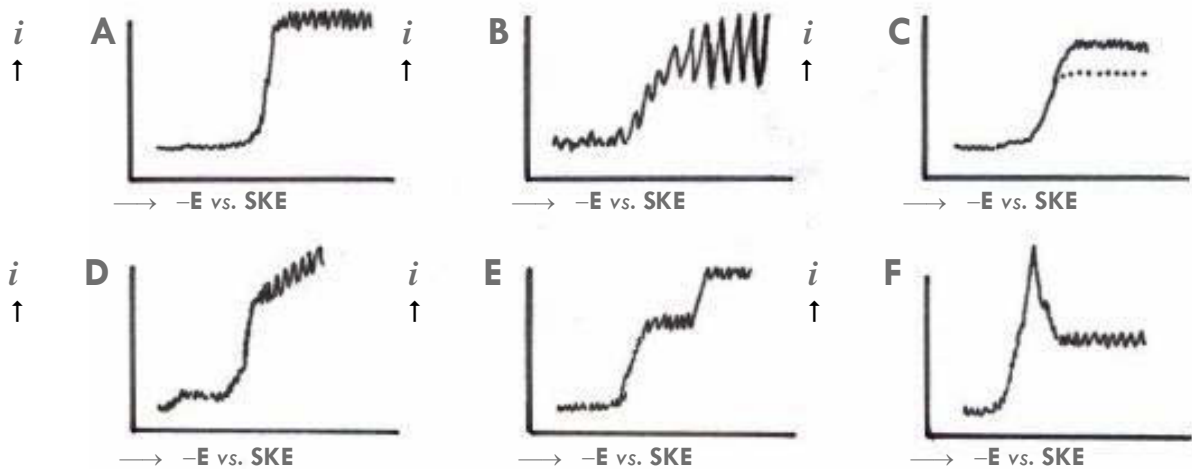
• V elektrochemických měřeních však existují i **další druhy proudů**, které faradickou povahu nemají a **nejsou v lineárním vztahu s koncentrací**; některé z nich dokonce **nezávisí na koncentraci** vůbec. V takových případech je nutno výslednou odezvu při měřeních za průchodu proudu vyjádřit vztahem:

$$I_{\Sigma} = I_F + I_A + I_B + \dots + I_Z \quad \dots \text{Bilance pro celkovou proudovou odezvu} \quad (2b)$$

kdy by mělo platit, že **$I_F \gg I_A, I_B, \dots, I_Z$** a v ideálním případě **$I_{\Sigma} \equiv I_F$** neboli **$I_A, I_B, \dots, I_Z = 0$** .

• Mezi **faradické proudy** patří zejména: **difúzní proud, I_D** ; **konvektivní proud, I_K** ; **kinetický (chemický) proud, I_{ch}** ; **reziduální proud** (nečistot), **I_r** ; mezi **nefaradické signály** potom lze počítat: **kapacitní proud, I_C** ; **migrační proud, I_M** ; **adsorpční proud, I_{ads}** ; **(elektro)katalytický proud, I_{kat}** (sem patří i tzv. **maxima**) a **zbytkový proud** (pozadí) jako **šum v obvodu, I_{zb}** .

Pozn.: S většinou z uvedených proudů se lze setkat v reálných měřeních. Jejich průběh v klasické polarografii, jež nabízí relativně jednoduché a dobře vykreslené křivky, je ilustrován na ukázkách záznamů na následujícím obr.



Obr.: Průběhy faradických a nefaradických proudů s jejich možným rozlišením v polarografických měřeních na elektrodě ze rtuťové kapky v režimu "I-E" křivek.

Legenda: **A)** dobře vyvinutá polarografická vlna s horní vodorovnou částí, indukující difúzní proud (s charakteristickými oscilacemi po odkapávání rtuť); **B)** polarografická vlna redukce látky na velmi nízké koncentrační úrovni, kde se již negativně projevuje kapacitní proud; **C)** nežádoucí příspěvek migračního proudu (plná čára) v horní části původní vlny (tečkovaně), **D)** polarografická křivka deformovaná proudy pozadí; **E)** kinetický proud v důsledku následné chemické reakce (zde jako druhá vlna); **F)** typický ostré maximum katalytického proudu v horní části polarografické vlny.

■ Ačkoli **měření za průchodu proudu** byla již definována jako v podstatě **nerovnovážná**, za jistých podmínek může být rovnováhy dosaženo. To lze ukázat na modelu, kde se opět uvažuje **obecný redoxní systém**, jehož základem je **oxidace: Red – z e⁻ → Ox** a konkrétním projevem (definitoricky kladný) **anodický proud** a současně probíhající opačný děj, **redukce: Ox + z e⁻ → Red**, jejíž výsledkem je (záporný) **katodický proud**.

■ Zvláštní situací pak je tzv. **dynamická rovnováha**, kdy v systému **panuje ustálený stav**, ale přesto jím oba **proudy protékají** *) — a mohou být i značně veliké —, ale protože jsou **stejně** a opačného znaménka, kompenzují se a výsledkem je **I_Σ = 0**. Pro tento stav byl zaveden **celkový výměnný proud, I_Σ**, jenž tvoří **dílčí výměnné proudy, I_a a I_k**, kdy platí:

$$\boxed{I_{\Sigma} = I_a + I_k} \quad \text{kdy: (i) } I_{\Sigma} = 0 \text{ pro } I_a = I_k; \quad \text{(ii) } I_{\Sigma} < 0 \text{ pro } I_a < I_k; \quad \text{(iii) } I_{\Sigma} > 0 \text{ pro } I_a > I_k \quad (3)$$

*) Pouze v jediném případě lze dosáhnout stavu, kdy nastane **rovnováha i z termodynamického hlediska** a systémem by žádné **proudy neprotékaly**. Bylo by to tehdy, pokud by všechny sledované elektrodové děje probíhaly nekonečně rychle (s $k^0 \rightarrow \infty$) a na elektrodách by se tak okamžitě ustavil **rovnovážný potenciál, E**.

■ Konkrétní podobu výrazů pro **I_a, I_k**, a **I_Σ** dovolí získat **teoretické modely s příslušnými odvozeními**, jejichž základem je (i) **kinetický přístup** a (ii) **termodynamický přístup**.

(i) **Kinetický (dynamický) přístup** k odvození vztahu "**proud vs. potenciál**" ... Rychlost oxidace a redukce je závislá na počtu účinných srážek reagujících částic Ox a Red v těsné blízkosti elektrody, resp. přímo na jejím povrchu. Reagují však jen ty částice, jež jsou schopny překonat **energetickou bariéru dané reakce** (viz schéma na obr. na další straně). Pro obě rychlosti definuje **Maxwell-Boltzmannův zákon** tyto vztahy:

$$i_{\text{red}} = \chi_{\text{red}} \cdot A \cdot [\text{Me}^{n+}] \cdot e^{(-w_{\text{red}} / RT)} \quad \text{kde: Me ... neušlechtilý kov v podobě iontu nebo elementárním stavu; } \chi_i \dots \text{konstanta úměrnosti, } A \dots \text{plocha použité elektrody;} \quad (4a)$$

$$i_{\text{ox}} = \chi_{\text{ox}} \cdot A \cdot [\text{Me}^0] \cdot e^{(-w_{\text{ox}} / RT)} \quad w_i \dots \text{hodnota energie vztažená na jeden mol.} \quad (4b)$$

Dle schématu na obr. lze pro energetické bilance psát následující vztahy (4c,d):

$$w_{red} = w - w_1 = w_0 + \alpha \cdot nF \cdot \Delta\phi - w_1$$

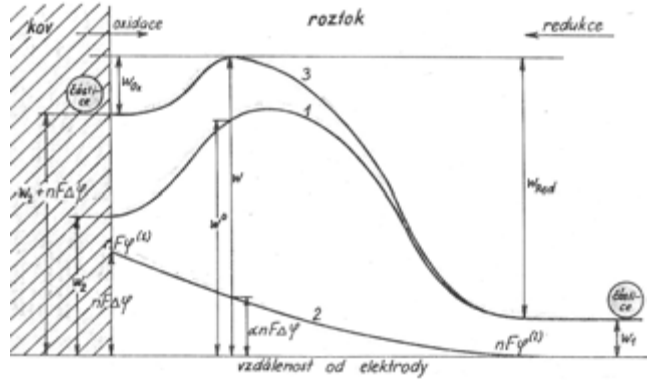
tztn.: $w_{red} = w'_{red} + (\alpha) \cdot nF \cdot \Delta\phi$ (4c)

$$w_{ox} = w - (w_2 + \alpha \cdot nF)$$

$$= w_0 + \alpha \cdot nF \cdot \Delta\phi - w_2 - nF \cdot \Delta\phi$$

tztn.: $w_{ox} = w'_{ox} - (1-\alpha) \cdot nF \cdot \Delta\phi$ (4d)

Při použití rozdílu "(E-E⁰)" místo Galvaniho potenciálu "Δφ", tj. zavedení elektrodového potenciálu zmenšeného o standardní hodnotu, nové konstanty úměrnosti, "k⁰" (vyjadřující rychlosti obou elektrodových dějů, v s⁻¹), a náhradou "z" pro počet vyměňovaných elektronů alternativním symbolem "n" kvůli kompatibilitě s obrázkem), lze pro oba proudy psát:



Obr.: Model energetických bariér pro oxidaci a redukci na elektrodě při odvození vztahu "proud-potenciál"

Legenda: 1) energetická bariéra, tj. průběh neelektrické práce pro částici a její přechod do kovové fáze, 2) průběh elektrické práce u přechodu "roztok → kov", 3) superpozice (součet) obou typů prací. (Význam jednotlivých veličin a symbolů je pak uveden přímo v textu)

$$I_a = n \cdot F \cdot r_{ox} = + n \cdot F \cdot A \cdot k_{ox}^0 \cdot [Me] \cdot e^{(1-\alpha)} \frac{n \cdot F}{RT} (E-E^0) \quad \dots \text{výraz pro anodický proud} \quad (4e)$$

$$I_k = n \cdot F \cdot r_{red} = - n \cdot F \cdot A \cdot k_{red}^0 \cdot [Me^{n+}] \cdot e^{-(\alpha)} \frac{n \cdot F}{RT} (E-E^0) \quad \dots \text{výraz pro katodický proud} \quad (4f)$$

- Po zavedení společné rychlostní konstanty k⁰, nového výrazu pro koncentrace, c*(ox) resp. c*(red) konstantní v čase, a kombinací s definicí (3) pro celkový výměnný proud lze obě rovnice sloučit v jedinou, která platí pro stacionární systémy (nezávislé na čase; viz dále) a je známa pod názvem Butler-Volmerova rovnice:

$$I_{\Sigma} = I_a + I_k = n \cdot F \cdot A \cdot k^0 \left\{ c^*(red) \cdot e^{(1-\alpha)} \frac{nF}{RT} (E-E^0) - c^*(ox) \cdot e^{-(\alpha)} \frac{nF}{RT} (E-E^0) \right\} \quad (4g)$$

neboli: $i_{\Sigma} = i_a + i_k = n \cdot F \cdot A \cdot k^0 \cdot \{ c^*(red) \cdot P_{1-\alpha} - c^*(ox) \cdot P_{\alpha} \}$ Zkrácený tvar Butler-Volmerova rovnice (4h)

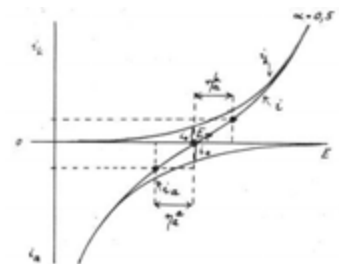
kde: "P_{1-α}" a "P_α" jsou tzv. exponenciály potenciálu, jež se s oblibou používají pro zjednodušování vztahů platných pro popisování proudů v nerovnovážných měřeních. To platí hlavně pro tzv. nestacionární systémy, u nichž podmínky pro koncentrace látek, účastných v elektrodových dějích, řídí časová závislost (viz dále).

- V anglosaské literatuře se rovnice (4g) objevuje i v jiné podobě, bez vyjádření koncentrací:

také: $i = i_0 \cdot \{ e^{(1-\alpha) \cdot nF \cdot \eta / RT} - e^{-(\alpha) \cdot nF \cdot \eta / RT} \}$ kde: η = E - E_r Zjednodušená Butler-Volmerova rovnice (4i)

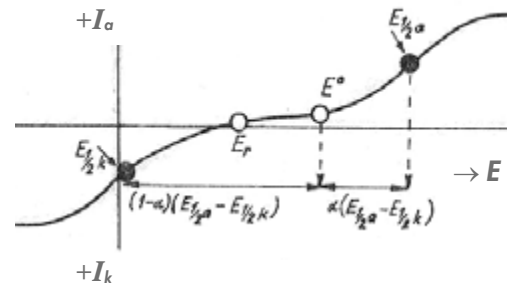
kde: i ... proudová hustota vztažená na plochu elektrody, I/A (v A.m²), i₀ ... hustota (celkového) výměnného proudu za dynamické rovnováhy, η ... (aktivační) přepětí, E ... aktuální potenciál, E_r ... rovnovážný potenciál.

Pozn.: V rovnicích (4e-g,i) a implicitně i pro (4h) se nově objevuje parametr "α", v podobě výrazů "(α)" a "(1-α)". Jedná se o tzv. koeficient přenosu náboje, (s jednotkou V.eV⁻¹), který u většiny oxidačně-redukčních reakcí nabývá hodnot 0,2-0,8 a určuje, v jakém stadiu a jakým směrem úhrnná reakce právě probíhá a který z proudů i_k a i_a převažuje, přičemž pro α = 0,5 je výsledný proud nulový. Tehdy je systém v dynamické rovnováze, proud lze pojmenovat rovnovážný a označit jej jako I_r, spolu s příslušným potenciálem E_r. To znázorňuje i graf vpravo se společným průběhem obou dílčích i-E křivek pro i_a a i_k, ale i výsledné závislosti, i_r (plochá esovitá křivka uprostřed).



Obr.: I-E křivka za rovnováhy

• Platí-li $I_{\Sigma} \neq 0$, nastávají při probíhající elektrolýze v bezprostředním okolí elektrody koncentrační přírůstky a úbytky obou forem **Red** a **Ox**, přičemž jejich aktuální koncentrace jsou proto jiné než v hloubi roztoku, tj. opět platí nerovnost $c^*(i) \neq c(i)$. Je-li $I_{\Sigma} > 0$, převažuje oxidace "**Red** - $n e^- \rightarrow$ **Ox**", ubývá forma Red a přibývá Ox, zatímco pro $I_{\Sigma} < 0$ je tomu přesně naopak: v převaze je redukce "**Ox** + $n e^- \rightarrow$ **Red**" a snižuje se koncentrace formy Ox a zvyšuje u formy Red. V těchto případech má výsledná I-E křivka složitější průběh (viz **obr.** vpravo).



Obr.: Obecná I-E křivka a její kvalitativní popis

■ V každém případě, ať je výsledný proud I_{Σ} kompenzován či ne, je možné shrnout, že systemem v nerovnovážném stavu protéká proud, jako projev výměny elektronů u redoxních reakcí obou dílčích forem Ox a Red. Proto jsou jejich koncentrace na elektrodě, resp. v jejím nejbližším okolí, specifické a označují se konvenčním symbolem "o", aby se vyjádřil rozdíl mezi nimi a koncentracemi dále od elektrody, v hloubi roztoku. Potom tedy platí: $[Ox]_o \neq [Ox]$ a zároveň $[Red]_o \neq [Red]$, přičemž koncentrace obou forem v roztoku se nijak zvlášť neoznačují. Této symbolice odpovídá i upravená Butler-Volmerova rovnice,

$$I = nFAk^0 \left\{ [Red]_o e^{(1-\alpha)\frac{nF}{RT}(E-E^0)} - [Ox]_o e^{-\alpha\frac{nF}{RT}(E-E^0)} \right\} \quad (4j)$$

kteřá již zahrnuje obě koncentrace v nejbližší blízkosti elektrody. Pokud jsou tyto koncentrace nezávislé na vzdálenosti od elektrody konstantní v čase, je v tomto tvaru rovnice (4j) platná pro systémy, u nichž se neuvažuje závislost koncentrací na čase. Jinak jde o obecné vyjádření a platí i pro ireverzibilní průběh elektrodoových reakcí, jež jsou více či méně zpomaleny. To je patrné i na přítomnosti parametru " k^0 ", což je rychlostní konstanta (v s^{-1}), ačkoli uvažovaná v zjednodušeném tvaru, v němž je stejná pro oba dílčí redoxní děje a platí: $k^0(\text{Red}) \equiv k^0(\text{Ox}) = k^0$.

Pozn.: Zajímavá je eventualita, kdy rychlostní konstanta nabývá mimořádně vysokých hodnot, protože elektrodová reakce probíhá velmi rychle, v krajním případě nekonečně rychle (pro $k^0 \rightarrow \infty$), a zcela reverzibilně. Potom je u rovnice (4j) na pravé straně výraz s rozdílem dvou velikých čísel, kde se první liší od druhého jen nepatrně, např.: $(10^9+1)-10^9$, takže podíl obou proudů " I_a / I_k " je jednotkový, $\alpha = 0,5$; a zjednodušená Butler-Volmerova rovnice přejde na tvar (4k), což je klasická Nernstova rovnice (4l), jen zapsaná ve velmi nezvyklé podobě.

$$\left(\frac{[Red]_o e^{(1-\alpha)\frac{nF}{RT}(E-E^0)}}{[Ox]_o e^{-\alpha\frac{nF}{RT}(E-E^0)}} = 1 \right) \quad \begin{array}{l} \text{Vztah po} \\ \text{explicitním} \\ \text{vyjádření} \\ I_a/I_k = 1 \end{array} \quad E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]_o}{[Red]_o} \quad \begin{array}{l} \text{Vztah po} \\ \text{explicitním} \\ \text{vyjádření} \\ \text{potenciálu} \end{array} \quad (4k,l)$$

■ Druhý přístup k odvození rovnic (4g-j) umožňuje i klasická kinetická rovnice v diferenciálním tvaru, kterou lze s použitím zavedené symboliky i způsobu zápisu formulovat takto:

$$\frac{-dn(\text{Red})}{dt} = \frac{dn(\text{Ox})}{dt} = k^0_{\text{red}} \cdot c_o(\text{Red}) - k^0_{\text{ox}} \cdot c_o(\text{Ox}) \quad \begin{array}{l} \text{kde: } n(i) \dots \text{ látková množství (mol),} \\ c_o(i) \dots \text{ koncentrace obou forem (i),} \\ \text{a to v těsné blízkosti elektrody.} \end{array} \quad (4m)$$

• Její řešení, tj. kombinace s Maxwell-Boltzmanovým zákonem pro energetickou závislost obou dílčích rychlostních konstant, $k^0(i)$, zavedení faradického součinu " $n \cdot F$ " a provedená integrace rovněž vedou k již uvedené Butler-Volmerově rovnici.

(b) **Termodynamický přístup** k odvození vztahů "potenciál vs. koncentrace", resp. "potenciál vs. proud". Vychází se z existence veličin, které dosud nebyly představeny, a to (i) **chemický potenciál**, $\mu_{(i)}$, stavová veličina, fyzikálně **druh práce**, která charakterizuje energetické posuny termodynamického systému, kdy příčinou je **změna počtu částic** jednotlivých složek v důsledku chemické reakce, a (ii) **elektrochemický potenciál**, $\mu_{(i)}$, obdobná veličina, kde **vedle chemické práce** je zahrnuta i **elektrická práce**. Pro systém "neušlechtilý kov a jeho vlastní ionty (vysílané do roztoku), tzn. $\text{Me}^0(\text{s})$ a $\text{Me}^{n+}(\text{l})$ ", platí potom tato rovnost:

$$\tilde{\mu}_{\text{Me}^{n+}(\text{kov})} = \tilde{\mu}_{\text{Me}^{n+}(\text{roztok})} \quad \text{neboli:} \quad \mu_{\text{Me}^{n+}(\text{s})}^0 + RT \ln a_{\text{Me}^{n+}(\text{s})} + 2F \cdot \varphi(\text{s}) = \mu_{\text{Me}^{n+}(\text{l})}^0 + RT \ln a_{\text{Me}^{n+}(\text{l})} + 2F \cdot \varphi(\text{l}) \quad (5a,b)$$

kde: jednotlivé veličiny a symboly mají obvyklý význam.

• Za předpokladu, že (výše zvolený) neušlechtilý kov je označen jako elektroda č.1 a spojen do článku s dalším kovem s podobnými vlastnostmi, představující elektrodu 2, lze bilanci existujících potenciálů v systému znázornit schématem na obr. vpravo. V něm je je **měřitelný pouze rozdíl Galvaniho potenciálů** obou elektrod, tj. diference vnitřních potenciálů obou kovových fází, $\varphi_1^{(s)} - \varphi_2^{(s)}$, což v graficky znázorněném průběhu odpovídá $\Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2$. Je-li elektroda 2 zvolena jako referentní a její potenciál konvenčně položen nule, $\Delta\varphi_2 = 0$, pak je měřitelným potenciálem přímo $\Delta\varphi_1$, jenž lze formálně přejmenovat na **elektrodový potenciál**, $E_{(\text{el})}$. Pro ten opět platí **Nernstova rovnice**, platná pro rovnovážné děje:

$$E_{(\text{el})} = E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_{\text{Me}^{n+}}}{a_{\text{Me}^0}} \quad \text{kde:} \quad a_{\text{Me}^0}=1 \quad (5c)$$

• Zjednodušený model neuvažuje vliv aktivit a zavádí rovnovážné koncentrace $[\text{Ox}]$ a $[\text{Red}]$, sloučení vztahu (5c) s definicí pro **limitní faradické proudy**, $I_{\text{aL}} = z_i F \cdot A \cdot \kappa_{\text{Red}} \cdot [\text{Red}]$ a $I_{\text{kL}} = -z_i F \cdot A \cdot \kappa_{\text{Ox}} \cdot [\text{Ox}]$, které jsou konstantní, na čase nezávislé. A platí-li také předpoklad $\kappa_{\text{Red}} = \kappa_{\text{Ox}}$ a zároveň podmínka, že se neuplatňuje kinetika, obě dílčí elektrodové reakce probíhají velmi rychle (s $k^0_{(i)} \rightarrow \infty$) a jsou tudíž **reverzibilní**, lze potom psát:

$$I = \frac{I_{\text{aL}} \cdot e^{\frac{nF}{RT}(E-E^0)} + I_{\text{kL}}}{e^{\frac{nF}{RT}(E-E^0)} + 1}$$

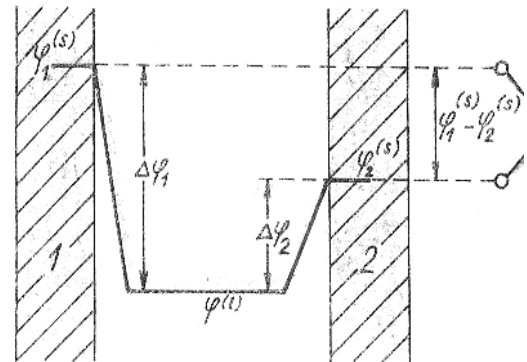
Vztah po explicitním vyjádření proudu

(5d)

$$E - E^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{I - I_{\text{kL}}}{I_{\text{aL}} - I}$$

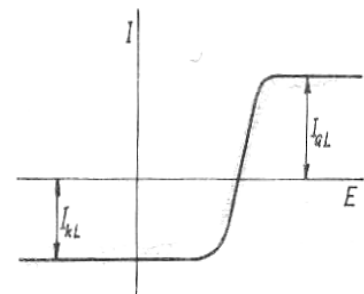
Vztahy po explicitním vyjádření potenciálů

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I - I_{\text{kL}}}{I_{\text{aL}} - I} \quad (5e,f)$$



Obr.: Systém dvou elektrod a klasifikace příslušných (Galvaniho) potenciálů

Legenda: 1 ... měrná (pracovní) el., 2 ... referentní elektroda.; (s) ... tuhá / pevná fáze, (l) ... kapalná fáze; $\varphi(\text{s})$, resp. $\varphi(\text{l})$... dílčí Galvaniho potenciály obou fází; $\Delta\varphi_i$... rozdíl(y) Galvaniho potenciálů.



Obr.: "I-E" křivka nebo také anodicko-katodická vlna

Pozn.: Vztah (5f) je po formální stránce shodný s Nernstovou rovnicí pro rovnovážný stav, kde jsou koncentrace nahrazeny proudy (obě veličiny jsou v přímém vztahu) a parametr E^0 je blízký standardnímu redoxnímu potenciálu E^0 , ale liší se kvocientem $nF/RT \cdot \ln(k^0/\kappa)$. Výrazem (5f) je také definována **anodicko-katodická vlna** pro reverzibilní děje v klasické polarografii, přičemž toto vyjádření je rovněž známo jako **Heyrovského-Ilkovičova rovnice**). Vztah (5e) pak definuje novou veličinu, a to **přepětí**, $\eta = E - E^0$, které u (zde uvažovaného) reverzibilního děje a výsledné symetrické I-E křivky je nulové. Přepětí je však dalším z parametrů, charakterizující časový průběh reakcí na elektrodě a spolu s tím i typ a kvalitu elektrod(y).

■ Jak již bylo uvedeno, **koncentrační poměry v nejbližším okolí elektrody a v hloubi roztoku** v průběhu elektrolytického děje, a tedy i při průtoku proudu, upravuje **přísun** jednotlivých částic směrem k elektrodě a jejich **odvod** směrem od ní – zpět do roztoku. Pro tyto pochody se vžil pojem **transportní podmínky**. Pro proud vyvolaný výměnou elektronů při reakci částic **Red** a **Ox**, lze psát:

$$I_a = z_i F \cdot A \cdot \chi_{\text{Red}} \cdot ([\text{Red}] - [\text{Red}]_0) \quad \dots \text{ pro oxidaci, kdy je příslušný anodický proud definitoricky kladný, a proto platí } [\text{Red}] > [\text{Red}]_0$$

$$I_k = z_i F \cdot A \cdot \chi_{\text{Ox}} \cdot ([\text{Ox}]_0 - [\text{Ox}]) \quad \dots \text{ vztah pro redukci, kdy je katodický proud uznaně menší než nula, tj. záporný, a } [\text{Ox}] < [\text{Ox}]_0 \quad (6a,b)$$

kde: **A** ... plocha elektrody; χ_i ... konstanta úměrnosti, zahrnují **vliv transportního prostředí** (difuzivita u difúze za klidu, popř. viskozita u konvektivní difúze v mírně proudícím médiu).

● Uvedené **transportní podmínky**, ve vztazích (6a,b) platné pro koncentrace **neměnné v čase**, lze dosadit do **Butler-Volmerovy rovnice (4j)** a sjednocením koeficientů " κ ": $\chi_{\text{Red}} \equiv \chi_{\text{Ox}}$ pak eliminovat neznámé koncentrace u povrchu elektrody, $[\text{Red}]_0$ resp. $[\text{Ox}]_0$, takže lze psát:

$$I = nFAk^0 \frac{[\text{Red}] \cdot e^{(1-\alpha)\frac{nF}{RT}(E-E^0)} - [\text{Ox}] \cdot e^{-\alpha\frac{nF}{RT}(E-E^0)}}{1 + k^0 \chi^{-1} \left(e^{(1-\alpha)\frac{nF}{RT}(E-E^0)} + e^{-\alpha\frac{nF}{RT}(E-E^0)} \right)}$$

Rovnice "I-E" křivky (6c)

● Podobný je vztah, do něhož jsou místo koncentrací dosazeny **limitní proudy**, $I_{aL} = z_i F \cdot A \cdot \kappa_i \cdot [\text{Red}]$ resp. $I_{kL} = -z_i F \cdot A \cdot \kappa_i \cdot [\text{Ox}]$:

$$I = \frac{k^0}{\chi} \cdot \frac{I_{aL} \cdot e^{(1-\alpha)\frac{nF}{RT}(E-E^0)} + I_{kL} \cdot e^{-\alpha\frac{nF}{RT}(E-E^0)}}{1 + \frac{k^0}{\chi} \left(e^{(1-\alpha)\frac{nF}{RT}(E-E^0)} + e^{-\alpha\frac{nF}{RT}(E-E^0)} \right)}$$

Modifikovaná rovnice "I-E" křivky (6d)

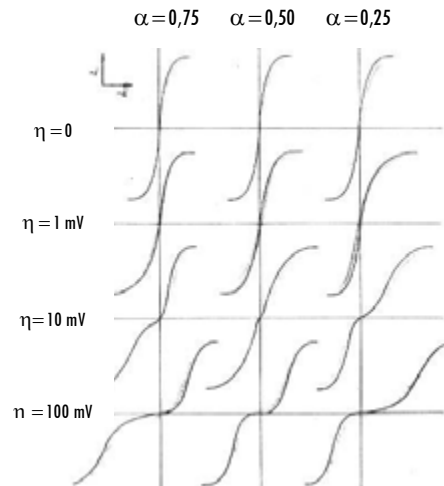
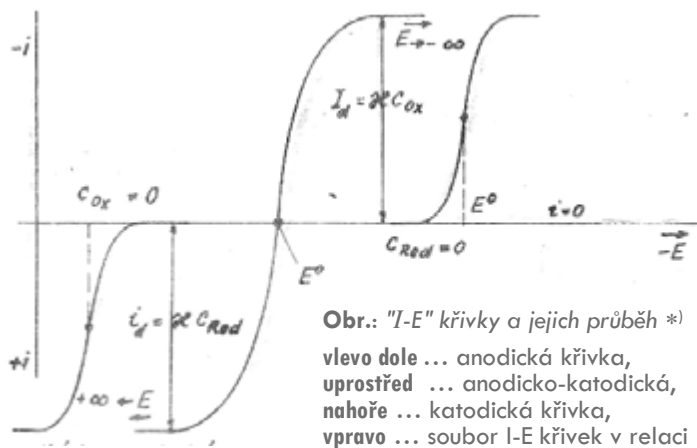
a jenž za rovnovážného stavu při vysoké rychlosti elektrodové reakce ($s \ k^0 \rightarrow \infty$) přechází na výrazně zjednodušený tvar, což je opět **Nernstova rovnice** v modifikované podobě s oběma limitními proudy a vyjádřená (i) pro **rovnovážný proud** (vztah 6d), nebo explicitně (ii) pro **potenciál** (6e).

● Možnou podobu rovnice (6c) ještě doplňuje **třetí varianta**, pokud se zavede nový symbol pro **výměnný proud**, I_0 , a vzhledem k rovnosti obou dílčích výměnných proudů odstraní forma zlomku:

$$I_0 = nFAk^0 e^{-\alpha(E_r - E^0)\frac{nF}{RT}} [\text{Ox}] = nFAk^0 e^{(1-\alpha)(E_r - E^0)\frac{nF}{RT}} [\text{Red}]$$

Definice pro I_0 (6e)

■ Výsledné vztahy (6c-e) popisují **závislost proudu na potenciálu** elektrody a protože se jedná o měření proudu (v ampérech) proti potenciálu (ve voltech), nazývají se příslušné grafy "voltamperometrické", zkráceně "voltametrické", anebo jenom **"I-E" křivky**. Jak dokládají záznamy na další dvojici obrázků, jejich **grafické zpodobnění** je obecně **esovitá křivka**, která je plně symetrická pouze v případě (dynamické) rovnováhy, tj. při $I_{aL} = I_{kL}$ a $k^0 \rightarrow \infty$, zatímco za nerovnovážného stavu se postupně rozdvouje, jak se liší hodnoty obou dílčích proudů a s nimi i koeficienty přenosu náboje, α (viz soubor záznamů v **obr.** na další str.). Oba soubory grafů rovněž dokumentují, že v krajních polohách, které vyjadřují příslušné **limitní proudy**, I_{aL} a I_{kL} , jsou křivky jsou zakončeny horizontálami, pro které platí $E \rightarrow -\infty$, resp. $E \rightarrow +\infty$.

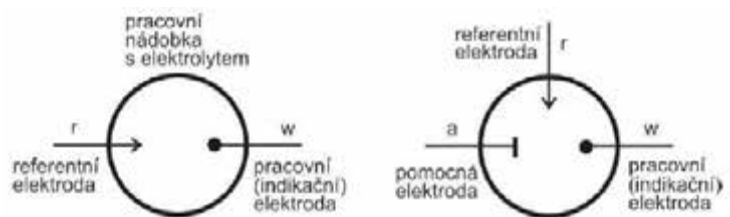


*) Nanášení I_i a E v souřadném systému je opačné a proti současným konvencím. Má to své historické příčiny ve dlouholetých zvyklostech v klasické polarografii.

■ **Polarizace na elektrodách** ... Již v úvodu kapitoly byl zmíněn termín, který má klíčovou roli při měření za průchodu proudu. Je to **polarizace (elektrod)**, což je jev, který nastává u článku ze dvou elektrod, jimiž protéká proud, a to v důsledku chemických změn v roztoku. Zároveň se začnou měnit i potenciály těchto elektrod, přičemž jejich aktuální hodnoty budou odlišné od rovnovážných. Jinými slovy – **změny v napětí článku** vyvolané **průchodem proudu** vedou ke stavu, který se nazývá **polarizace**.

Pozn.: Polarizační jevy umožňují sledovat měření "proud - potenciál", tj. již diskutované "I-E" křivky, které se proto někdy nazývají "**polarizační křivky**". Při studiu elektrodových dějů se experimentálně zaznamenávají v konfiguraci s jednou polarizovatelnou elektrodou a jednou nepolarizovatelnou, což je obvykle standardní srovnávací elektroda, např. Ag/AgCl/3M KCl. Méně běžné, ale principiálně možné jsou i měření s dvojicí polarizovatelných elektrod; viz **DODATEK I**.

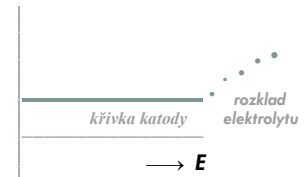
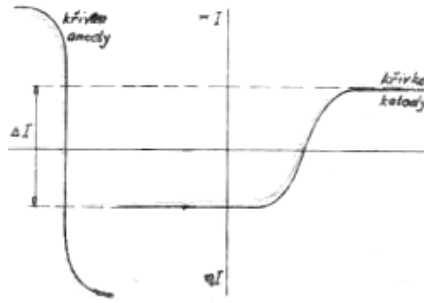
• V principu může polarizace postihnout obě elektrody nebo jen jednu z nich. První případ se týká konfigurací, kde je dvojice stejných elektrod, ale v elektroanalytické praxi je mnohem běžnější druhá možnost, kdy se polarizuje jen **pracovní elektroda** (indikační, "w"), zatímco druhá, **srovnávací** (referentní, "r") je nepolarizovatelná. Zvláštním případem je tříelektrodové zapojení (viz schéma vpravo), užívané ve voltametrických měřeních s konvektivním přísunem látek k elektrodě, kdy obvodem protékají vyšší proudy (v řádu mA), které doplňuje **pomocná elektroda** ("a"), která může — ale nemusí — být polarizována také.



Obr.: 2- a 3-elektrodové zapojení při měřeních za průchodu proudu

■ **Projev polarizace** způsobuje omezená rychlost elektrodových dějů, které určují výsledný potenciál: (i) **rychlost transportu částic** elektroaktivní látky do mezifází (směrem k elektrodě), (ii) **rychlost odvodu produktů** elektrodové reakce opačným směrem; (iii) **rychlost elektrochemické přeměny** na elektrodě. Nemalou roli hraje také (iv) **materiál elektrod(y)** (např. složení a typ složek, morfologie aj.) a zejména (v) **velikost aktivní plochy**.

• Obecně platí, že velmi dobře polarizovatelné bývají elektrody z kompaktních kovů o malé velikosti; např. v polarografii téměř **ideálně polarizovatelné** rtuťové kapky. Naopak elektrody s velkým povrchem a spíše heterogenního charakteru jsou **nepolarizovatelné**, protože projev polarizace se na rozměrné ploše "vstřebávají" (vymizí), není-li intenzita protékajících proudů příliš vysoká.



Obr.: Polarizace elektrod

Průběh polarizace dokládají také "**I-E**" křivky na vedlejším obrázku: **vlevo**: nepolarizovatelná elektroda (anoda) ... velmi strmý průběh, **uprostřed** ... polarizovatelná elektroda (katoda) s pozvolným nárůstem, **vpravo** ... ideálně polarizovatelná (bez nárůstu proudu); ΔI ... interval proudu pro sledování polarizace

Pozn.: Látky, které na elektrodě reagují, tzn. elektroaktivní částice, snižují míru polarizace nebo ji zcela eliminují, a proto se nazývají depolarizátory. Příspěvky k celkové polarizaci se rozlišují podle příčin a mezi ty nejdůležitější patří: (a) koncentrační polarizace, způsobená transportem depolarizátoru k elektrodě; (b) aktivační resp. přenosová polarizace vlivem limitované rychlosti vlastní elektrodové reakce s přenosem náboje; (c) ohmická polarizace, ke které přispívá elektrický odpor článku a proud procházející obvodem; podle Ohmova zákona pak vzniká ohmický spád, $U = i \cdot R$, a podle principu superpozice je výsledné napětí součtem: $E_{\text{celk}} = U + E_{\text{pol}}$.

■ **Elektrodové procesy při průchodu proudu** ... Jde o mechanismus komplexní povahy, probíhající na elektrodě, resp. v jejím nejbližším okolí, a který tvoří následující tři návazné kroky: (1) transport studované látky k elektrodě, (2) elektrodová reakce, (3) procesy spojené se vznikem produktů elektrodové reakce a jejich odvádění směrem od elektrody.

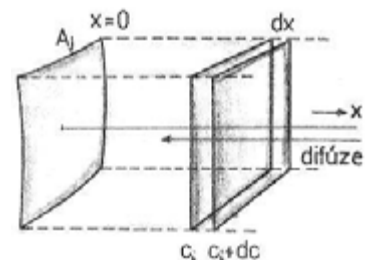
1) **Transport elektroaktivních látek** z daného prostředí k povrchu elektrody. Obvykle se jedná o roztoky s různými rozpuštěnými částicemi, jako jsou ionty, komplexní částice, ale i celé molekuly. Jejich transport, nebo-li cílený přesun tímto prostředím, probíhá trojím způsobem; jmenovitě jako: (i) spontánní difúze, (ii) nucená konvekce a (iii) migrace (v elektrickém poli).

■ Obecně platí, že tyto pochody mohou probíhat vedle sebe, tzn. současně, což předpokládá i rovnice pro celkový transport látky, nebo-li látkový tok, J:

$$J(x,t) = \underbrace{-D_x \frac{\delta c(x,t)}{\delta x}}_{\text{DIFÚZE}} + \underbrace{c(x,t) \cdot v(x,t)}_{\text{KONVEKCE}} - \underbrace{\frac{z_i \cdot F \cdot D_x}{RT} \frac{\delta \varphi(x,t)}{\delta x}}_{\text{MIGRACE}} \quad \text{Nernst-Planckova rovnice} \quad (7)$$

kde: x ... délková koordináta (z uvažovaného prostoru), t ... časová koordináta, D_x ... difúzní koeficient (difuzivita, $[\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$), v ... hydrodynamická rychlost $[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$ a φ ... elektrický potenciál.

● **Difúze** ... Druh transportu hmoty, jehož hnací silou je rozdíl koncentrace v hloubi roztoku, $c(L)$, tj. ve větší vzdálenosti od elektrody a koncentrace v blízkém okolí elektrody, $c_0(L)$, (kde je látka spotřebovávána v elektrodovém ději). Uplatňuje se hlavně v klidných, nemíchaných roztocích. Takový **koncentrační gradient**, splňující podmínku $[L]_{\text{rozt}} > [L]_{\text{ele}}$ čili $c(L) > c_0(L)$, pak vyvolává spontánní přesun látky směrem k nižší koncentraci, a to tím intenzivněji a zároveň rychleji, čím rozdílnější jsou koncentrace $c(L)$ a $c_0(L)$. Difúzi výrazně ovlivňuje teplota a např. již mírně zahřátí roztoku může celý proces znatelně urychlit.



Obr.: Model difúze. Schéma

- Při detailnějším pohledu je však proces difúze složitější. Namísto rovinné difúze z místa na místo a v daném čase (viz obr. nahoře) lze uvažovat model, kde je difúze prostorová, v souřadném systému x, y, z ; nebo difúze sférická, směrem k segmentu koule, a významnou roli hraje i fakt, zda se uplatňuje časová změna samotného koncentračního spádu, $c(L) \rightarrow c_0(L)$. Jednodušší případ, kdy koncentrační gradient difundované látky, $\delta c(x) / \delta x$, je považován za konstantní v čase řeší I. Fickův zákon (8a); druhou variantu, kdy se musí uvažovat i příslušná časová závislost koncentračního gradientu vystihuje II. Fickův zákon (8b) s určenými počátečními a okrajovými podmínkami (p.p. a o.p.):

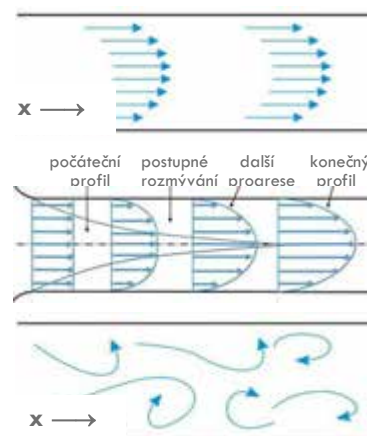
$$\frac{\delta N_L}{\delta t} = D_x \cdot A_i \left(\frac{\delta c}{\delta x} \right)_x \quad \text{resp.} \quad \left(\frac{\delta c_L(x,t)}{\delta t} \right)_x = D_x \left(\frac{\delta^2 c_L(x,t)}{\delta x^2} \right)_x$$

p.p.: $x > 0, t = 0, c_L = c_0(L)$
o.p.: $x = 0, t > 0, c_0(L) = 0$
(8a,b)

kde: t ... časová koordináta; N_L ... Avogadrovo látkové množství difundující látky "L"; c_L ... koncentrace látky "L"; A_i ... plocha, ohraničující prostor k níž směřuje difúze; význam ostatních symbolů již byl uveden.

- Platnost Fickových zákonů se odráží i při řešení vztahů "proud / potenciál / čas" u měření, kde důležitou roli hraje časová závislost sledovaných veličin; viz dále.

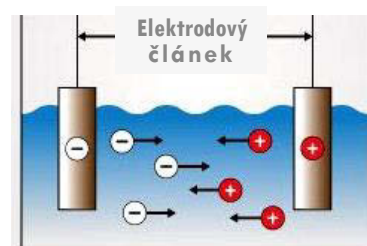
- **Konvekce** ... Je zcela jiným typem transportu a v zásadě představuje vy nucený přesun uvažovaných částic z hloubi roztoku k elektrodě, který lze zajistit trojím různým způsobem. Jmenovitě jako: (a) míchání roztoku vrtulkou či elektromagnetickou tyčinkou, (b) pohyb elektrody, např. její intenzivní rotace či kmitání, (c) průtokové uspořádání, kdy roztok s látkou proudí definovaným způsobem kolem elektrod (viz obr. vpravo), jejichž konfigurace i geometrie jsou tomu patřičně přizpůsobeny.



Obr.: Konvekce: Schéma proudění nahoře ... laminární s konstantním koncentračním profilem; uprostřed ... s růstem zóny koncentračního profilu; dole ... při vířivém proudění, tj. při turbulenci.

Pozn.: V literatuře se lze setkat s poněkud protikladným spojením, kterým je "konvektivní difúze", označující specifický transport za podmínek difúze v proudící tekutině. Původní Nernstův model tohoto kombinovaného přesunu vycházel z neměnného koncentračního profilu (obr. nahoře), ale to se ukázalo mylné, neboť za mírného proudění při laminárním toku dochází k rozšiřování celé zóny (uprostřed) vlivem viskozity proudící tekutiny. Při vyšších rychlostech či za podmínek turbulence (dole) je již příspěvek spontánní difúze těžko definovatelný a lze se domnívat, že celý transport probíhá převážně jako konvekce.

- **Migrace** ... Objevuje se všude tam, kde existují elektricky nabitá částice v elektrickém poli, tedy např. roztok iontů a dvě ponořené, opačně nabitě elektrody; viz obr. Příčinou i hnací silou migrace je samotné elektrické pole (a jeho intenzita), přičemž tento druh transportu (nabitých) částic nastává za průchodu proudu, kdy kationty směřují ke katodě a anionty pak k anodě.



Obr.: Migrace kationtů a aniontů k oběma pólům článku

- Migraci dané částice pak může ovlivnit i specifická pohyblivost, kterou vyjadřují převodová čísla, t_k a t_a , velikost náboje, ale i geometrie, včetně způsobu, jak je ve vodných roztocích utvářen hydratační obal a zda je stabilní při pohybu roztokem.

Pozn.: Putování iontů a podobných částic je dynamický proces a probíhá obousměrně, kdy se v reálných prostředích, mezi dvěma opačně nabitými elektrodami, vytváří neutrální střední zóna, kde je migrace minimální až nulová, neboť neustálým a vzájemně opačným přesunem kationtů a aniontů se jejich pohyb navzájem vyrovná. Její míra pak úměrně sílí se zkracující se vzdáleností směrem k elektrodám.

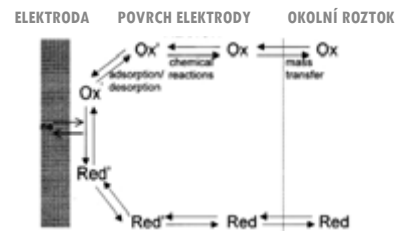
2) Elektrodová reakce, tzn. vnější elektrolýza, nazývaná také reakce s přenosem náboje, při které se vyměňují elektrony mezi elektrodou a elektroaktivní látkou a ta se kvalitativně mění; buď se oxiduje (odevzdává elektrony):



nebo redukuje (přijímá elektrony):



V úhrnné podobě pro oba díličí redoxní systémy platí:



Obr.: Průběh elektrodové reakce. Schéma pro víceetapový průběh, komplikovaný neelektrolytickými jevy (adsorpce / desorpce)

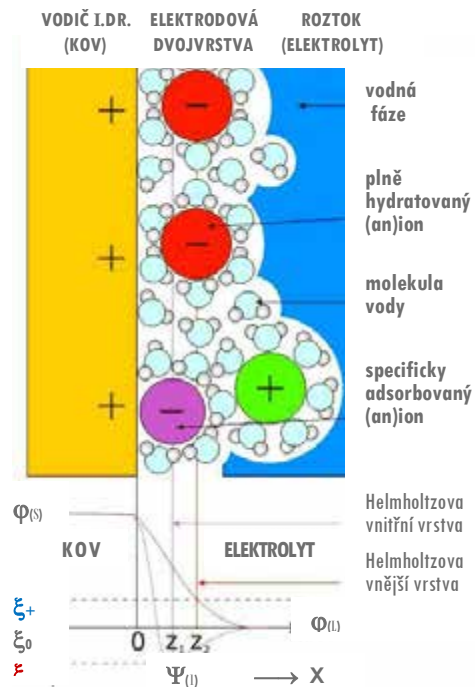
Pozn.: Reakce s přenosem náboje mohou tvořit díličí reakce, např.: (i) předřazené, $\text{C} + \text{A} \rightarrow \text{B}$, (ii) následné, $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$, (iii) spřážené, $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$ a zároveň $\text{B} \rightarrow \text{D}$, (iv) cyklické, $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{D} (\equiv \text{A})$ a (v) vratné, $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$. Chemicky pak může jít o projevy běžné v laboratorní i průmyslové praxi: (a) rozklad, (b) disociace či (c) asociace, (e) izomerizace, nebo (f) transmutace a (g) intramolekulární přesmyky.

- Výsledný elektrodový proces může být komplikován i tím, že zahrnuje rovněž nechemické jevy, jako je (α) adsorpce / desorpce, (β) extrakce / reextrakce, či (γ) fázové / allotropní přeměny.

- Obecně platí, že celková rychlost elektrodového děje je určována tím, který krok ze celkového sledu reakcí je nejpomalejší. Jeho zrychlení umožňuje specificky zvolená elektrokatalýza, i v praktické elektroanalýze užitečný nástroj pro vylepšení parametrů některých metod.

- Při popisu elektrodových dějů se obvykle neuvažuje útvár v mezifázi "povrch elektrody | roztok", jenž se vytváří okamžitě při zapojení elektrod do elektrického obvodu a který je znám pod názvem elektrodová dvojvrstva (EDL, z angl. "Electrode Double Layer"). Předpokládá se, že reakce probíhající v těsné blízkosti elektrody nejsou zasaženy strukturou a elektrickými poměry na EDL. Některé studie však ukázaly, že je to zjednodušená úvaha a že potenciál na vzniklé EDL se také podílí na výsledném elektrodovém potenciálu, jehož vztahy "i-E" je možné zpřesnit; viz **DODATEK II**.

- Schéma EDL na obr. vpravo znázorňuje model ve vodném roztoku a s vyznačenou strukturou celého útvaru, jednotlivými účastníky příslušných dějů, jakožto i průběh několika druhů potenciálů uvnitř systému dvou fází s mezifázím. Ten vedle aktivního povrchu tuhé fáze tvoří (i) fixní vrstva (Helmholtzova vnitřní vrstvička; HWV1), která je tvořena ionty poutanými elektrostaticky či sorpcí, či molekulami rozpouštědla, a pevně ulpívá na povrchu kovu i při mírném pohybu. Po ní následuje (ii) difúzní vrstva (Helmholtzova vnější vrstvička; HWV2), jež je pohyblivá a zvolna přechází do nitra roztoku, s nímž posléze splyne v homogenní fázi.



Obr.: Elektrodová dvojvrstva. Profil / schéma kde: $\Phi^{(s)}$... potenciál tuhé fáze (kovu), $\Phi^{(l)}$... kapalné fáze (v roztoku), $\Psi_{(1)}$... potenciál HWV1, ξ_i ... HWV2 (elektrokinetický potenciál o různé polaritě)

Pozn.: Elektrodové dvojvrstvy lze klasifikovat jako přechodové útvary elektricky nestatejně nabitých fází, s jejichž existencí souvisejí i některé další jevy a projevy. Na tomto místě lze uvést základní fakta. Podle schématu na obr. nahoře se v EDL ustaví potenciál $\Pi(\mathbf{x})$, který je roven rozdílu $\varphi_{(s)} - \varphi_{(l)}$ a zároveň součtu $\Psi_{(x)} + \xi_{(\pm)}$, kde: \mathbf{x} ... délková koordináta, $\varphi_{(s)}$... (Galvaniho) potenciál kovové fáze, $\varphi_{(l)}$... kapalné fáze, $\Psi_{(x)}$... strmý pokles potenciálu ve fixované kompaktní části ("HWV1") v oblasti $0 \rightarrow z_1$ resp. $0 \rightarrow z_2$ a konečně i veličina $\xi_{(\pm)}$... elektrokinetický potenciál v difúzní vrstvičce ("HWV2"), jež buď stoupá ("+") nebo klesá ("-") až splyne s hodnotou $\varphi_{(l)}$ v sousedním přilehlém roztoku.

• Zavede-li se veličina $U_{EDL}(\mathbf{x})$, vyjadřující celkový průběh potenciálu napříč EDL, a struktury HWV1 resp. HWV2 přirovnají k sériově spojené dvojici kondenzátorů, lze odvodit (dle Sternovy teorie) poměrně složité vztahy, jež specifikují vlastnosti a chování elektrodové dvojvrstvy, v závislosti na řadě elektrických i neelektrických veličin.

$$U_{EDL}(\mathbf{x}) = \xi_{(\pm)} \cdot e^{-\left(\mathbf{x} - \delta_D\right) \sqrt{\frac{8\pi \cdot R \cdot T}{\epsilon_i} \cdot C^* \cdot \frac{z_i \cdot F}{2RT}}} \quad \text{kde: } \delta_D \dots \text{tloušťka difúzní vrstvičky, } \pi \dots \text{Ludolfovo číslo, } \epsilon \dots \text{relativní permitivita rozpouštědla, } C^* \dots \text{tzv. střední kapacita EDL, } z_i \dots \text{náboj pro převažující iont.} \quad (10a)$$

$$\Psi(\mathbf{x}) = \frac{4\pi \cdot \delta_F}{\epsilon_i} \cdot \sigma \quad \text{kde: } \delta_F \dots \text{tloušťka fixní vrstvičky, } \sigma_F \dots \text{ hustota náboje (v HWV1)} \quad C_{EDL} = \frac{1}{\pi} \int_0^{\Pi} C^*(\Pi) d\Pi \quad (10b,c)$$

$$\xi_{(\pm)} = \frac{\Pi \cdot c_1 + \sigma_D}{c_1 + c_2} \quad \text{a zároveň:} \quad \xi_{(\pm)} = \pm \frac{RT}{z_i F} \ln c_s \pm \frac{RT}{z_i F} \ln \Phi(\Pi) \quad (10d,e)$$

kde: c_i ... dílčí koncentrace převažujících částic (např. kationtů a aniontů těže soli), c_s ... celková koncentrace (převažující) soli; $\Phi(\Pi)$... poloempirická funkce, zahrnující exponenciálu potenciálu a kvadratické rovnice.

• Mezi tzv. elektrokinetické jevy, které mají úzkou či volnější souvislost se strukturou a chováním EDL pak patří: (i) elektroforéza, (ii) elektroosmóza, (iii) potenciál proudění a (iv) sedimentační potenciál. Některé se uplatňují v instrumentální analýze, jiné jsou známy spíš z projevů v přírodě (blesky a výboje při bouřkách, samovolné odvodňování rašelinišť) nebo v průmyslových technologiích (při odsolování mořské vody, vysoušení mokřých staveb po povodních apod.)

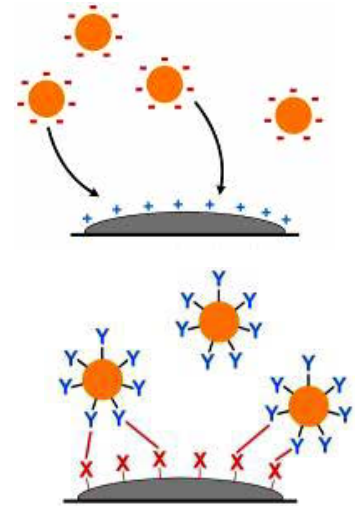
3) Procesy spojené s produkty elektrodoých reakcí ... Zatímco při elektrochemických měřeních je případná elektroaktivita produktů většinou nežádoucí, neboť komplikují studované děje, v elektroanalýze je tomu často právě naopak. Řada metod totiž využívá elektrodové produkty jako reagens resp. intermediáty pro nejrůznější fyzikální a chemické děje, jež umožní či alespoň napomohou stanovit požadovanou látku; viz dole a odst. (b).

■ Po proběhlé reakci na elektrodách mohou nastat rozmanité situace, v nichž se odrážejí: (i) povaha vzniklých produktů, (ii) typ a materiál použité elektrody, ale i (iii) charakter okolního prostředí. Ty nejčastější případy, popř. možnosti, které se vyskytují a nějakým způsobem využívají v praktické elektroanalýze, lze přiblížit v následujících bodech:

(a) Zpětný transport produktů od elektrody ... může být spontánní nebo vynucený, ale vždy znamená odstraňování produktů z/od povrchu elektrody, kdy následuje jejich postupná náhrada novými, dosud nezreagovanými částicemi. V případě jejich vyčerpání pak nejbližší okolí elektrody zaujmou molekuly dalších látek, přítomných v analyzovaném roztoku.

Pozn.: Na tyto projevy je nutno nahlížet i v kontextu času, kdy jsou jednotlivé koncentrace a jejich gradienty závislé na tom, zda jejich přísun k elektrodě a odvádění opačným směrem do roztoku je v čase neměnný či jestli postupně klesá. Za podmínek měření v klidu bývá řídicí transport při odstraňování produktů difúze, při experimentech v proudících tekutinách to je hlavně konvekce, ale s možným podílem difúze.

(b) Interakce produktů s elektrodou ... Zde v úvahu připadá (i) vznik kovové fáze krystalizací, (ii) rozpuštění vyredukovaného kovu ve rtuťi (tj. tvorba amalgámu na rtuťových elektrodách, (iii) tvorba intermetalických aduktů, popř. tuhých slitin na jiných kovových elektrodách, (iv) spontánní adsorpce na povrchu elektrody, (v) extrakce do nitra elektrody (např. do membrány nebo do lipofilního pojiva heterogenních substrátů), (vi) elektrostatická interakce se speciálně upraveným povrchem (včetně tvorby iontových párů s protionty imobilizovanými na elektrodě; obr.) a (vii) chemická nebo biologická reakce s materiálem elektrody, účelově modifikovaným vhodnou látkou, jako (α) katalyzátor, (β) srážecí činidlo, (γ) komplexant, (δ) enzym (také v biologické tkáni), (ε) protilátka u imunologických reakcí.



Obr.: Interakce na povrchu elektrody: elektrostatická interakce (nahore), chemická reakce s imobilizovanými funkčními skupinami (dolní schéma)

(c) Interference během elektrodové reakce ... Nastávají při měření v krajních podmínkách, kdy spolu se sledovanou elektrodovou reakcí probíhá jiný proces, a to buď (i) paralelně, ale víceméně samostatně, nebo (ii) simultánně, tj. společně.

Př.1: Typickou ukázkou z elektroanalytické praxe je katodická redukce pětimocného arsenu, $As^V + 5 e^- \longrightarrow As^0$, jež je normálně neproveditelná, ale díky přítomnosti vodíku, jenž vzniká ve stavu zrodu (in nascenti), současnou redukcí protonů v silně kyselém prostředí, $H^+ \longrightarrow H^0$. Ten ihned reaguje jako extrémně silné redukovaadlo s arzeničnanem, tedy formou v jaké se As^V za takových podmínek vyskytuje. Úhrnem lze potom psát: $H_2AsO_4^- + 6 H^+ + 5 e^- \longrightarrow As + 4 H_2O$.

Př.2: Jinou možností je rozklad rtuťové kapkové elektrody, kdy anodická oxidace rtuťi, $2 Hg^0 - 2 e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}$, vede ke vzniku rtuťné soli, Hg_2X_2 , která je vodných roztocích nerozpustná, ulpívá na povrchu dosud nezreagované rtuťi, přičemž její množství je úměrné obsahu příslušného aniontu "X" v měřeném roztoku.

■ **Stacionární vs. nestacionární systémy** ... Dosavadní úvahy se týkaly experimentů, jež probíhaly za podmínek, kdy byl systém stacionární. Takováto klasifikace vyžadovala, aby koncentrační rozdíly, vznikající vlivem protékajícího (nenulového) proudu na elektrodě byly považovány za nezávislé na vzdálenosti od elektrody a neměnné s časem, tj. aby vždy platilo: $c(x,t) = konst$, popř. pro obecný redoxní systém: $[Ox](x,t)$ resp. $[Ox](x,t) = konst$.

• Tyto předpoklady nespňují nestacionární systémy, které charakterizuje prostorová a časová závislost, což vyjadřuje II. Fickův zákon: $[dc(x,t) / dt]_x = D_x [d^2c(x,t) / dx^2]_t$; viz také vztah (8b). V něm je prostorová závislost redukována na jednorozměrný transport ve směru koordináty x a neuvazuje se s expanzí ve směru osy y a z (resp. t), neboť popis příslušných modelů by již vedl k příliš složitým a mnohdy i neřešitelným vztahům. U nestacionárních systémů je tedy nutno počítat se vztahy pro koncentrační gradienty, $d[Ox] / dx < 0$ resp. $d[Red] / dx > 0$, zohledňující opačné směry difúze forem $[Ox]$ a $[Red]$ při reakci na elektrodě, spolu s jejich difúzními koeficienty D_{Ox} a D_{Red} .

• Pro obecný ireverzibilní systém lze modifikovat rovnici (4j) a získá se vztah (11a), zatímco za dynamické rovnováhy pro reverzibilní elektrodové děje ($s \rightarrow \infty$) znovu obdoba Nernstovy rovnice (11b,c):

$$I = nFAD_R \left(\frac{\partial [Red]}{\partial x} \right)_{x=0} = -nFAD_O \left(\frac{\partial [Ox]}{\partial x} \right)_{x=0} = nFAk^0 \left\{ [Red]_0 e^{(1-\alpha)\frac{nF}{RT}(E-E^0)} - [Ox]_0 e^{-\frac{nF}{RT}(E-E^0)} \right\} \quad (11a)$$

$$\left(\frac{[Red]_0 e^{(1-\alpha)\frac{nF}{RT}(E-E^0)}}{[Ox]_0 e^{-\frac{nF}{RT}(E-E^0)}} = 1 \right) \quad \begin{matrix} \text{Explicitní} \\ \text{podoba pro} \\ I_c/I_k = 1 \end{matrix} \quad E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]_0}{[Red]_0} \quad \begin{matrix} \text{Explicitní} \\ \text{vyjádření} \\ \text{potenciálu} \end{matrix} \quad (11b,c)$$

■ Porušení rovnováhy u nestacionárních systémů mívá dvojí příčinu: buď (i) nerovnovážné poměry oxidované a redukované formy a (i-1,2) dva způsoby jejich vyrovnávání; viz dále, nebo (ii) zásah z vnějšku, jako (ii-1) vnučený potenciál, a (ii-2) vnučený konstantní proud.

● V elektrochemických měřeních je první možnost mnohem méně běžná, nicméně realizovatelná ve dvou podobách, pro něž platí úhrnná redoxní reakce: $z_2 \text{Red}_1 + z_1 \text{Ox}_2 \rightleftharpoons z_2 \text{Ox}_1 + z_1 \text{Red}_2$:

(i-1) Nerovnovážný poměr mění přítomné dílčí redoxní děje na elektrodách dle následující reakce:

$\text{Red}_1 - z_2 e^- \rightarrow \text{Ox}_1$ a $\text{Ox}_2 - z_1 e^- \rightarrow \text{Red}_2$, kdy chemická reakce neprobíhá; buď tomu brání přílišná aktivační energie jedné z reakcí, nebo jsou obě formy v roztoku odděleny přepážkou, např. fritou, a propojeny jen elektricky – prostřednictvím elektrod a celého obvodu.

(i-2) Nerovnovážný poměr je vyrovnáván prostřednictvím stejných dílčích redoxních reakcí, tj.:

$\text{Red}_1 - z_2 e^- \rightarrow \text{Ox}_1$ a $\text{Ox}_2 - z_1 e^- \rightarrow \text{Red}_2$, avšak přes účinné srážky obou forem Red_1 a Ox_2 v roztoku. K tomu je třeba vhodná energetická konstelace — u příliš vysokých aktivačních energií je nutná katalýza —, jednak určitý rozdíel obou dílčích potenciálů, $\Delta E = E^0(1)$ a $E^0(2)$.

Pozn.: V elektrochemických měřeních je však druhý způsob problematický, protože rychlosti probíhajících reakcí v roztoku bývají vyšší, než u stejných dějů na elektrodách — časové průběhy reakcí pro tentýž systém jsou totiž jiné ve volném roztoku a jiné na elektrodách — a naměřená data pak neodpovídají teoretickým modelům.

■ Mnohem častější je druhá možnost, (ii) z vnějšku vnučená elektrická veličina, a to buď jako připojený vnější zdroj napětí *, např. z běžné baterie či transformovaného z rozvodné sítě, je-li vnučován potenciál, nebo dostatečně velké napětí s vysokým odporem, zapojeným do série, pokud je vnučován proud. V obou případech se jedná o principiální základy některých důležitých elektroanalytických technik.

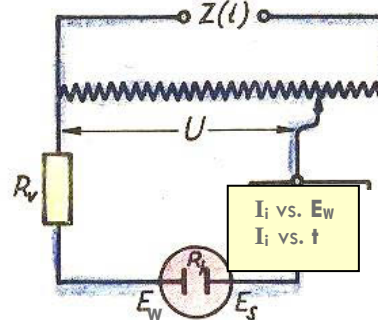
(ii-1) Vnučovaný potenciál ... viz schéma na obr. vpravo. Aplikuje-li se Ohmův zákon pro dané elektrické zapojení a použijí příslušné veličiny a symboly, lze psát:

$$U = E_w - E_s \quad (11b)$$

jsou-li hodnoty odporů R_i a R_v dostatečně malé, což zajistí dostatečně vodivý materiál pracovní (měrné) elektrody, jakožto i dobrá vodivost měřeného roztoku přidavkem soli, kyseliny nebo zásady. Při zvoleném nulovém potenciálu srovnávací elektrody, tj. $E_s = 0$, potom platí:

$$U [\approx Z] = E_w \quad \text{popř.} \quad U(t) [\approx Z(t)] = E_w(t) \quad (11c,d)$$

Jinými slovy vztahy (5c,d) dokládají, že pracovní elektroda vykazuje tentýž potenciál, který jí je vnučován ze zdroje, což je principiální podmínka elektroanalytických technik, sledujících závislosti " I_i - E_w ", tj. polarografie a voltametrie, popř. tzv. "I-t křivky", což je případ chronoamperometrie.



Obr.: Elektrický obvod s chemickým článkem (ze dvou elektrod), zdrojem vnějšího napětí a sledovačem I - t a I - E_w závislosti. Schéma

kde: $Z(t)$... zdroj vnučovaného napětí,
 U ... odměřované napětí (ze zdroje)
 E_w ... potenciál pracovní (měrné) eldy,
 E_s ... potenciál referenční eldy (konst.)
 R_v a R_i ... odpory v elektrickém okruhu

Obr.▶
 Drátový
 měnič
 napětí



Pozn.: *) V elektroanalýze se vnučené napětí (resp. potenciál) běžně aplikuje jako proměnné v čase, např. jako lineárně rostoucí, popř. klesající. V klasických dobách elektrochemie k tomuto účelu sloužil odporový / drátový měnič napětí, tzv. Kohlrauschův buben; **obr.** vlevo, nyní proměnné napětí modulují elektronické obvody (operační zesilovače s kladnou zpětnou vazbou).

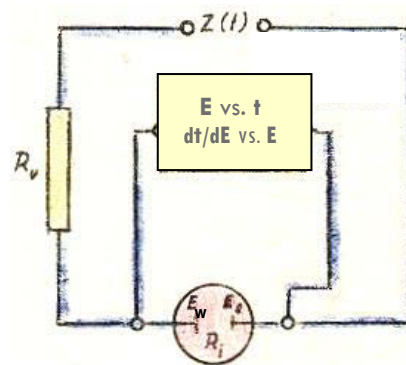
(ii-2) **Vnucovaný proud** ... viz schéma na obr. vpravo. Platí-li *Ohmův zákon* pro zobrazené elektrické zapojení se zařazeným vysokým odporem v sérii a aplikují-li se veličiny a symboly z legendy, lze pak psát:

$$Z(t) - [E(t) - E_s] = (R_v + R_i) \cdot I_i \quad (12a)$$

Platí-li pro odpory $R_v \gg R_i$ a zároveň $Z(t) \gg [E(t) - E_s]$ potom lze z rovnice (6a) vyjádřit **výsledný proud**:

$$I(t) = Z(t) / R_v \quad (12b)$$

Vztah (12b) tedy ukazuje, že dostatečné napětí z vnějšího zdroje v poměru s odporem R_v (min. v řádu $M\Omega$) působí na elektrody tak, že **diktuje systému proud, $I(t)$** . Toto je pak **princiální základ** elektroanalytických technik, jež sledují průběh "**E-t**", což je *klasická chronopotenciometrie*, popř. "**dt/dE-E**", neboli *stripping (chrono)potenciometrie* řízená počítačem (a operující ve virtuálním čase).



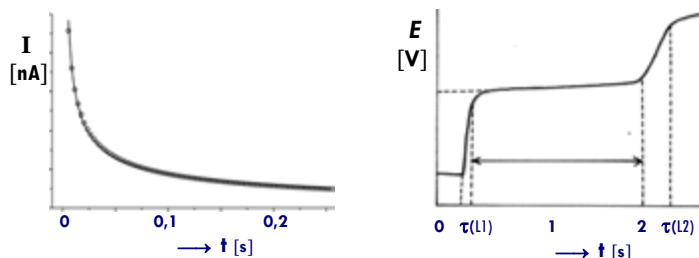
Obr.: Elektrický obvod s chemickým článkem (2 elektrody), zdrojem vnucovaného proudu a sledovačem "**E vs. t**" závislostí. Schéma kde: $Z(t)$... zdroj vnucovaného proudu, E_w ... potenciál pracovní (měrné) eldy, E_s ... potenciál referenční eldy (konst.) R_v ... odpor (o vysoké hodnotě, v $M\Omega$) R_i ... odpor roztoku (maximálně v $k\Omega$)

- Z pohledu probíhajících procesů je možno **účinek vnucovaného potenciálu** popsat takto: článek složený z elektricky propojené dvojice elektrod a vodivého roztoku (nebo i dvou elektrolytů při použití solného můstku) je v rovnováze a vykazuje elektrodový potenciál, který odpovídá stavu, kdy v sestavě **neprobíhá žádná reakce a systém je v rovnováze**. Ta je pak porušena vnucovaným potenciálem a celý systém se snaží vrátit do původního stavu tím, že elektrody v článku — **bud' jedna nebo obě — mění svůj potenciál**, dokud není opět dosaženo rovnováhy.
- K tomuto však většinou nedochází, alespoň ne v plné míře, protože přítomné **elektroaktivní látky** v systému, tzn. analyzované **ionty či molekuly**, popř. komponenty použitého roztoku, spolu chemicky reagují a dochází k přeměnám, vyžadující přenos náboje, čímž vyvolají již zmíněný **tok elektronů**, a tím i měřitelný **průchod proudu**. Ten se pak registruje buď v souřadném systému "**I-E**", tj. v režimu *voltam(perom)etrie*, nebo jako tzv. "**I-t**" křivky, což je výstup *chronoamperometrie*; viz obr. dole.
- Naproti tomu **účinek vnucovaného proudu** umožní, že se měří **vynucená změna potenciálu** v redoxním systému, nejčastěji jako **závislost na čase**. Takové chování se potom sleduje a registruje jako "**E-t**" křivky, což jsou záznamy *chronopotenciometrie*; viz následující obr.

Obr.: Typické křivky měřících technik s vnucovanými veličinami E a I , které sledují časové závislosti.

uprostřed ... chronoamperometrie (záznam pro jednu látku)

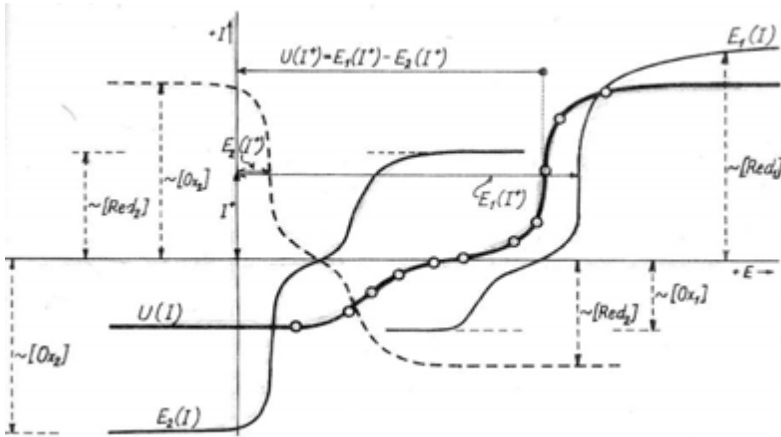
vpravo ... chronopotenciometrie (záznam s vyhodnocením pro 2 elektroaktivní látky)



Pozn.: Obě výše diskutované **varianty s vnucovanou veličinou** jsou typické **nestacionární systémy**, jejichž matematický popis je i přes výše uvedená zjednodušení složitý a někdy i ne zcela řešitelný; viz **DODATEK III**. Proto existují přístupy pro jejich **formální převedení** na **systémy stacionární** vhodnou volbou některých předpokladů a/nebo konkrétních podmínek a tím je mnohdy přiblížit snadnějšímu řešení. Jak bude uvedeno v přehledu elektroanalytických technik, právě s takovými přístupy se lze setkat jak v klasické Heyrovského polarografii, tak i u některých voltametrických měření se složitou modulací vnucovaného napětí.

■ DODATEK I: I-E křivky při měřeních se dvěma polarizovatelnými elektrodami

• Existuje však možnost použít dvě polarizovatelné elektrody, kdy výsledná I-E křivka odpovídá principu superpozice obou dílčích křivek, jak v každém bodě sečítají proudy $I_k(1) + I_k(2)$ a $I_a(1) + I_a(2) \dots$ vztah (D1) Exaktní matematické odvození vztahu pro průběh superponované křivky nelze provést (protože rovnice jsou vůči potenciálu transcendentní), nicméně elegantní a relativně jednoduchý způsob grafického zobrazení navrhli Tockstein a Komers (oba VŠCHT Pardubice). Přibližuje jej následující obr. s popisem v legendě:



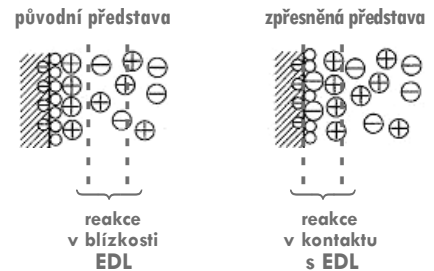
Obr.: Polarizace v systému dvou polarizovatelných elektrod

Postup při grafickém vyhodnocení:
 a) zaznamenají se obě I-E křivky u elektrod 1 a 2;
 b) křivka el. č.2 se otočí podél osy "x", čímž se získá její zrcadlový obraz (na grafu jako čára - - -)
 c) od horizontály s menším katodickým proudem (pod osou x) až po stejný limit s menším anodickým proudem (nad osou x) se potom postupně sčítají hodnoty obou proudů, až se získají body pro výslednou křivku (silná čára)

• V elektroanalýze dvě polarizovatelné elektrody využívá biamperometrie a bipotenciometrie, obvykle jako dvojice stejných Pt-elektrod. Tatáž konfigurace a tzv. biamperometrické křivky titrací do mrtvého bodu (z angl. "Dead Stop Titration") jsou principiálním základem rozšířených analyzátorů pro jodometrické stanovení vody podle Karl Fischera.

■ DODATEK II: I-E křivky s elektrokinetickým potenciálem

• Zpřesněný model pro odvození rovnice "proud / potenciál", resp. "potenciál / proud" vychází z novějších poznání, že elektrodové děje mohou probíhat v bezprostředním styku s elektrodovou dvojvrstvou, na pomezí fixní a difúzní vrstvičky (viz obr.), a tak se ve výsledném potenciálu projevuje elektrokinetický potenciál, ξ , jenž potenciálové poměry na EDL charakterizuje a jehož příspěvek doplňuje původní definici Galvaniho elektrické práce (viz vztahy 4c,d), tj. přechází na tvar: $G' = zF \cdot \Delta\phi - \xi$ (D2a). Také aktivační přepětí, η , nabude nové podoby: $\eta = E - \xi - E^0$ či $\eta = \pi - \xi - \pi^0$ (D2b,c) zavede-li se pro potenciál "E" alternativní symbol " π ", aby se odlišil tvar zpřesněné rovnice od její původní podoby.



Obr.: Lokalizace elektrodová reakce u elektrodové dvojvrstvy (EDL)

• Odvození zpřesněného vztahu pro obecný redoxní děj, v němž znovu vystupují koncentrace $[Ox]_0$ a $[Red]_0$, je analogií jako v případě rovnic (4j,k) s tím rozdílem, že zohledňuje diskutované změny (D2a-c), včetně nábojové korekce: $Z_{Ox} = Z_{Red} + n$ (kde: $z_{(i)}$... stechiometrické koeficienty, n ... počet vyměněných elektronů) přejde původní rovnice I-E křivky (4k) na tvar (D2d) pro reverzibilní děj za dynamické rovnováhy (rovnosti I_a a I_k), popř. rovnice (4j) pro ireverzibilní děj a nerovnovážený stav na složitější tvar (D2e):

$$1 = \frac{[Red]}{[Ox]} e^{\frac{F\xi_m}{RT}} \cdot e^{\frac{mF}{RT}(\pi - \pi_0)} - \frac{F_m}{RT} \quad \text{kde: } n \dots \text{ nábojové číslo } (z_i) \quad (D2d)$$

$\pi, \pi_0 \dots$ elektrodové potenciály

$$I = q_m F \kappa \frac{[Ox] e^{-\frac{z_{Ox} F \xi}{RT}} \cdot e^{-\alpha(\pi - \xi - \pi_0) \frac{qF}{RT}} - [Red] e^{-\frac{z_{Red} F \xi}{RT}} \cdot e^{(1-\alpha)(\pi - \xi - \pi_0) \frac{qF}{RT}}}{1 + q_m F \kappa \left[e^{-\frac{z_{Ox} F \xi}{RT}} \cdot e^{-\alpha(\pi - \xi - \pi_0) \frac{qF}{RT}} + e^{-\frac{z_{Red} F \xi}{RT}} \cdot e^{(1-\alpha)(\pi - \xi - \pi_0) \frac{qF}{RT}} \right]} \quad (D2e)$$

kde: q (namísto obvyklého "A") ... plocha elektrody; κ (místo "k") ... rychlostní konstanta ($v s^{-1}$); π (místo "E") a π^0 (namísto "E⁰") ... elektrodové potenciály, ξ ... elektrokinetický potenciál. Význam ostatních symbolů je již obvyklý.

■ **DODATEK III: Vztahy "proud / potenciál / čas" pro nestacionární systémy s vnučováním napětím nebo proudem**

● Odvození vztahů pro jednotlivé případy, které budou postupně prezentované v následujících odstavcích, vycházejí vesměs z analogických podmínek, kde základem příslušných úvah je redoxní systém s částicemi **Ox** a **Red** či obecně jen **c_i**, platnost časové proměnnosti koncentračních gradientů $(\delta c_i / \delta x)_{x=0}$ a formulace počátečních podmínek pro řešení rovnic, jejichž tvar pak definuje II. Fickův zákon [vztah (8b)] a konkrétní poměry u obou vnučovaných veličin z vnějšího zdroje, **Z(t)**.

● Takto se postulují tzv. obrazy koncentrací, resp. obrazy koncentračních gradientů (v následujících odstavcích označované velkými písmeny, jako např. **B, C, F** popř. **L**) za daných podmínek, a následuje řešení, jež vyžaduje pokročilejší matematické postupy a nástroje, mezi jinými integrace výchozích vztahů, speciální operace (např. *Laplaceovy a Wagnerovy transformace*, tabelované integrální funkce, rozklad na parciální zlomky, rozvedení do nekonečných řad s výběrem relevantních členů aj.), a v neposlední řadě i zavedené specifické funkce, jež nemají spojitě, ale pouze numerické řešení. Toto všechno se odráží ve značné složitosti většiny odvozených vztahů a i proto má jejich uvedení v tomto dodatku jen informativní charakter.

Pozn.: Důvodem je i skutečnost, že měřicí techniky, které se příslušnými vztahy řídí, lze dobře zvládnout i bez hlubších znalostí těchto definičních vztahů, jak ukazuje letitá elektroanalytická praxe. Nezbytnou podmínkou však je, aby se uživatel dobře orientoval v souvislostech mezi jednotlivými experimentálními a přístrojovými parametry, které ve výše popsaných rovnicích vystupují. A pokud je schopen zajistit jejich reprodukovatelnost a spolehlivé fungování, sledované veličiny — povětšinou proud a potenciál — pak závisejí na přítomnosti analyzovaných látek a jejich koncentracích v poměrně jednoduchých relacích. Často je to přímá úměrnost s měřeným signálem, jako u polarografie a voltametrie, méně často nepřímý vztah, např. u některých metod elektrochemické rozpouštěcí („stripping“) analýzy, anebo se proporcionalita dosahuje logaritmickou linearizací, což je případ potenciometrie a potenciostatické coulometrie.

(i) Vnučený konstantní potenciál, reverzibilní systém:

Platí:
$$C(x,t) = C^+ + B \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\lambda^2} d\lambda \right) = C^+ + B \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (*) \quad (D3a)$$

kde:
$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\lambda^2} d\lambda \quad \leftarrow \text{tzv. funkce erf}(x) \qquad 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\lambda^2} d\lambda \quad \leftarrow \text{tzv. funkce erfc}(x) \quad (D3b,c)$$

také:
$$B_{Ox} = \frac{[Red] \cdot e^{\frac{(E-E^0)nF}{RT}} - [Ox]}{1 + \sqrt{\frac{D_{Ox}}{D_R}} \cdot e^{\frac{(E-E^0)nF}{RT}}}; \quad B_R = -\sqrt{\frac{D_{Ox}}{D_R}} \cdot B_{Ox} \quad \text{výrazy pro gradienty } dc(x,t)/dx \quad (D3d)$$

dosazením a integrací:
$$I = nFAD_{Ox} \frac{[Ox]_0 - [Ox]}{\sqrt{\pi D_{Ox} t}} = nFAD_R \frac{[Red] - [Red]_0}{\sqrt{\pi D_R t}} \quad \text{Konečný vztah pro } I\text{-t křivky} \quad (D3e)$$

(ii) Vnučený konstantní potenciál, ireverzibilní systém:

Platí:
$$[Red(x,t)] = \frac{k^0}{\sqrt{D_R}} \cdot \frac{e^{-\frac{nF}{RT}(E-E^0)} [Ox] - e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^0)} [Red]}{Q} \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_R t}} - e^{Q\left(\frac{x}{\sqrt{D_R t}} + \alpha t\right)} \right) \right. \quad (D3f)$$

neboli:
$$[Red(x,t)] = \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_R t}} + Q\sqrt{t} \right) + [Red]$$

také:
$$\left[\frac{\partial Red(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = -\frac{k^0}{D_R} \cdot e^{Qt} \operatorname{erfc}(Q\sqrt{t}) \left\{ e^{-\frac{nF}{RT}(E-E^0)} [Ox] - e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^0)} [Red] \right\} \quad (D3g)$$

po integraci:
$$I = nFA\sqrt{D_R} [Red] \cdot Q \cdot e^{Qt} \operatorname{erfc}(Q\sqrt{t}) \quad (D3h)$$

potom:
$$-I = nFA\sqrt{D_{Ox}} [Ox]_k \cdot Q_k \cdot e^{-\alpha k^2 t} \cdot \operatorname{erfc}(Q_k \sqrt{t}) \quad \text{kde: } Q_k = \frac{k^0}{\sqrt{D_{Ox}}} \exp\left[-\alpha \frac{nF}{RT}(E-E^0)\right] \quad (\text{D3i,j})$$

neboli:
$$I = nFA\sqrt{D_R} [Red] \cdot Q_a \left(1 - \frac{2Q_a}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t}\right) \quad \text{tj. } I = nFA\sqrt{D_R} \cdot \frac{[Red]}{\sqrt{\pi t}} \quad (\text{D3k})$$

• Finálním vztahem je tzv. Cottrellova rovnice ve dvou podobách, a to pro (i) reverzibilní děj (D3e), resp. (ii) ireverzibilní děj (D3k), přičemž grafické zobrazení představují I-t křivky, jejichž měřením se zabývá (potenciostatická) chronoamperometrie (CA). Vynesená závislost "I vs. $t^{1/2}$ " je v celém sledovaném intervalu přímka, která indikuje velmi rychlý elektrodový děj ($s \ k^0 \rightarrow \infty$) a potvrzující reverzibilní průběh a difúzní transport, naproti tomu závislost "I vs. $t^{1/2}$ " s lineárním průběhem jen v počáteční fázi pak odpovídá ireverzibilnímu ději, který je na začátku řízen rychlostí elektrodové reakce a teprve poté (v nelineární části křivky) spontánní difúzí. Z platnosti funkce "Q_i" (vztahy D3i,j) je pak zjištělná i rychlostní konstanta, k^0 .

• Již z tohoto stručného nástinu je patrné, že I-t křivky naměřené pomocí chronoamperometrie s vnuceným potenciálem slouží jako diagnostický nástroj ke studiu elektrodových dějů i složitějších mechanismů, zatímco elektroanalytické uplatnění — tj. pro identifikaci a ke stanovení látek — je pouze sporadické.

(iii) Vnucený konstantní proud, reverzibilní systém:

Platí:
$$[Red(x=0,t)] = [Red] - \frac{2I\sqrt{t}}{nFA\sqrt{D_R}\pi} \quad [Ox(x=0,t)] = [Ox] + \frac{2I\sqrt{t}}{nFA\sqrt{D_{Ox}}\pi} \quad (\text{D3l,m})$$

neboli:
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox] + \frac{2I\sqrt{t}}{nFA\sqrt{D_{Ox}}\pi}}{[Red] - \frac{2I\sqrt{t}}{nFA\sqrt{D_R}\pi}} \quad \begin{array}{l} \text{Explicitní vyjádření} \\ \text{potenciálu (na čase),} \\ \text{formální obdoba} \\ \text{Nernstovy rovnice} \end{array} \quad (\text{D3n})$$

(iv) Vnucený konstantní proud, ireverzibilní systém:

Platí:
$$I = nFAk^0 \left\{ \left([Red] - \frac{2I\sqrt{t}}{nFA\sqrt{\pi D_R}} \right) e^{-(1-\alpha)\frac{nF}{RT}(E-E^0)} - \left([Ox] + \frac{2I\sqrt{t}}{nFA\sqrt{\pi D_{Ox}}} \right) e^{-\alpha\frac{nF}{RT}(E-E^0)} \right\} \quad (\text{D3o})$$

Explicitní vyjádření pro:
$$(E-E^0)(1-\alpha)\frac{nF}{RT} = \ln \frac{I}{nFAk^0 \left([Red] - \frac{2I\sqrt{t}}{nFA\sqrt{\pi D_R}} \right)} \quad (E-E^0)\alpha\frac{nF}{RT} = \ln \frac{nFAk^0 \left([Ox] + \frac{2I\sqrt{t}}{nFA\sqrt{\pi D_{Ox}}} \right)}{-I} \quad (\text{D3p,q})$$

 Ia ... vlevo
 Ik ... vpravo

• Výsledným záznamem, tj. grafickým zobrazením vztahů (D3n) a (D3p,q) jsou "E-t křivky", jejichž důležitou charakteristikou měření za konstantního vnuceného potenciálu jsou tranzitní (přechodové) časy, τ_a resp. τ_k , které odpovídají asymptotám horizontálních částí daných závislostí. Udávají okamžik, kdy se na povrchu elektrod(y) vlivem průchodu proudu vyčerpaly koncentrace reagujících částic, tzn., kdy začíná platit: $[Ox]_0 = 0$ a $[Red]_0 = 0$, přičemž potenciály pro oba děje splňují vztah $E \rightarrow \infty$. Zavedením inflexních hodnot $\tau_{1/2}(a)$ a $\tau_{1/2}(b)$, jejich odečtením z grafů a v podobě linearizované závislosti " $\ln(\tau_{1/2}(i) - t_{1/2}(i))$ vs. $(E-E^0)$ " lze opět studovat časový průběh elektrodových reakcí.

• Na rozdíl od předchozí varianty mají E-t křivky a odpovídající měřicí technika, galvanostatická chrono-potenciometrie (CP), nemalé možnosti v elektroanalýze. U klasického uspořádání je však problémem velmi rychlý průběh řady reakcí, což lze změnit počítačovým zpracováním signálu — převedením do virtuálního, zpomaleného průběhu registrovaním za vysokých frekvencí (přes 50 kHz) a zaznamenáváním v podobě invertovaných derivovaných křivek " dt/dE vs. E ". To splňuje tzv. potenciometrická stripping analýza (PSA), a je-li I_i = konst varianta zvaná stripping analýza s konstantním proudem (CCSA).

(v) Vnucený potenciál jako lineární funkce času, reverzibilní děj:

Platí:
$$\frac{I(t)}{nFAk^0} = \left\{ [Red] - \frac{1}{nFA\sqrt{\pi D_R}} \int_0^t I(\xi) \cdot \frac{1}{\sqrt{t-\xi}} d\xi \right\} \cdot e^{(t-\omega) \frac{nF}{RT} (E-E^0)}$$

kde:
 ξ ... funkce zvolená jako obecný tvar pro $y=kx+q$

$$- \left\{ [Ox] + \frac{1}{nFA\sqrt{\pi D_R}} \int_0^t I(\xi) \cdot \frac{1}{\sqrt{t-\xi}} d\xi \right\} \cdot e^{-\alpha \frac{nF}{RT} (E-E^0)} \quad (D3r)$$

potom:
$$I(t) = nFA\sqrt{D_R} [Red] \left\{ \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{e^{-\alpha(t-\xi-\tau_{1/2})} - e^{-\alpha t/2}}{1 + e^{-\alpha(t-\xi-\tau_{1/2})}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi \xi}} d\xi \right\} \quad (D3s)$$

potom:
$$I = \sqrt{\frac{n^3 F^3}{RT}} \cdot A \sqrt{D_n} k \left(1 + e^{\frac{(E_r - E^0) nF}{RT}} \sqrt{\frac{D_{Ox}}{D_R}} \right) [Red] G(y) \quad \text{vztah pro anodický proud} \quad (D3t,u)$$

kde: $G(y)$... nově zavedená funkce
$$-I = \sqrt{\frac{n^3 F^3}{RT}} \cdot A \sqrt{D_{Ox}} k \left(1 + e^{\frac{(E_r - E^0) nF}{RT}} \sqrt{\frac{D_{Ox}}{D_R}} \right) [Ox] G(y) \quad \text{vztah pro katodický proud}$$

(vi) Vnucený potenciál jako lineární funkce času, ireverzibilní děj:

Platí:
$$\frac{I(t)}{nFAk^0} = \left\{ [Red] - \frac{1}{nFA\sqrt{\pi D_R}} \int_0^t I(\xi) \frac{d\xi}{\sqrt{t-\xi}} \right\} e^{\alpha(a+t)}$$

kde: $\alpha = (E - E^0) / k$ resp. $\beta = (1 - \alpha) \cdot nF / RT \cdot k$

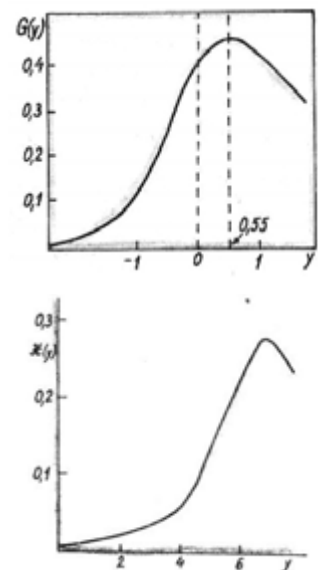
Zavedením funkce $\mathcal{X}(y)$:
$$\mathcal{X}(y) = e^{y+\bar{a}} - e^{y+\bar{a}} \int_0^y \mathcal{X}(v) \frac{dv}{\sqrt{y-v}} \quad \text{a po integraci: } \mathcal{X}(y) = \frac{1}{e^{-(y+\bar{a})} + \sqrt{y/2}} \quad (D3x,y)$$

lze získat:
$$I(t) = nFA\sqrt{\pi D_R} \beta \cdot [Red] \cdot \mathcal{X}(\beta t) \quad \text{vztah pro proud } I(t) \quad (D3z)$$

• V případech (i) a (ii) byl vnucovaný potenciál konstantní a s časem neproměnný; nemělo tedy smysl sledovat závislosti typu "E vs. t". Jinak tomu je u variant (v) a (vi), kdy se potenciál s časem lineárně mění, např. postupně roste či klesá, což plně charakterizuje dvojice závislostí: tzv. potenciálová rampa, "E(t) vs. t" a výsledný záznam, "I(t) vs. E".

• V elektroanalytických měřeních jsou varianty (v) a (vi) principiálním základem techniky zvané lineární voltametrie (LSV; z angl. "Linear Scan, resp. Sweep Voltammetry"). Výsledná závislost, zde definovaná vztahy (D3s,t) a (D3z) je tzv. Randles-Ševčíkova rovnice v plném (nezjednodušeném) znění a její grafický průběh víceméně kopíruje průběh funkce G(y) pro reverzibilní děje, popř. funkce X(y) pro ireverzibilní děje – výsledkem je široký asymetrický pík, jehož základna je vždy níže než dobehová pata (viz obr. vpravo).

• Elektroanalytické aplikace techniky LSV jsou poměrně rozmanité, ale její nevýhodou je malá citlivost a je tak nehodná pro kvantitativní analýzu, tj. pro stanovení látek. To však vykompenzuje její význam při studiu elektrodových dějů, jako účinný diagnostický nástroj ke sledování chování různých látek; pomocí LSV se provádí i charakterizace nových druhů elektrod na tradičních testovacích redoxních systémech, jako jsou $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$, $I_2 / 2 I^-$, Ch / H_2Ch , či fenol a jeho oxidační produkty.



Obr.: Průběhy numerických funkcí G(y) a X(y)

(vii) Vnucený proud jako lineární funkce času, reverzibilní a ireverzibilní děj:

Platí:	$[Red(x=0,t)] = [Red] - \frac{k}{nFA\sqrt{\pi D_R}} \cdot \frac{4}{3} t^{3/2}$ $[Ox(x=0,t)] = [Ox] + \frac{k}{nFA\sqrt{\pi D_{Ox}}} \cdot \frac{4}{3} t^{3/2}$	Definice povrchových koncentrací	(D3 α,β)
dosazením:	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox] + \frac{4}{3} \frac{k}{nFA\sqrt{\pi D_{Ox}}} \cdot t^{3/2}}{[Red] - \frac{4}{3} \frac{k}{nFA\sqrt{\pi D_R}} \cdot t^{3/2}}$	Výraz pro reverzibilní děj, $k^0 = \infty$	(D3 γ)
neboli:	$I(t) \approx kt = nFAk^0 e^{(1-\alpha)\frac{nF}{RT}(E-E^0)} \left([Red] - \frac{k}{nFA\sqrt{\pi D_R}} \cdot \frac{4}{3} t^{3/2} \right)$	ireverzibilní děj, $k^0 < \infty$	(D3 δ)

• Grafickým zobrazením vztahů (D3 γ) a (D3 δ) jsou opět "**E-t**" **křivky**, ale na rozdíl od případů (iii) a (iv) jde tentokrát o měření, které je známo pod názvem **dynamická chronopotenciometrie (DCP)**. Odpovídající **dynamické přechodové časy**, $\tau_{d,3/2(i)}$, se zjišťují z linearizovaných závislostí " $[\ln(\tau_{d,3/2(i)} - \tau_{d,3/2(i)})] / \tau_{d,3/2(i)}$ " vs. $(E-E^0)$ " a je znovu možné zjistit některé charakteristiky elektrodoých dějů, jako je rychlostní konstanta k^0 , nebo difúzní koeficienty $D_x(i)$.

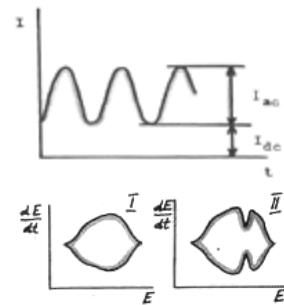
• Aplikace měření v režimu DCA jsou podobné jako u klasické chronopotenciometrie; hodí se opět hlavně pro **studium chování různých elektrodoých systémů**. Ale na rozdíl od galvanostatické techniky dosud neexistuje její obdoba, v níž by se časové průběhy sledovaných dějů transformovaly počítačem a tím byly atraktivnější pro elektroanalytickou praxi. Na tomto místě je však nutno zmínit skutečnost, že již byly učiněny pokusy, které lze považovat za modifikace DCP, protože se u nich používají **složitější časové průběhy vnucovaného proudu**. Jedná o vložení dvou stejných proudových pulsů s opačnou polaritou, což je **chronopotenciometrie s proudovým zvratem**, nebo i opakování takové modulace vícenásobným vkládáním opačně orientovaných pulsů, tj. varianta známá jako **cyklická chronopotenciometrie**.

(viii) Vnucený střídavý proud, principiální základ oscilografické polarografie

Platí:	$nFAD_R \left[\frac{\partial [Red]}{\partial x} \right]_{x=0} = Z \cdot \sin(\omega t)$	Vztah pro koncentrační gradient	(D3 ϵ)
zavedením Laplaceovy transformace	$nFAD_R F'_R(x=0,p) = Z \cdot p \int_0^\infty \sin(\omega t) \cdot e^{-pt} dt = -Z \frac{\omega p}{p^2 + \omega^2}$	kde: ω ... fázový posun u střídavého napětí	(D3 ϕ)
potom pro koncentrace u elektrody:	$[Red(x=0,t)] = [Red] - \frac{Z}{nFA\sqrt{\pi D_R}} \left\{ \sin(\omega t) \int_0^t \frac{\cos(\omega f)}{\sqrt{f}} df - \cos(\omega t) \int_0^t \frac{\sin(\omega f)}{\sqrt{f}} df \right\}$ $[Ox(x=0,t)] = [Ox] + \frac{Z}{nFA\sqrt{\pi D_{Ox}}} \left\{ \sin(\omega t) \int_0^t \frac{\cos(\omega f)}{\sqrt{f}} df - \cos(\omega t) \int_0^t \frac{\sin(\omega f)}{\sqrt{f}} df \right\}$		(D3 γ)
Vztah pro proud $I_{(\pm)}$ (rev. a irev. elektr. děje)	$I = Z \cdot \sin(\omega t) = nFAk^0 \left\{ ([Red] - \delta(c)) e^{(1-\alpha)\frac{nF}{RT}(E-E^0)} - ([Ox] + \delta(c)) \cdot e^{-\alpha\frac{nF}{RT}(E-E^0)} \right\}$		(D3 η)
Vztah pro potenciálovou odchylku:	$\delta(E) = Z \left\{ \sin(\omega t) \left[\frac{RT}{C^+ n^2 F^2 A} \left(\frac{1}{k^0} + \frac{\sqrt{2}}{\omega D} \right) \right] - \cos(\omega t) \left[\frac{RT}{C^+ n^2 F^2 A} \cdot \frac{\sqrt{2}}{\omega D} \right] \right\}$		(D3 ι)
Složky střídavého proudu $I_{(\pm)}$:	$R_s = \frac{RT}{C^+ n^2 F^2 A} \left(\frac{1}{k^0} + \sqrt{\frac{2}{\omega D}} \right) \leftarrow \text{Faradická impedance} \quad C_s = \frac{C^+ n^2 F^2 A}{RT} \sqrt{\frac{D}{2\omega}} \leftarrow \text{Kapacitní složka}$		(D3 ϕ)

• Střídavý proud sinusového průběhu, je principem speciálního měření, které pod názvem oscilografická polarografie (OP) zavedl ve 40-tých letech J. Heyrovský (a nezávisle na něm také L.A. Metheson). Charakter vnučeného proudu (**obr. nahoře**) zde zvýrazňuje roli Hg-kapky jako kondenzátoru a registrovaná odezva je v podstatě kapacitní proud, I_c (**obr. dole, vlevo**). Za přítomnosti depolarizátoru, jehož přeměna dává faradický proud, je již výsledný signál superpozicí: $I_{\text{celk}} = I_c + I_f$ a elektrodová reakce se zobrazí jako "zářez" do elipsoidního průběhu jinak symetrické a uzavřené křivky (**obr. dole, vpravo**).

• Nějakou dobu po objevu byla OP oblíbená ke studiu elektrodového chování organických látek, ale postupně ztrácela na významu; jednak pro atypické a obtížněji vyhodnitelné záznamy, jednak z důvodu nástupu nových flexibilnějších technik, především CV a LSV.



Obr.: Oscilografická polarografie nahoře ... průběh vnučeného proudu dole ... záznam: elektrolyt, měřená látka

ix) Vnučovaný nelineární potenciál – složitější případy aneb Principiální základ některých moderních polarografických a voltametrických technik

• S rozvojem měření za průchodu proudu se postupem času objevovaly stále rozmanitější úpravy klasických polarografických a voltametrických technik. S postupnou modernizací elektrochemické instrumentace — klíčový byl zejména nástup elektroniky — vznikaly nové modulace vnučeného napětí, tzv. potenciálové rampy, a spolu s nimi i nové techniky. Jejich chronologický výčet se stručnou charakterizací napěťových ramp je uveden dole, nicméně pro další výklad příslušných principů a většinou i složitý matematický popis výsledných závislosti "proud / potenciál / čas" je již nutno odkázat na specializovanou literaturu.

• **Polarografie s Kalouskovým přepínačem** (také s napěťovým komutátorem¹⁾ ... Vkládání pulsu, dle potřeby i opakovaně, na lineárně klesající napětí, a to mechanickou cestou a s využitím obvodu se speciálním přepínačem (tzv. komutátorem), jehož funkci a konstrukci navrhl v polovině minulého století český elektrochemik M. Kalousek. Historicky první modulace vnučeného napětí charakteru napěťových pulsů.

• **Tast polarografie** (také "Strobe", popř. "Sampled-Current" p. 1,2) ... Vkládání napěťových pravoúhlých pulsů (stejně velikosti a pravidelně opakovaných) na lineárně klesající rampu; vzorkování proudu těsně před koncem pulsu. Historicky první pokus o eliminaci kapacitního proudu z celkové proudové odezvy.

• **Staircase polarografie a voltametrie**² ... Upravená varianta lineární p.&v., kdy je lineárně klesající resp. rostoucí napěťová rampa modulována tak, že se schodovitě mění (s malou amplitudou v poměrně rychlém sledu).

• **Single-sweep a multi-sweep polarografie a voltametrie**² ... Vkládání jednoho nebo opakovaného pulsu s okamžitým nárůstem a konstantní dobou trvání tejně amplitudy. Rovněž jedny z prvních pulsních technik.

• **AC-polarografie a voltametrie** (z angl. "Alternate Current"; dříve "p.&v. se střídavým proudem"³⁾ ... Vkládání střídavého napětí se sinusovým průběhem s konstantní amplitudou a frekvencí; vnučené napětí tohoto typu má lineárně rostoucí či klesající průběh. Využívá specifík střídavého napětí, což se projevuje i na výsledné odezvě.

• **Square-wave polarografie a voltametrie** ("SW- p.&v."; dříve "p.&v. čtvercových vln"^{3,4)} ... Jistá analogie AC-p.&v. s tím rozdílem, že superponované střídavé napětí má tvar pravidelně se střídajících pravoúhlých pulsů. Také u této varianty je výsledná odezva specifická.

• **Normální pulsní polarografie a voltametrie** ("NPP" resp. "NPV"⁴⁾ ... Na konstantní napěťovou rampu jsou vkládány pulsy, jejichž amplituda postupně roste, a to většinou pravidelně. Pokles takto vnučeného napětí u polarografie (s odvětčováním do negativních hodnot) je řešen volbou amplitudy s opačnou (zápornou) polaritou.

• **Diferenčně pulsní polarografie a voltametrie** ("DPP" resp. "DPV"⁴⁾ ... Na lineárně klesající / rostoucí napěťovou rampu jsou vkládány pulsy a stejné amplitudě a době trvání. Zvláštností u těchto technik je potom dvojitý vzorkování sledovaného proudu, τ_1 a τ_2 , během každého pulsu (na jeho začátku a konci) a pro výsledný záznam, kde: $\Delta\tau \approx \Delta I$.

• **Subtraktivní voltametrie** ... Vnučování dvou paralelních napěťových ramp, záměrně posunutých o zvolenou hodnotu $\Delta E(t)$. Jedná se o selektivní korekci pozadí, přičemž pro tento účel se používá duální elektroda s dvěma pracovními povrchy — např. v uspořádání dvou soustředných prstenců —, na něž je možno aplikovat rozdílné potenciály.

Legenda: 1) někdy používané alternativní pojmenování; 2) neexistuje český ekvivalent; 3) uvedený český ekvivalent se příliš nevžívá a v současnosti se nepoužívá; 4) v literatuře, ale i praxi se běžně používají i příslušné zkratky.

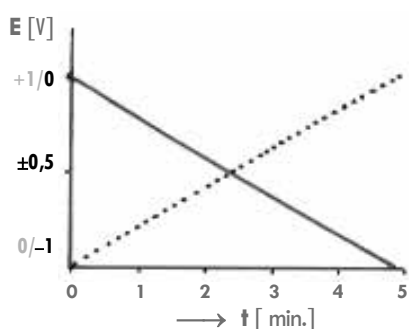
Pozn.: Občas se lze setkat s termíny: semiderivativní voltametrie, derivační v. 1,5 řádu, dekonvoluční v., eliminační v., popř. i neovoltametrie. Ve všech případech se jedná o techniky se speciálním zpracováním signálu, zatímco modulace vnučeného potenciálu bývá standardní. Smyslem je dodatečná úprava záznamů s deformovanou základní linií nebo překrytými píky, a to aplikováním příslušných matematických operací v kombinaci s počítačovým zpracováním.

NEROVNOVÁŽNÁ MĚŘENÍ (ZA PRŮCHODU PROUDU)

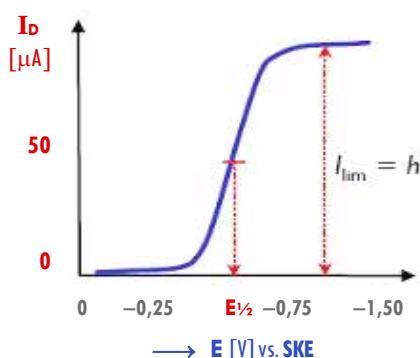
POLAROGRAFIE

■ **ÚVODNÍ** ... Elektrochemické měření, jehož podstatou je (vnější) elektrolýza na pracovní DEFINICE elektrodě, jejíž povrch se mění s časem a která se event. periodicky obnovuje. Taková elektroda musí být polarizovatelná, tj. schopna měnit potenciál s protékajícím proudem.

■ Další charakteristikou je průběh vnučovaného potenciálu (který vyvolává elektrolýzu). Obvyčejně bývá lineárně klesající s časem, ale může s časem i růst; volba je pak závislá od toho, co „snese“ použitá pracovní elektroda. Výsledným záznamem sloužícím pro elektroanalytické účely je závislost "proud vs. potenciál", "I_i vs. E" (obr. dole) a nazývá se polarografická vlna, popř. polarogram.



Graf-1: Časový průběh vnučovaného napětí, tzv. potenciálová rampa; — ... lineární pokles; lineární růst (zřídka v průběhu)



Graf-2: Polarografická křivka, tradiční souřadnice x, y (kde: $I_D > 0$, $E < 0$)

Obr.:
Principy polarografie v zobrazení závislosti "E-t / I-E"

(souřadnice v typickém měřítku)

● Sestavu pro polarografická měření tvoří: (i) pracovní elektroda, (ii) referentní elektroda, (iii) analyzovaný roztok, a (iv) polarograf, tj. vlastní měřicí přístroj se zdrojem napětí; dodatečným příslušenstvím pak bývá (v) zdroj a přívod čistícího inertního plynu. Další specifikace, včetně nejpoužívanějších typů elektrod, viz odst. "Instrumentace a experimentální výbava".

KLASICKÁ (HEYROVSKÉHO) POLAROGRAFIE

■ **PRINCIPY** ... Kontrolovaná elektrolýza se rtuťovou kapkovou elektrodou, která se periodicky obnovuje. ^{Pozn.1)} Pracovní elektrodou je kapající rtuťová elektroda, DME (z angl. "Dropping Mercury Electrode"). ^{Pozn.2)}

● Techniku objevil na počátku 20-tých let min. st. český fyzikální chemik a elektrochemik **J. Heyrovský** (viz foto a DODATEK I na konci kapitoly); v roce 1959 mu byla za tento objev, ale i za rozvoj polarografie jako takové, udělena Nobelova cena.

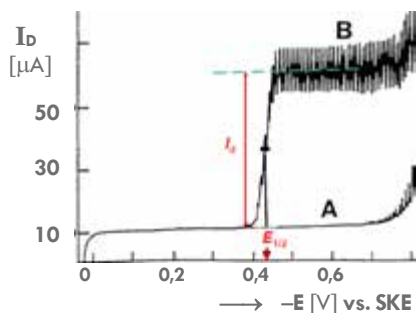
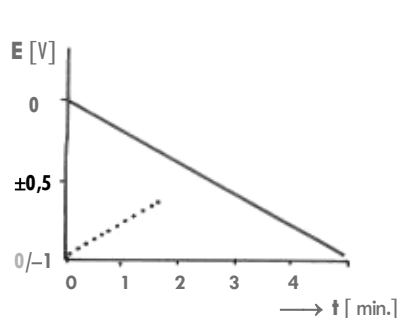


Jaroslav HEYROVSKÝ
(1890-1967)

Poznámky:

- 1 ... Polarografie je zvláštní případ voltametrických měření, její pojmenování však není systémové, což má historický kontext. Název zavedl také J. Heyrovský, aby zdůraznil, že hlavním principem měření je polarizace elektrod(y).
- 2 ... V češtině je oficiálním termínem "rtuťová kapková elektroda". Ten však vznikl v dobách, kdy ještě nebyla známa tzv. visící rtuťová kapková elektroda (HMDE, z angl. "Hanging Mercury Drop Electrode") a tvaroslovím nijak neodráží skutečnost, že se elektroda typu DME obnovuje odkapáváním rtuti. Právě proto bude v tomto textu upřednostněn přesný překlad výstižného anglického termínu.

■ Během měření se na DME vnucuje napětí, které se velmi pozvolna (v řádu $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) mění, přičemž s časem lineárně klesá ^{Pozn.3)} (viz obr. dole). Je-li v analyzovaném roztoku přítomna elektroaktivní látka, tzv. depolarizátor, dojde k její oxidačně-redukční reakci na elektrodě, v systému dojde k výměně elektronů, a tím k průchodu (elektrolytického) proudu. Záznamem je opět závislost proudu na vkládaném potenciálu, " I_D vs. $(-E)$ " (viz obr. dole), jež se nazývá polarografická vlna ^{Pozn.4,5)} a v případě více signálů polarografické spektrum.



Obr.: Klasická polarografie v zobrazení "E-t / I-E"

vlevo ... potenciálová rampa
 — : běžný pokles,
 : růst limitovaný anodickou oxidací rtuti
 vpravo ... polarografická křivka s ukázkou vyhodnocení záznamů s oscilacemi;
 A ... křivka základního elektrolytu,
 B ... křivka depolarizátoru (s $E_{1/2}$)

● Jak ukazuje obr. uprostřed, kvalitativní měřítko polarografické vlny je její inflexní bod, tzv. půlvalnový potenciál, $E_{1/2}$, kvantitativní pak intenzita difúzního proudu, I_D ^{Pozn.5)} – také výška vlny, h ; změřená od počátku nárůstu proudu až po jeho konstantní průběh v horizontální části.

■ V případě tradičních polarografických měření je experimentální konfigurace obvykle následující: kapající rtuťová elektroda, DME (pracovní elektroda) + kalomelová elektroda (referentní elektroda), měřený roztok a polarograf (se záznamovým zařízením).

● V tomto uspořádání je klasická polarografie známa jako "Heyrovského polarografie", v anglosaských zemích však spíše pod názvem "DC-polarografie" (z angl. "Direct Current Polarography").

■ **DEFINIČNÍ** ... Bude-li předmětem dalšího výkladu polarografie s obnovitelnou rtuťovou kapkou, **VZTAHY:** lze časový průběh vnucovaného napětí vyjádřit dvojicí příbuzných vztahů:

$$E(t) = E_{\text{INIT}} + v_E \cdot t \quad \text{kde:} \quad v_E = \pm dE / dt \quad (1a,b)$$

kde: E_{INIT} ... počáteční potenciál (ve V) identický s počáteční hodnotou potenciálu vnucovaného z vnějšího zdroje napětí; v_E ... rychlost růstu či poklesu potenciálu s časem, kde druhá možnost je mnohem běžnější, neboť jde o katodické redukce (opačné směřování bylo jen výjimečné, neboť hrozila oxidace rtuti u DME).

■ Parametr kvalitativní povahy, půlvalnový potenciál *) pro látku "i", je definován rovnicí:

$$E_{1/2}(i) = E^0_{(\text{Ox}/\text{Red})} + RT/zF \cdot \ln \sqrt{D_{\text{Red}}/D_{\text{Ox}}} \quad \text{a také:} \quad E_{1/2}(i) \text{ vs. SKE} \quad (2a,b)$$

kde: $E^0(i)$... standardní redoxní potenciál (vs. SHE); D_i ... difúzní koeficienty látky "i" (obou forem Ox a Red) **SKE** ... nasycená kalomelová elektroda, $E_{\text{SKE}} = +0,241$ V vs. SHE. *) viz také **DODATEK II** na konci kap.

Poznámky:

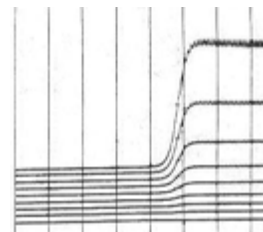
- 3 ... Z důvodů používání rtuti jako elektrodového materiálu převažují v polarografii redukce, kdy DME vystupuje jako katoda, a proto se aplikuje potenciál, který se v průběhu času snižuje – směřuje k negativnějším hodnotám.
- 4 ... Kvůli převažujícím redukčním se příslušný katodický proud považuje za kladný. Aby se výsledné křivky " I_D - E " mohly registrovat proti rostoucímu potenciálu, je nutno přistoupit k jeho vynášení v 1. Kvadrantu, na ose x a v podobě $-E$.
- 5 ... Při tradičním uspořádání se měří v klidu, tj. v nemíchaném roztoku, a i to je důvodem, že elektroaktivní částice jsou k DME dopravovány prostřednictvím difúze, což je druh transportu, jehož hnací silou jsou koncentrační gradienty vyvolané elektrodovou reakcí. Příslušný tok elektronů se pak nazývá difúzní proud, značí se I_D , a jeho ustálená (konstantní a v čase již neměnná) forma limitní difúzní proud, I_D , při redukcích katodický limitní proud, $I_{D(\text{lim})}$.

■ Základním vztahem pro měřený (limitní) **difúzní proud** je tzv. **Ilkovičova rovnice**:

$$I_D = \text{Konst.} \cdot z_i F \cdot D_x^{1/2} \cdot m_{\text{Hg}}^{2/3} \cdot t_k^{1/6} \cdot (c_i - c_{i0}) \quad \text{resp.} \quad I_D = \text{Konst}' \cdot c_i \quad (3a,b)$$

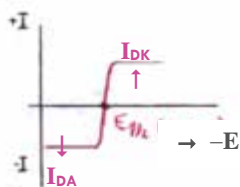
kde: **Konst** ... číselná konstanta (o hodnotě $7,336 \times 10^{-3}$ v jednotkách SI); **Konst'** ... konstanta úměrnosti, jež zahrnuje předchozí konstantu a všechny ostatní veličiny kromě koncentrace; **z_iF** ... tzv. farad(ay)ický člen, kde: "z_i" ... počet elektronů; **D_x** (také **D_i**) ... difúzní koeficient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]; **m_{Hg}** ... hmotnostní průtok rtuti [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]; **t_k** ... doba kapky (s); **c_i, c_{i0}** ... koncentrace v hloubi roztoku, resp. těsně u elektrody (obecně vyjádření).

■ Rovnice (3a) je **Ilkovičova rovnice v původním znění** (viz také **DODATEK III** a její plné odvození), zatímco **triviální vztah (3b)** představuje tzv. **analytický tvar**, vyjadřující **lineární závislost na koncentraci** (viz **obr.** vpravo) a tím také **faradický / elektrolytický charakter**.



Obr.: Nárůst polarografických vln s rostoucí koncentrací látky i: Lineární závislost mezi I_D a c_i

Pozn.: Tato rovnice se někdy objevuje ve tvaru $I_D = \kappa_i \cdot (c_i - c_{i0})$ (3c), který slouží jako výchozí vztah popisující **závislosti na průchodu proudu**, mezi něž patří i obecná **I-E křivka** neboli **anodicko-katodická vlna** pro polarografická měření.



Obr.: Grafická podoba anodicko-katodické vlny

• Matematickou podobou **I-E křivky** je **Heyrovského-Ilkovičova rovnice**, která byla odvozena pro **rovnovážný stav**, **stacionární podmínky** a ideálně **reverzibilní ději** ($s \rightarrow \infty$ a $\alpha = 1$), přičemž původně ji představovala kombinace **Nernstovy rovnice** s výrazy pro dílčí limitní difúzní proudy: $I_{DK} = \kappa_{Ox} \cdot [Ox]$ resp. $I_{DA} = \kappa_{Red} \cdot [Red]$. Při použití symbolů I_{DK} a I_{DA} , které do definičního tvaru později zavedl **J. Tomeš**, má potom příslušná rovnice tento tvar:

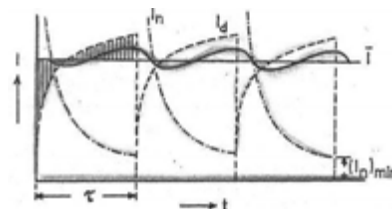
$$E = E^{0'}_{(Ox/Red)} + \frac{RT}{z_i F} \cdot \sqrt{\frac{D_x^{Ox}}{D_x^{Red}}} + \frac{RT}{z_i F} \cdot \ln \frac{I_{DK} - I_D}{I_D - I_{DA}} \quad (3d)$$

kde: **E** ... potenciál na DME (až na znaménko shodný s nucovaným potenciálem), $E^{0'}_{(Ox/Red)}$... redoxní potenciál za konkrétních podmínek (např. pH či iontová síla) a **I_D** ... aktuální difúzní proud (kdekoli na křivce mezi limitními hodnotami **I_{DK}** a **I_{DA}**; viz **obr.** nahoře vlevo). Pro běžná polarografická měření, tj. katodické redukce, kdy platí $I_{DA} = 0$, esovitá křivka v grafu přechází na jednoduchou vlnu s **I_D** blízkým nule, než dojde k redukci depolarizátoru (ve strmé části), a po jejím dokončení se ustálí průběh jako hodnota limitního proudu **I_{DK}**.

Pozn.: **Heyrovského-Ilkovičova rovnice** existuje i ve tvaru pro **ireverzibilní děje**, tj. kineticky řízené elektrodové reakce. Od předchozí varianty (3d) se odlišuje tím, že nernstovské směrnice u obou členů na pravé straně zahrnují ve jmenovateli **koeficient přenosu náboje, α**, jenž se podílí na sklonu strmé části vlny (nápadně větším pro běžné hodnoty $\alpha \doteq 0,5$). Konečně se uplatňuje i **přepětí, η_i** = $E_{1/2(K)} - E_{1/2(A)}$, graficky reprezentované rozštěpením anodicko-katodické křivky a vzájemným oddálením anodické a katodické části. Na rozdíl od reverzibilních dějů, kdy experimentální data dobře vyhovují teoretickým hodnotám dle (3d), varianta pro zpomalené elektrodové děje již tak spolehlivá není.

• V polarografické literatuře se lze setkat s termínem **střední limitní (difúzní) proud**, který lépe vyjadřuje reálný průběh po dosažení ustáleného proudu, jehož velikost je určována difúzním přísunem částic k DME. Tato "**průměrná**" **hodnota proudu** (viz **obr.** vpravo a **vlnovitá závislost** v horní části) se odvodí aplikací věty o střední hodnotě na **Ilkovičovu rovnici**, kdy se po příslušné integraci získá jednoduchý výraz pro přepočít:

$$\bar{I}_{D(lim)} = 6/7 \cdot I_{D(lim)} \quad \text{neboli} \quad \bar{I}_{D(lim)} = 0,628 \cdot I_{D(lim)} \quad (3c')$$



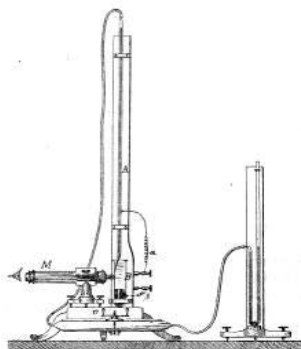
Obr.: Grafické zobrazení středního proudu

• V polarografii se ve skutečnosti registruje **úhrnný proud**, který vystihuje tato superpozice: $I_{celk} = I_D + I_C$ (3e) kde: **I_C** ... **kapacitní proud**, jenž vzniká nabíjením elektrické dvojvrstvy. Pro tento proud potom platí: $I_C = dE/dt$ (3f) a zároveň: $I_C = \text{Konst} \cdot C^* \cdot E \cdot m_{\text{Hg}}^{2/3} \cdot t_k^{-1/3}$ (3g) kde: **C*** ... specifická kapacita (ostatní symboly mají stejný význam) Na kapkách běžné velikosti nabývá **I_C** hodnot kolem 0,1 μA a jelikož nezávisí na koncentraci (viz 3g), negativně ovlivňuje měření při $c_i < 10^{-5} \text{ M}$; ve vztahu (3e) totiž **I_C** zůstává stejný, zatímco **I_D** neustále klesá s koncentrací.

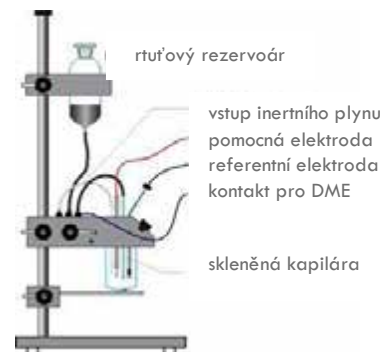
■ **ELEKTRODY V POLAROGRAFII** ... Takřka synonymem pro klasickou konfiguraci je **kapající rtuťová elektroda (DME)**, která vystupuje jako **pracovní elektroda** a ve velké většině měření jako **katoda**, na níž se sledují **redukce elektroaktivních látek**, tj. depolarizátorů.

● Obr. dole znázorňuje **původní uspořádání se rtuťovou kapkou**, jak ji navrhnul G. Lippmann již ve druhé polovině XIX. století pro svá elektrometrická měření, v nichž byla sledována elektrokapilarita rtuti ve vodných roztocích a její souvislost s nabíjením povrchu kapek. Na jeho pokusy o pár desetiletí později navázal Prof. B. Kučera z pražské univerzity a pověřil tím svého disertanta, kterým byl **J. Heyrovský**, jenž si povšimnul zvláštních polarizačních schopností rtuti, což bylo i bezprostředním impulsem k **objevu polarografie**.

● První sdělení o nové analytické technice se objevilo roku 1922 v časopise *Chemické Listy*, ročník XVI, str. 256-264. Na obr. zcela vpravo je znázorněna **současná podoba DME**, jež se od prvních průkopnických sestav příliš neliší.



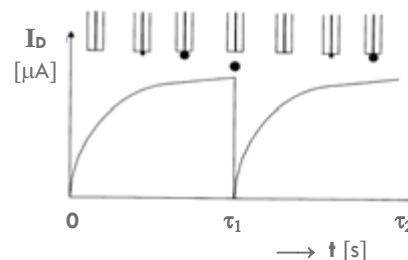
Obr.: Lippmannova sestava



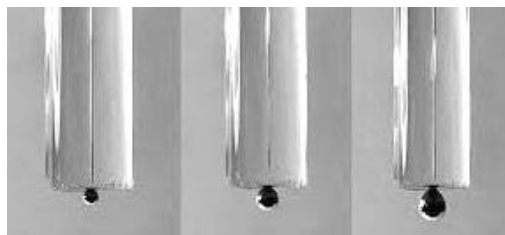
Obr.: Kapající rtuťová elektroda

■ Mezi **charakteristické vlastnosti DME** se obvykle řadí:

(i) **Obnovitelnost Hg-kapky (a jejího povrchu)** ... princip pravidelného **odkapávání rtuti**, kdy kapka postupně narůstá, až se odtrhne (vlastní tíhou) od ústí kapiláry a je okamžitě nahrazena další, je nepochybně nejcenějším rysem DME (viz obr. vpravo a dole). Zajištěna je tím **dokonalá obměna povrchu** a není nutno používat různé regenerační postupy, nutné u měření s pevnými elektrodami s neobnovitelným povrchem. Odkapávání rtuti gravitační silou ^{Pozn. 6)} navíc zajišťuje, že se vytvářejí kapky stále stejné velikosti. Doba kapky, ale i její velikost, lze ovlivnit manuální změnou výšky rtuťového rezervoáru; ^{Pozn. 7)} viz obr. vpravo nahoře.



Obr.: Závislost difúzního proudu na růstu kapky (kde: " τ "... doba kapky, přičemž platí: $\tau_1 = \tau_2 \dots = \tau_n$)



Obr.: Klíčové komponenty kapající rtuťové elektrody na reálných fotografiích

vlevo ... rezervoár se rtuťí (a drátem pro elektrický kontakt)
uprostřed ... ústí kapiláry s kapkou; detail tří různých fází růstu Hg-kapky

(ii) **Ideálně hladký povrch kapalné rtuti** ... Za normálních podmínek je rtuť jediným kovem, který se vyskytuje v **kapalném skupenství** ^{Pozn. 8)} a právě tato skutečnost je důvodem, proč je povrch kovové rtuti **mimořádně hladký** a ani pod běžným mikroskopem výraznější nerovnosti nejsou patrné. Je prokázáno, že povrch těchto vlastností má zvýšené **adsorpční schopnosti**, čehož využívají i četné elektroanalytické metody.

Poznámky:

- 6 ... Samovolné odkapávání rtuti však není jediným možným způsobem. V polarografických měřeních existuje zařízení, tzv. **klepátko**, které synchronizovanými údery na spodní část kapiláry dovolí **řízené odtrhování kapky**, přičemž lze nastavit požadovaný čas, resp. periodu úhozů. Této zvláštní konfigurace využívá i "**Tast polarografie**"; viz dále.
- 7 ... Proud " I_D " závisí na výšce rezervoáru dle vztahu: $I_D = \text{Konst.} \cdot \sqrt{h}$, jehož platnost pak potvrzuje **difúzní transport**.
- 8 ... Mezi 29 a 30°C taje kovové gallium (Ga), a tak byly učiněny pokusy, zda za těchto teplot může fungovat jako **galliová kapková elektroda**; viz dále.

(iii) **Vysoké přepětí vůči vodíku** ... Umožňují je elektrochemické vlastnosti rtuti a také výše zmíněný ideálně hladký povrch. Přepětí je pak vysvětlováno specifickým průběhem redukce protonů na rtuti:



Přičemž krok (4b) je kineticky řízen pomalou chemisorpcí atomární formy vodíku na povrch Hg-kapky. Důsledkem vysokého přepětí ve vodných roztocích je potom možnost redukovat na DME vysoce elektronegativní ionty, jež se normálně nacházejí až za systémem "2H⁺/H₂" v elektrochemické řadě napětí kovů, a to dříve než dojde k redukci kationtu vhodně zvoleného základního elektrolytu, popř. protonů ve vodě samotné. ^{Pozn. 9)}

(iv) **Tvorba amalgámů se rtuť** ... Další výjimečná vlastnost rtuti, kdy proces amalgamace je vlastně vytváření slitin rtuti s řadou kovů, a to již za běžné teploty. Výsledné produkty, jejichž složení odpovídá obecná formule **Me(Hg)_x**, bývají stabilní a zčásti mají povahu pravých sloučenin.

● Amalgámy ochotně tvoří prakticky všechny těžké kovy, tzn. Zn, Cd, Pb, Cu, Tl, Sn, In, Sb a Bi ^{Pozn. 10)}, méně ochotně Co, Ni a V, zatímco se rtuť vůbec nereaguje jen trojice Fe, Pt a W (důvod této rozdílné afinity není dosud objasněn). Vytváření amalgámů na DME bylo podrobně studováno; příslušné teorie jsou však již opět doménou fyzikální chemie.

(v) **Toxikologický profil rtuti** ... Ačkoli jedovatost kapalné rtuti, která je i podstatou DME, nebyla dosud jednoznačně potvrzena, řadí se rtuť mezi ostře sledované materiály a její používání je poslední dobou předmětem střetů mezi ekologicky orientovanými jedinci či institucemi a vědeckou komunitou. ^{Pozn. 11)}

(vi) **Anodická oxidovatelnost rtuti** ... Asi největší nevýhoda DME a dalších Hg-elektrod při běžných praktických měřeních. Rtuť je ušlechtilý kov a v elementárním stavu poměrně snadno DME podléhá oxidaci (kolem +0,3 V vs. SKE):



● Uvedený proces prakticky znemožňuje použití DME pro anodické oxidace, i když je za určitých okolností může posloužit i pro elektroanalytické účely – k nepřímému stanovení halogenidů a pseudohalogenidů (CN⁻, SCN⁻, CNO⁻ a N₃⁻).

(vii) **Omezená manipulace v konfiguraci DME** ... Jsou-li polarografická měření s DME prováděna v běžné laboratoři, je tento aspekt irelevantní. Pokud však nastane situace, že je potřeba měření v terénu, pak může být použití klasických konstrukcí rtuťové kapky problematické, popř. i nemožné, a to kvůli omezené manipulaci s relativně křehkou sestavou DME, nebo i možným otřesům (ve větru, na stole v palubní laboratoři apod.)

■ **Elektrodotový systém měření v klasickém uspořádání** doplňuje referentní (srovnávací) elektroda, případná pomocná elektroda (viz schéma DME na jednom z předchozích obr.), jež je poměrně běžná ve voltametrických zapojeních, se v polarografii používá jen výjimečně.

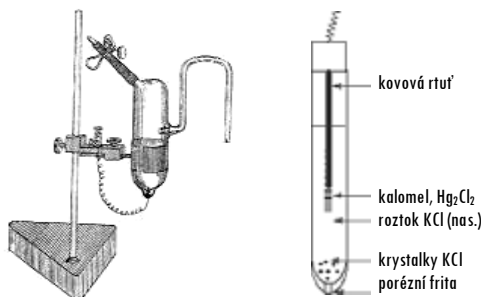
(i) **Rtuťové dno** ... Další použitelná referentní elektroda, která je již spíš zajímavostí a historickým artefaktem, využívaná v průkopnických dobách polarografie, což dokládají i schémata na dvojici obr. dole. Již tehdy se zjistilo, že vrstva rtuti na dně měřicí nádoby, vznikající postupným spojováním kapiček rtuti (po odkapávání z DME) se na povrchu zčásti oxiduje na nerozpustnou sůl, např. Hg₂Cl₂, a v prostředí silného elektrolytu funguje jako elektroda II. druhu. Je-li tato vrstva se zoxidovaným povrchem elektricky spojena s okruhem, nahrazuje běžnou srovnávací elektrodu.

Poznámky:

- 9 ... Příkladem může být katodická redukce iontů Mn²⁺, Al³⁺ a Ca²⁺ v prostředí 0,5M LiTb(SO₄)₂ a dokonce i Na⁺ a K⁺ v roztocích [(C₄H₉)₄N]⁺ClO₄⁻.
- 10 ... Snadná tvorba amalgámů v případě těžkých kovů se využívá jako specifická hnačí síla k jejich nakoncentrovávání v tzv. elektrochemické rozpouštěcí („stripping“) analýze (viz speciální kapitola v druhém oddíle).
- 11 ... Kontroverzní pozice rtuti nadále trvá a má dokonce i pokračování – ve snahách nahrazovat rtuťové elektrody alternativními detekčními systémy, jež jsou ekologicky přijatelnější. Slibné vyhlídky mají amalgamová čidla typu Ag/Hg a bismutové (filmové) elektrody, BiE resp. BiFE, protože obě konfigurace jsou jen minimálně toxické.

(ii) **Nasyčená (saturovaná) kalomelová elektroda, SKE** ... Tradiční srovnávací elektroda v polarografii je, jež byla určena i jako standardní referenční prostředí, ke kterému se vztahují půlvolné potenciály, $E_{1/2}$ [V], anorganických iontů a komplexů, i četných organických a biologických látek.

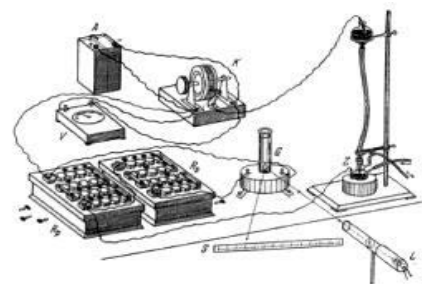
(iii) **Chloridostříbrná elektroda, Ag / AgCl** Je samozřejmě také použitelná, ať již jako taková, nebo v kombinaci s integrovaným solným můstkem (viz kap. *Potenciometrie*).



Obr.: Nasyčená kalomelová elektroda (SKE)
vlevo: historické uspořádání (ze začátku XX. století)
uprostřed a vpravo: schéma a současný komerční design.

■ **INSTRUMENTACE** ... Jako každá elektroanalytická technika, tak i *Heyrovského polarografie* prošla postupným vývojem z pohledu používaných sestav a s měřicím přístrojem samotným.

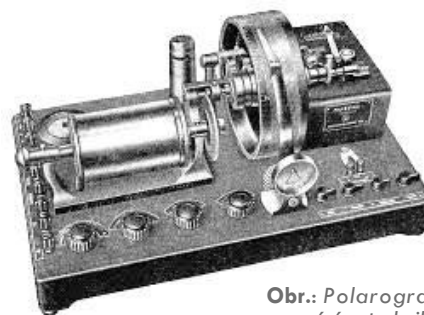
● **Sestava pro polarografická měření** ... Obr. vpravo je pohled na klasické uspořádání z 20- a 30-tých let (min. st.), jak je navrhl J. Heyrovský se spolupracovníky. Zahrnuje dnes již nepoužívané konstrukční prvky, jako (i) jednotka pro fotografické zaznamenávání polarogramů, (ii) mechanický potenciometr (*Kohlrauschův buben*) pro odvětvování napětí a již zmíněné (iii) rtuťové dno ve formě referenční elektrody. Dá se však říci, že všechny podstatné součásti na tomto schématu jsou zapotřebí i dnes, i když v jiné podobě.



Obr.: Polarografie, klasická sestava

Pozn.: Na obr. je znázorněn prototyp polarografu, který sestavili Heyrovský a Shikata (japonský spolupracovník, jenž se na konečné podobě zařízení podílel), ilustrující všechny součásti měřicí aparatury, včetně těch, které nejsou patrné na běžných schématech příslušného elektrického obvodu. Je tu např. vidět zdroj polarizačního napětí, klasická baterie (vlevo nahoře) či způsob snímání referenční škály pro fotozáznamy registrovaných polarogramů.

● **Přístroje I. generace** ... Reprezentují je vesměs rozložené sestavy, dané možnostmi v dobové konstrukci elektrických a mechanických prvků, z nichž se takové aparáty skládaly. Obr. vpravo zobrazuje komerční přístroj z konce 30-tých let, jenž se poněkud odlišuje od původního prototypu (patrný je např. menší *Kohlrauschův buben*; srovnej se snímkem v kap. Úvod). Netřeba dodávat, že aparát na fotografii je pouze samotný polarograf, bez DME a snímacího zařízení pro záznam polarogramů. V českých zemích se polarografy takovýchto konstrukcí začaly sériově vyrábět ve firmě *Zbrojovka Brno*.



Obr.: Polarograf z rané éry techniky

● **Přístroje II. generace** ... Zhruba v polovině minulého století se začínaly objevovat výkonnější aparáty, v nichž některé funkční prvky začaly přebírat elektronky a operační zesilovače. (Díky tomu také zmizel typický artefakt prvních polarografů – mohutný bubnový potenciometr.) Přístroje těchto konstrukcí mohly již nabídnout první modulace potenciálové rampy a tím také modernější polarografické techniky (např. AC- a tast-), k dispozici byly i některé jednoduché testy funkčnosti elektrodového zapojení a tzv. "Dummy Cell" ke kalibraci potenciostatu. K nezbytným perifériím potom patřily liniové zapisovače "X-t", mnohdy větší než polarografy samotné (viz obr. vpravo).



Obr.:
Polarograf II. generace s připojeným liniovým zapisovačem
Model firmy Laboratorní přístroje, n.p.; (typ "LP02", rok 1960)

● **Přístroje III. generace** ... **Obr.** vpravo zachycuje dvojici přístrojů, reprezentující již období převažující elektroniky, ačkoli oba modely byly ještě analogové. Šlo o univerzální analyzátory, umožňující i voltametrická měření, včetně variant s modulací potenciálu. Obsahovaly již četné moderní elektronické prvky, hlavně operační zesilovače a tranzistory. Pro polarografii byly tyto přístroje propojovány s různými, laboratorně sestavenými konstrukcemi DME, záznamy registrovány mechanicky na zapisovačích "XY" s inkoustovými pery. Možné již ale bylo spojení s PC, přes AD/DA převodníky. Oba aparáty předznamenaly i novou éru, kdy se přestalo používat názvů "Polarograph" a nahradil je obecnější termín "Electrochemical Analyzer".



Obr.: Polarografy III. generace, jež vyráběly Laboratorní přístroje, a. s., Praha; modely "PA-1 (menší nahoře) a PA-3", léta 1975-85).

■ **EXPERIMENTÁLNÍ PODMÍNKY** ... Polarografická měření v tradiční podobě vyžadují odpovídající podmínky. Vedle parametrů, ovlivňující vlastnosti pracovní elektrody DME, tj. zvolená doba kapky a její průtok, je to zejména nutnost používat měřený roztok jako základní popř. nosný elektrolyt.

● Vedle udržování analyzované látky v roztoku v podobě příslušných iontů nebo u neutrálních molekul jako jejich rozpustné formy, má takový elektrolyt další důležité funkce:

(i) potlačení migrace elektroaktivních látek ... Realizuje se přidávkem silného, zcela disociovaného elektrolytu o dostatečně vysoké koncentraci, obvykle v rozmezí 0,05 až 2 mol.l⁻¹. K tomuto účelu se hodí anorganické soli (KCl, Na₂SO₄) minerální kyseliny (např. HCl, HNO₃), silné zásady (např. NaOH, [R₄N]⁺OH⁻), pufrы (např. CH₃COOH + CH₃COONa, NH₄Cl + NH₃, Brittonův-Robinsonův p.) nebo jejich směsi;

(ii) vytvoření konstantní iontové síly ... Přítomnost silného elektrolytu v dostatečné koncentraci potlačuje hodnoty difúzních potenciálů a stabilizuje aktivitní koeficienty elektroaktivních látek;

(iii) potlačení ohmické polarizace ... Děje se tak přidáním dostatečně vysoké koncentrace elektrolytu, tedy stejný přístup, jaký byl popsán v bodě (i) pro potlačení migrace. Přítomnost disociovaných iontů pak podstatně sníží elektrický odpor roztoku, označovaný rovněž jako ohmický spád, $U_{sol} = i \cdot R$;

(iv) stabilizace elektrokinetického potenciálu ... Vytvoření pokud možno konstantních podmínek na ustavené elektrodové dvojvrstvě (EDL), jejíž elektrické vlastnosti charakterizuje právě tento parametr, sídlící na pomezí kompaktní a difúzní Helmholzovy vrstvičky, tedy v řádu μm od povrchu elektrody.

(v) úprava podmínek měření pro potřeby analýzy ... Zde se jedná o procesy, jako regulace pH, potlačení vlivu látek rušících stanovení, vytvoření podmínek pro vyvolání předřazené reakce, jež ze stanovované látky vytvoří derivát s lepšími analytickými vlastnostmi apod.

● K dalším experimentálním podmínkám lze zařadit rozsah potenciálů — tzv. potenciálové okno —, který přístroj zadává jako interval, odkud a kam se má elektrodě vnučovat potenciál s pozvolným lineárním časovým poklesem. K tomu účelu se nastavuje počáteční a koncový potenciál, E_{INIT} a E_{FIN} (z angl. "Initial" resp. "Final") a rychlost nárůstu polarizačního napětí, v, tzv. "scan". Pozn. 12)

● Na závěr tohoto odstavce je nutno ještě zmínit odstraňování kyslíku, rozpuštěného v měřených roztocích, Pozn. 13) jenž ruší během katodických redukci. Molekulární kyslík je vysoce reaktivní a jednak může oxidovat látky v roztoku, jednak je redukován sám za vzniku rušivé odezvy odpovídající dvoustupňové přeměně: $O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$ a $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$ (6a,b)

Poznámky:

12 ... V tradičních polarografických měřeních jsou typické hodnoty $E_{INIT} = +0,2$ až $-0,3$ V vs. SKE, $E_{FIN} = -1,0$ až $-1,5$ a výjimečně i přes $-2,0$ V vs. SKE. Hodnoty scanu se nastavují v rozmezí $v = 0,5$ až 5 mV.s⁻¹, tzn. jako poměrně pomalý průběh polarizace, kdy záznam křivky trval i několik minut. Takto nízké hodnoty byly nutné z důvodu zachování ustálenosti systému, tj. časové nezávislosti, a tím i platnosti vztahů, odvozených za těchto podmínek.

13 ... Pro odstraňování kyslíku z polarografovaných roztoků se používá probublání inertním plynem, jako je argon či levnější dusík. Zkušenosti ukazují, že k důkladnému odstranění O₂ je třeba bublat minimálně 5 a někdy i 10 min.

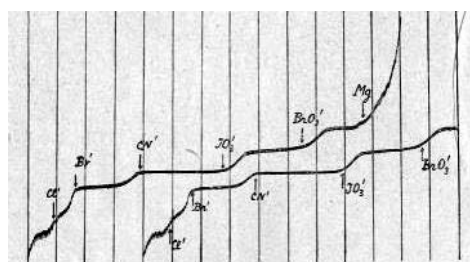
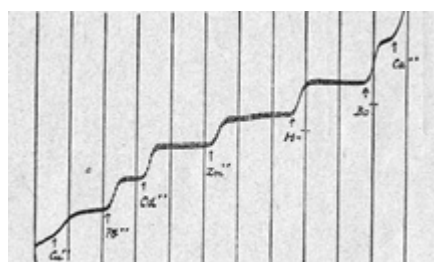
■ **VYUŽITÍ POLAROGRAFIE:** K charakterizaci možností techniky používané již téměř století není tak složité vymezit převažující oblasti uplatnění. U Heyrovského polarografie to jsou (i) **elektrochemická měření**, koncipovaná teoreticky a zaměřená na studium chování látek při redukcích na DME. Poté následují (ii) **elektroanalytické aplikace** s metodami pro praktická stanovení nejrůznějších látek. Při podrobnějším pohledu na jednotlivé postupy lze samozřejmě nalézt také (iii) **experimenty na pomezí** obou výše definovaných kategorií.

● Pokud se srovnává (i) **klasická éra**, tzn. 20-tá až 60-tá léta, a (ii) **pozdější období od 70-tých let** do konce století, nelze přehlédnout, že polarografie se stále více využívala k výzkumu elektrodových dějů, zatímco analytické aplikace ubývaly. Léta nového milénia, tj. (iii) **poslední období**, tyto trendy jen potvrzují, přičemž rozdíly ve využití v obou hlavních kategoriích se nadále prohlubují. Důvod pro takové směřování je v podstatě dvojitý: (1) téměř **neměnná pozice DME**, jakožto spolehlivé elektrody sloužící jako **rovnávací standard**, a to navzdory kontroverznímu ekologickému profilu rtuti v posledních dekadách a přes překotný vývoj nových typů elektrod a detektorů. Ale na druhé straně je právě tato (2) **konkurence nových elektrodových konfigurací** příčinou, že polarografie s obecně horšími detekčními schopnostmi je v elektroanalýze využívána stále méně.

■ **Polarografie v anorganické analýze** ... Detailní rozpracování teoretických principů techniky a především **rozsáhlé studie** různých nejrůznějších **anorganických iontů a komplexů** se odrazily i v tom, že v klasické éře polarografie bylo vypracováno **široké spektrum elektroanalytických metod** pro četné **kationty a anionty**, elektroaktivní **komplexy**, ale i některé **neutrální molekuly**.

● Polarografie byla využívána především pro **studie chemických rovnováh**, v nichž se účastní různé anorganické ionty a komplexy. Mimo jiné jde o: (i) **určování mocností** redukovaných iontů přes vyhodnocení počtu vyměňovaných elektronů, (ii) **vyhodnocování rovnovážných dat**, např. standardní redoxní potenciály, $E^{0_{Ox/Red}}$; disociační konstanty, K_{HA} a K_{BOH} , konstanty stability komplexů, β_{ML} a jejich přesné stechiometrické složení; nebo (iii) **kinetické aspekty** příslušných redukcí.

● Polarograficky lze stanovit řadu kationtů a aniontů (viz dvojice polarogramů na **obr. dole**) v nejrůznějších typech vzorků, mnohdy i se značně složitou matricí. Je tu však výrazné omezení – **limitovaný koncentrační dosah** polarografických měření, kde koncentrace, které lze spolehlivě stanovit, dosahují max. $1 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ ($\approx 0,1 \text{ mg.l}^{-1}$, pro analyt o $M_r(i) \approx 100$). Proto se **anorganická polarografická analýza** rozšířila jen ve vybraných oborech, jako např. **chemická výroba, geologie, hutnictví a sklářství, potravinářství** ^{Pozn..14)} a **klinická analýza**. ^{Pozn..15)} Naproti tomu **environmentální analýza**, v současnosti asi největší oblast uplatnění elektrochemických technik v anorganické analýze, byla pro polarografii tabu, a to z již zmíněných důvodů slabší detekční schopnosti pro analyty na velmi nízkých koncentračních úrovních, běžně pod $1 \times 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$.



Obr.:
Polarografická spektra více iontů
vlevo ... redukce vybraných kationtů (0,3M NaAc, $c_i = 0,1 \text{ mM}$)
vpravo ... redukce vybraných aniontů (0,5M NaClO₄, $c_i = 1 \text{ mM}$)

Poznámky:

14 ... V potravinách byly polarograficky stanovovány např. ionty těžkých kovů, ale zájem byl i o NO_2^- a SO_3^{2-} , jakožto tradiční konzervační látky. Mezi analyzovanými vzorky byly také minerální vody, ovocné nápoje, pivo a víno; vybrané druhy ovoce a zeleniny, masné výrobky a některé mléčné produkty. Obvykle byly jednotlivé postupy kombinovány se separačními kroky, jako je extrakce, destilace či izolace na kolonách.

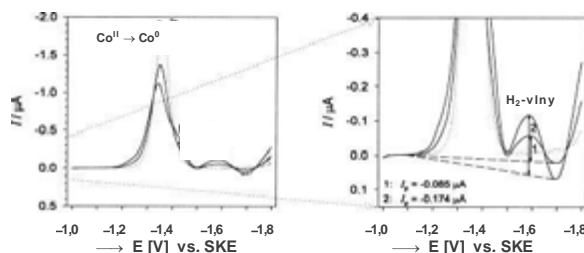
15 ... Ještě složitější postupy vyžadovaly biologické materiály; často musely být kombinovány s mineralizacemi vzorků v kyselinách popř. s jejich tavením, než mohly být polarografovány. Pozornost se opět soustředila na vybrané těžké kovy (Cd, Pb a Cu), ale byla popsána i stanovení Fe, Co a Ni, Mg a Ca; např. v moči, krvi nebo ve vlasech.

● **Polarografie v analýze organických a biologicky aktivních látek** ... Rozsáhlé teoretické zázemí klasické polarografie se projevilo ještě větší měrou v organické a biologické analýze. Právě tzv. **molekulární elektrochemie na rtuťových elektrodách** je nástrojem, který si díky unikátním vlastnostem kovové rtuť udržuje své **výsadní postavení** i v současné době, kdy si lze vybírat z nepřeberného množství jiných elektrod a měření technik.

■ Polarograficky lze studovat všechny látky, které jsou **elektroaktivní**. Neznamena to však, že jde pouze o (i) **elektroodové redukce**, ale cenné poznatky lze získat i z měření, kde se uplatňují (ii) **neelektrolytické jevy**, např. adsorpce a desorpce, disociace a asociace, transmutace a intramolekulární přesmyky, ale i prokázaná existence různých přechodných forem, jako jsou intermediáty a molekulové radikály. K těmto účelům slouží **kombinace** polarografických měření **s jinými elektrochemickými technikami** (např. potenciometrie nebo coulometrie), ale i některými neelektrochemickými měřeními, jako např. UV/Vis a IČ-spektrometrie, nebo NMR a MS, jako účinné nástroje pro identifikaci polarograficky redukovatelných produktů.

● **Polarografická analýza organických látek** zahrnuje stanovení (elektroodově redukovatelných) látek, jmenovitě: (i) nitro- a nitrosolátky, (ii) azosloučeniny, (iii) aldehydy a ketony, vybrané (iv) karboxylové kyseliny, ale i substituované (v) furany, thiazoly, pyridiny a imidazoly (např. jako některé alkaloidy). Velmi důkladně byla rozpracována **polarografie ve farmaceutické analýze**, kde byly v centru pozornosti vybraná **léčiva, podpůrné a vitaminové preparáty**, mezi jinými (v abecedním pořadí): antipyrin, barbituráty, efedrin, chinin, insulin, morfin, sacharin, strychnin a vitamíny B₁₂ resp. C. Obdobně pestré jsou aplikace **polarografie v klinické analýze**, kde **biologicky důležité sloučeniny** reprezentovaly: **aminokyseliny** (např. cystin a glutathion), **aminofenoly** (dopamin), **tuky** (glycerin, cholesterol), **cukry** (glukóza a fruktóza) a některé **hormony** (insulin, testosteron). Konečně lze uvést i **typy biologických vzorků a materiálů**, v nichž byly farmaceutika a bioaktivní látky identifikovány a stanovovány. Jmenovitě šlo o: **krev, moč, mozkomíšní mok, nitrooční tekutiny**, (v) **sliny a slzy a řezy či štěpy** z jater, ledvin, kůže a kostí.

Pozn.: V oblasti polarografie biologicky důležitých látek znovu zviditelnila českou elektrochemickou školu tzv. **Brdičkova reakce**, nazvaná po svém objeviteli a využívající **katalytické vylučování vodíku**, jež doprovází redukci komplexu typu $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ se sloučeninami, jež v molekule obsahují thiolovou skupinu, -SH (viz obr. vpravo). V 50- a 60-tých letech min. st. byla metoda testována pro nespécifickou diagnózu rakoviny a dodnes je doporučována ke stanovení organických a biologicky látek se skupinou -SH, jako jsou např. některé sirsaté aminokyseliny.



Obr.: Polarografické sledování průběhu Brdického reakce za různých podmínek. **vlevo** ... celkový pohled; **vpravo** ... detail.

● **Metody kvantitativní analýzy v polarografii** ...

Po grafickém vyhodnocení naměřených vln (viz obr.) jsou ke zjišťování neznámé koncentrace používány **tradiční metody kvantitativní analýzy**, ale i některé postupy, navržené a vyvinuté speciálně pro polarografická měření:

(a) **metoda standardního roztoku (MSR)** a její **dvě varianty** podle typu standardu, u něhož je přesně známa koncentrace:

● **m. normálního vzorku** (někdy také "normálu", připraveného přímo z analyzovaného materiálu, a proto s **původní maticí**)

● **m. standardního vzorku** (se **simulovanou maticí**, připravený namícháním z vhodných chemikálií)

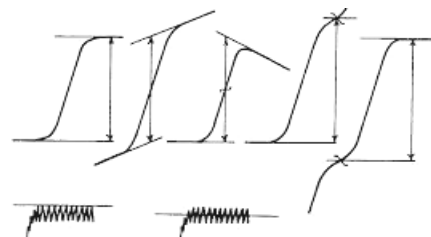
(b) **metoda kalibrační křivky (MKK)**, se **sérií standardních roztoků**, "1 až n", s rostoucí koncentrací látky;

(c) **metoda standardního přídávku (MSP)**, a opět její **dvě varianty** podle počtu použitých roztoků:

● **s jedním roztokem** (analogie běžné verze) resp. ● **se dvěma roztoky** (patří již ke speciálním postupům)

(d) **metoda poměru dvou vln** (také "m. vlnového kvocientu"; víceméně postup, vycházející z principů MSR)

(e) **metoda absolutní** (jediný postup, jenž **nevyžaduje srovnávání** a vychází ze vztahu: " $c_x = i_D / I \cdot m^a \cdot t^b$ ").



Obr.: Vyhodnocování polarografických vln

POLAROGRAFIE S NERTUŤOVÝMI ELEKTRODAMI

■ Přes takřka neotřesitelnou pozici DME v polarografii se tu a tam objevovaly pokusy používat nertuťové alternativy, ve snaze: (i) nahradit rtuť kapalinou či tekutinou, jež by se obnovovala stejně snadno jako DME a přitom byla ekologicky přijatelnější než rtuť; (ii) získat elektrodu s obnovitelným povrchem, jejíž materiál by narozdíl od rtuťi odolával oxidaci a mohl tudíž posloužit pro měření v anodickém režimu a v kladné oblasti potenciálů.

(i) Bismutová amalgamová kapková elektroda (Bi/Hg-DE) ... Jde zřejmě o historicky nejstarší pokus, jenž se objevil již v polovině min. st. a využíval tekutý amalgam typu Bi(Hg)_x . Výsledná konfigurace byla údajně plně funkční, ale pro velmi nízký obsah bismutu (cca 3% hm.) ji nelze považovat za plnohodnotnou alternativu DME, ale spíše za její chemicky modifikovanou formu.

(ii) Galliová kapková elektroda (GaDE) ... Velmi nízký bod tání kompaktního gallia — tento kov taje za normálního tlaku již při 30°C , za sníženého tlaku dokonce za pokojové teploty — a poměrně vysoká chemická stálost zaujaly některé elektrochemiky natolik, že se o konstrukci GaDE pokusili.

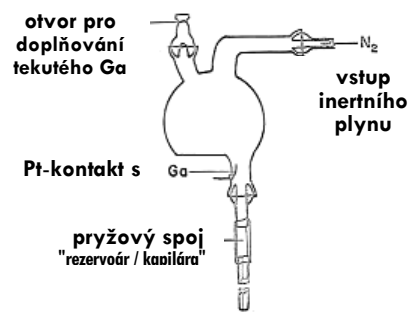
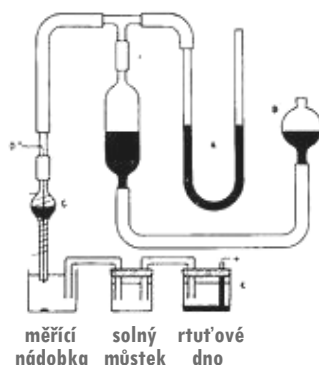
• První návrhy spadají do období 40-tých a 50-tých let, kdy nejprve *Steinberg* a *Nachtrieb* testovali GaE v podobě eutektických slitin (b.t. pod 200°C) a po nich přišli *Giguère* a *Lamontagne*, s reálnou konstrukcí GaDE (viz obr. dole, vlevo). Ani jejich konfigurace nezůstala poslední a následovaly další (obr. dole, vpravo).

Obr.:
Galliová kapková elektroda ve dvou různých vyhotoveních

uprostřed ... celková sestava, vč. aparátu ke kontrole tlaku i připojení referentní elektrody.

Legenda: **A:** manometr, **B:** zásobník tekutého gallia, **C:** mini-rezervoár, **D:** elektr. kontakt (vsunutý Pt-drátek)

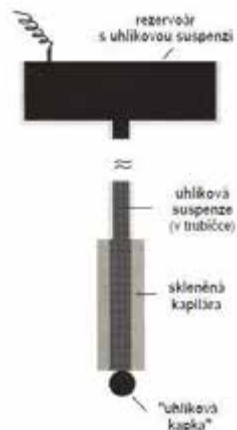
vpravo ... detail další GaDE (legenda je přímo ve schématu.)



Pozn.: Přiváděný dusík sloužil pro vytlačování tekutého gallia

(iii) Uhlíková kapající elektroda (CDE, z angl. "Carbon Dropping Electrode"); koncept ... První snahy rozšířit polarografická měření o anodické oxidace organických látek pocházejí z konce 50-tých let a byl za nimi *R.N. Adams* z Univerzity Kansas (USA).

• Jak autor přiznal ve své monografii — a po mnoha letech potvrdil i jeho tehdejší student, *T. Kuwana*, kdo pokusy prováděl —, výchozím médiem byla suspenze práškového grafitu v organické kapalině. Celý koncept (viz obr.) však ztroskotal na malé vodivosti této směsi. Zajímavostí je, že výrazně hustší konzistence (obsahující více uhlíku a již dobře vodivá) nakonec vedla k objevu nového elektrodového materiálu, který byl autorem nazván "uhlíková pasta", ^{Pozn.16,17} a jenž se po naplnění do vhodného pouzdra osvědčil k účelu, ke kterému měla posloužit původně navrhovaná CDE.



Obr.:
Neúspěšné experimenty se suspenzí uhlíku (vlevo) vedly k objevu tvárné uhlíkové pasty (nahore)

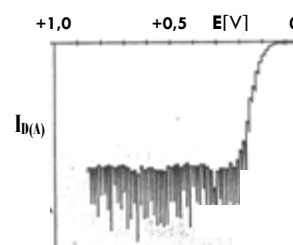
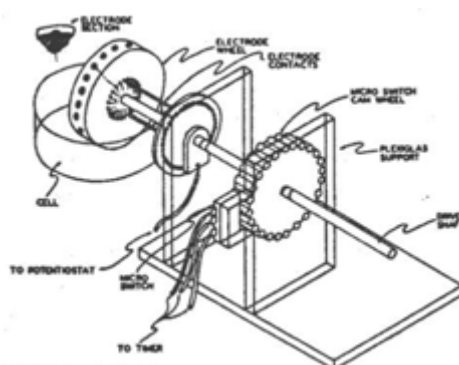
Poznámky:

16 ... Příslušné uhlíkové pastové elektrody (CPE) výrazně přispěly k vývoji a používání uhlíkatých elektrod, přičemž základní konfigurace se již zařadily mezi klasické elektrody pro elektrochemická a elektroanalytická měření. Dokládá to i samostatná kapitola, věnovaná těmto elektrodám, zařazená ve speciální části tohoto učebního textu.

17 ... viz také další strana

(iv) **Otáčivá kolová elektroda (RWE, z angl. "Revolving Wheel Electrode")** ... Obr. dole (uprostřed) znázorňuje jednu z nejpodivnějších konstrukcí elektrody, jaká byla kdy navržena; popsali ji Lawrence a Chambers na konci 60-tých let (min. st.). Celkovým vzhledem připomíná vodní mlýn, i když funguje odlišně. Kolo z plexiskla s 24 otvory, jež vyplňovala měkká uhlíková pasta,^{Pozn.17)} bylo poháněno elektromotorem a otáčelo se zčásti ponořené ve skleněná nádržce se zkoumaným roztokem.

• Účelem celé složité konstrukce bylo získat elektrodu s plně obnovitelným povrchem — tj. analogii DME —, která by díky zvolenému elektrodovému materiálu byla uplatnitelná i pro anodické oxidace. Povrch jednotlivých CPE se obnovoval manuálně, neboť pastu bylo možno otírat přímo na pomalu se otáčejícím kole (0,3 ot/s), jak se jednotlivé prohlubně vnořovaly z roztoku. Že autoři svého cíle dosáhli, dokazuje i záznam získaný při oxidaci organické látky, fenolu (obr. vpravo). Měl tvar typické polarografické křivky, včetně oscilací, odpovídající periodické obměně prohlubní s uhlíkovou pastou.



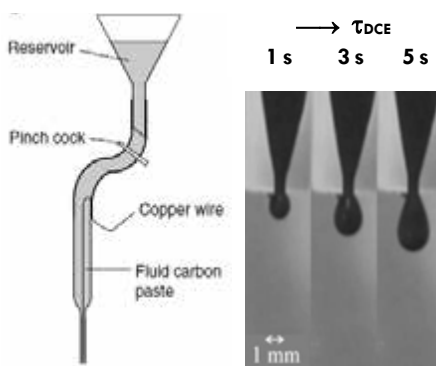
Obr.: Konstrukce RWE (vlevo), polarogram pro oxidaci fenolu (nahore)

Pozn.: Schéma je kopií originálního náčrtu v odborném článku obou autorů a jsou tu ponechány i původní popisky v angličtině.

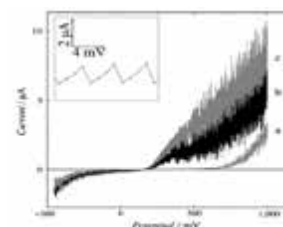
Pozn.: Opačná orientace os x, y je v souladu s tehdejšími zvyklostmi pro polarografii.

(v) **Kapající uhlíková elektroda (DCE), realizovaná konstrukce** ... V elektrochemii se osvědčily tzv. iontové kapaliny,^{Pozn.18)} jejichž vlastnosti inspirovaly některé elektroanalyticky k opětovné realizaci původního Adamsova záměru s DCE, který neuspěl s nevodivými organickými pojivy [viz bod (iii)]. Náznorným příkladem těchto snah jsou nedávné pokusy japonských elektrochemiků.

• Koncept DCE se podařilo realizovat až poměrně nedávno, kdy s fungujícím prototypem přišli *Tatsuma a Shiba*. Po testování několika ternárních směsí, jejichž součástí byla iontová kapalina nebo plastifikátor schopný vytvářet elektricky nabitě a vodivé iontové asociáty, nakonec navrhli tekutinu o složení: grafitový prášek (10 g) + dioktylfталát a diiodmethan (směs 1:1, objem 25 mL). Při odkapávání značně husté směsi pomáhalo malé čerpadlo. Funkčnost sestavené DCE (viz obr. vlevo) byla ověřena na oxidaci modelové organické látky (obr. zcela vpravo) a potom, při nových pokusech i teoreticky, s verifikací dat již předtím testovaného ferrocenu na modifikovaném tvaru *Ilkovičovy rovnice*.



Pozn.: Schéma je také kopií původního náčrtu s legendou v angličtině. Fotografie ve středu pak ilustruje vznik a růst kapek (s odkápnutím po 6 s) u použité směsi na bázi grafitu a iontového asociátu (DOF) ve svém rozpouštědle (CH_2l_2).



Obr.: Kapající uhlíková elektroda, schéma (vlevo), její reálný vzhled (uprostřed) a tvar (dole) polarografické křivky oxidace oxalátu ferrocenu, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{C}_5\text{H}_5\text{-COO}^{2-}$, při dvou různých koncentracích (b,c); křivka (a) dole je základní linie nosného elektrolytu.

Poznámky:

17 ... Konzistence uhlíkových past bývá poměrně specifická a vždy závisí na konkrétních komponentách k jejich přípravě. Totéž platí i pro vzhled takových směsí, jak ukazuje i snímek na předchozí straně. Ten příliš nenapovídá skutečnosti, že se jedná o tvárnou hmotu, jak je v legendě uvedeno. Je to však způsobeno tím, že uhlík (či grafit) a vybrané pojivo se homogenizují v třecí misce, a jelikož vzniklá hmotu je dost lepivá, musí se ze stěn seškrábat. Výsledkem je pak poněkud hrudkovitá konzistence na obrázku, k čemuž přispívá i fakt, že používané grafity vykazují značnou sorpční afinitu a s kapalným pojivem vytvářejí velmi kompaktní struktury.

18 ... Iontové kapaliny představují většinou tekuté sloučeniny hydrofobního charakteru, tvořené objemnými kationty a anionty (např. $\text{R}'\text{R}_3\text{N}^+$, PyH^+ resp. PF_6^- a $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$). Díky intramolekulární polaritě jsou elektricky dobře vodivé.

MODIFIKACE POLAROGRAFICKÝCH MĚŘENÍ

■ Zhruba od poloviny minulého století se začaly objevovat **nové techniky**, které nadále nesly pojmenování "polarografie", ale od původní Heyrovského varianty se již značně odlišovaly. Společně měly to, že pracovní elektrodou zůstala **rtuťová elektroda s obnovovaným povrchem**.

■ Následující odstavce uvádějí asi **nejdůležitější příklady**. Zatímco první tři představují **historické artefakty** poplatné době vzniku, jež při úrovni současné instrumentace ztratily svůj význam, se čtvrtou modifikací a jejích dvou variantách se lze tu a tam setkat i dnes.

Oscilografická polarografie

■ **PRINCIPY** ... Vnucovaný střídavý proud **sinusového průběhu**, je základem měření, u jehož zrodu stál opět **J. Heyrovský**. Vlivem charakteru vnucovaného proudu (viz **obr.** dole uprostřed) se **rtuťová kapka** chová jako **kondenzátor** a registrovaná odezva je **kapacitní proud, I_C** (**obr.** dole, vlevo), jenž hraje významnější roli než v klasické polarografii.

Obr.:

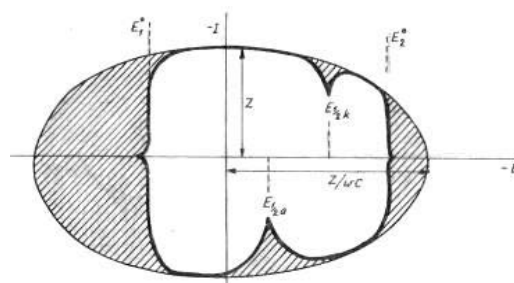
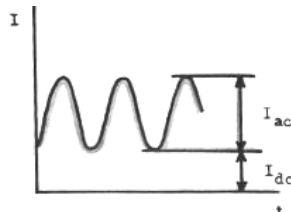
Oscilografická polarografie (OP) v grafickém zobrazení

uprostřed ... průběh vnucovaného střídavého proudu sinusového tvaru a jeho dvě složky (označené symboly)

vpravo ... typická elipsa oscilografické polarografie se základními charakteristikami (v legendě).

Vnucovaný proud tvoří:

I_{ac} ... střídavá složka
 I_{dc} ... stejnosměrná složka



kde: $E_{a,k}^0$... limitní anodický, resp. katodický potenciál,
 $E_{1/2(a,k)}$... potenciály anodické / katodické přeměny
 Z ... impedance, ω ... frekvence střídavého proudu.

Přítomný **depolarizátor**, jehož přeměna na elektrodě dává **faradický proud**, je potom zobrazen ve výsledném signálu, pro nějž znovu platí **zákon superpozice**, tzn.: **$I_{celk} = I_C + I_F$ (8a)**, kde kapacitní složka a příslušná elektrodová reakce je patrná jako "zářez" do průběhu jinak symetrické a uzavřené křivky, připomínající vejce (**obr.** nahoře, vpravo).

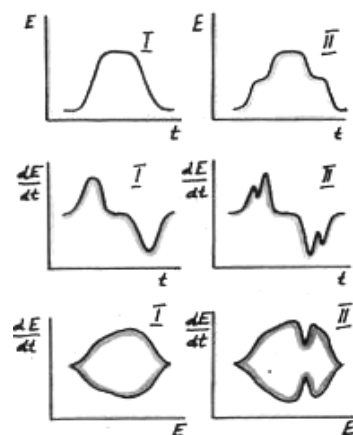
• Vztahy, jež charakterizují odezvu v OP a které zahrnuje všechny relevantní veličiny, lze odvodit z definiční rovnice pro proud sinusového průběhu a ze zásad měření za nestacionárních podmínek, kdy platí:

$$\sin^2(\omega.t) + \cos^2(\omega.t) = 1 \quad \text{a zároveň: } I^2/Z^2 + E^2/Z^2 \cdot C.\omega = 1 \quad (8b,c)$$

což je modifikovaná **rovnice elipsy**, které odpovídá i celkový tvar oscilogramů v souřadnicích "I-E".

• Registruje se tedy závislost "I-E", neboli v případě kapacitního proudu (kdy platí: $I_C = dE/dt$ a také $U_{VN} = E_{DME}$) potom "dE/dt-E", což jsou **elipsoidní křivky** pro OP nejcharakterističtější (viz také obr. vpravo, dole). Je však rovněž možné zaznamenávat i závislosti "E-t" resp. "dE/dt-E", jde o tzv. dynamický **chronopotenciometrický mód** (dvojice grafů na **obr.** nahoře a uprostřed).

■ **VYUŽITÍ:** V počátcích byla tato měření oblíbená pro **studium elektrodového chování** organických látek, postupně se z laboratoří vytrácela, jak pro nutnost používat **oscilograf**, tak zejména vlivem nástupu výkonnějších měřících technik, zejména cyklické voltametrie.



Obr.:

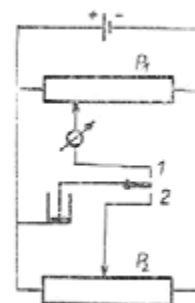
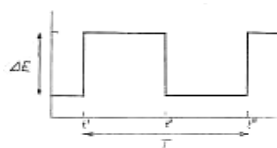
Odezvy v oscilografické polarografii ve třech rozdílných zobrazeních

I ... záznam základního elektrolytu,
II ... elektroaktivní látky (depolarizátor)

Polarografie s Kalouskovým přepínačem

■ **PRINCIPY** ... Modifikace polarografie, u níž se poprvé přistoupilo k eliminaci kapacitních proudů přístupem, jehož podstatou byla potenciálová rampa s vloženým pulsem, často i opakovaným.

• Kalouskův přepínač (také "komutátor"; obr.) funguje tak, že se nejprve měří redukce dané látky na DME, poté se elektrický obvod přepne mechanickým přepínačem (z pozice 1 do pozice 2) a provede oxidace té samé látky. Časový průběh potenciálu má tak charakter pulsu s amplitudou: $\Delta E = E_2 - E_1$ a doba trvání záporného / kladného potenciálu odpovídá periodě τ , která se event. opakuje. Popsaný postup měl i další variantu, kdy galvanometr byl zapojen samostatně a DME při sledované chemické reakci v bezproudovém stavu.



Obr.: Principy polarografie s Kalouskovým přepínačem

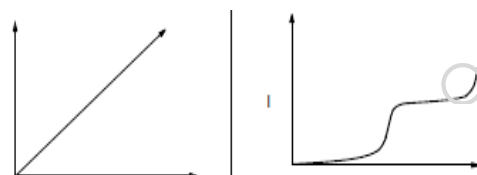
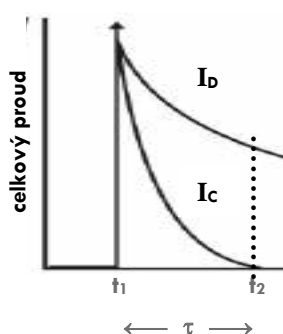
nahore ... opakovaný E -puls a jeho charakteristiky
vpravo ... schéma s přepínačem
P1: reostat, P2: přepínač; 1,2: pozice

■ **VYUŽITÍ** ... Určeno hlavně pro studium elektrodoových dějů, kdy přepínání dovolovalo měření jednoho z podsystémů, čímž bylo možné polarograficky „odhalit“ i nestálé produkty, podléhající následným reakcím.

Tast polarografie

■ **PRINCIPY** ... Její priorita ve vzorkování proudu ^{Pozn.19)}, který se pak zaznamenává jako závislost " I_{sc} vs. E ", přičemž výsledkem je opět polarografická vlna.

• V realizaci tast-p. se poprvé podařilo přístrojovou úpravou signálu výrazně snížit příspěvek kapacitního proudu v úhrnném signálu, I_{celk} [viz (6a)], u měření látek na nižších koncentracích. Princip je patrný ze schématu (obr. uprostřed). Zde naznačena eliminace I_c , popř. dalších nefaradických proudů, se využívá i v jiných technikách. ^{Pozn.20)}



Obr.: Tast polarografie v grafickém zpodobnění

nahore ... potenciálová rampa (vlevo), typická vlna depolarizátoru a následný rozklad elektrolytu (○)
vlevo ... princip vzorkování proudu, kdy se využívá maximálního rozdílu I_c a I_D při jejich časovém průběhu těsně před odkápnutím Hg-kapky (zde: a " t_2 ")

■ **VYUŽITÍ** ... Úprava signálu v režimu "tast" se projevila ve snížení meze detekce zhruba o jeden řád, nicméně platilo, že stále důležitější environmentální analýza zůstávala mimo možnosti polarografických měření.

Impulsová polarografie

■ **PRINCIPY A VYUŽITÍ** ... Tato modifikace je známa pod anglickými názvy "single-sweep" a "multi-sweep", kdy se na DME ke konci doby kapky vkládal puls pilovitého průběhu — a to jeden či více — a sledovala se příslušná odezva (viz obr.); původně na oscilopolarografu, později i digitálními analyzátory. Výhodou byla rychlost záznamů, nevýhodou složitější odečítání příslušných proudů.



Obr.:

Single-sweep polarografie:
Typický tvar registrovaných " I - E " křivek

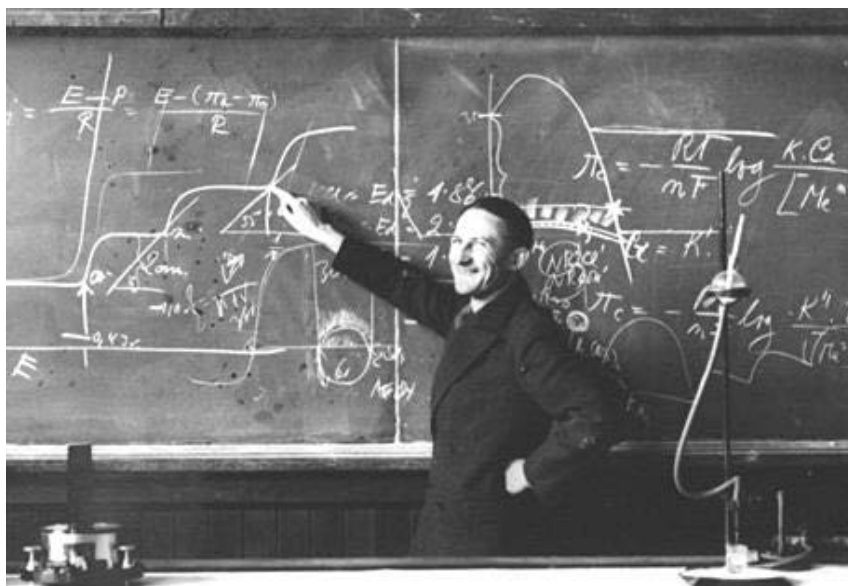
Legenda: *a* – měrná linie u paty vlny, *b* – měření maxima vlny.

Poznámky:

19 ... V anglosaském světě bývala tast polarografie známa i pod názvy "Strobe Polarography", popř. "Sampled-Current Polarography", jež oba vyjadřovaly hlavní poznávací charakteristiku – podobu resp. způsob vzorkování proudu.

20 ... Polarografická měření lze v zásadě kombinovat s režimy AC, NP, DP a SW, jejichž principy budou vyloženy v kap. "Voltametrie". Důvodem pro takové řazení je to, že právě měření s jinými elektrodami než DME, jsou pro moderní varianty s modulovanými rampami typičtější a v elektroanalytické praxi mnohem běžnější.

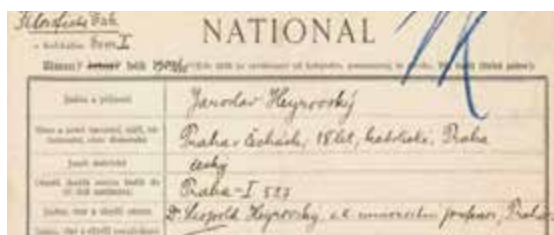
■ DODATEK I: Miniportrét objevitele polarografie a vědce světového jména



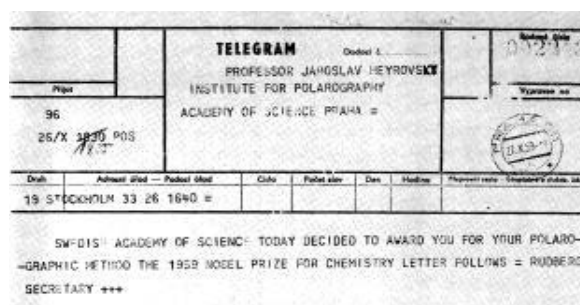
**Jaroslav
HEYROVSKÝ**

20. prosinec 1890,
27. březen 1967.

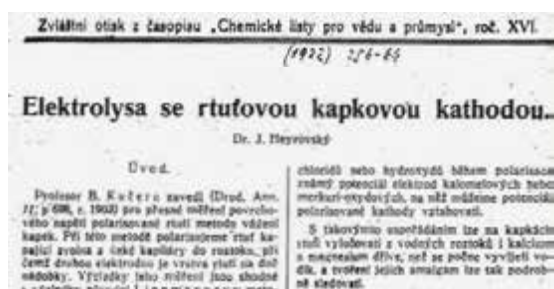
Začátkem 20-tých let minulého století položil základy polarografie a později zásadní měrou přispěl k jejímu rozšíření prakticky po celém světě. Je laureátem Nobelovy ceny za rok 1959, a to právě za objev a rozvoj polarografických měření



Obr.: Ukázka části úřední listiny se zápisem mladého J. Heyrovského ke studiu na FF UK (z roku 1909)



Obr.: Autentická podoba telegramu, jenž informoval Prof. Heyrovského o udělení Nobelovy ceny (za rok 1959)



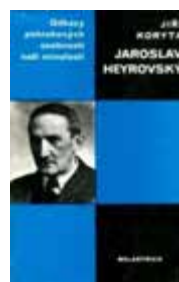
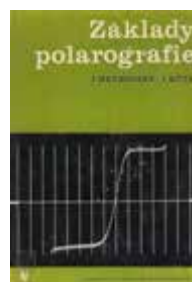
Obr.: Záhloví a úvodní část prvního vědeckého sdělení J. Heyrovského o polarografii (Chem. Listy, 1922)



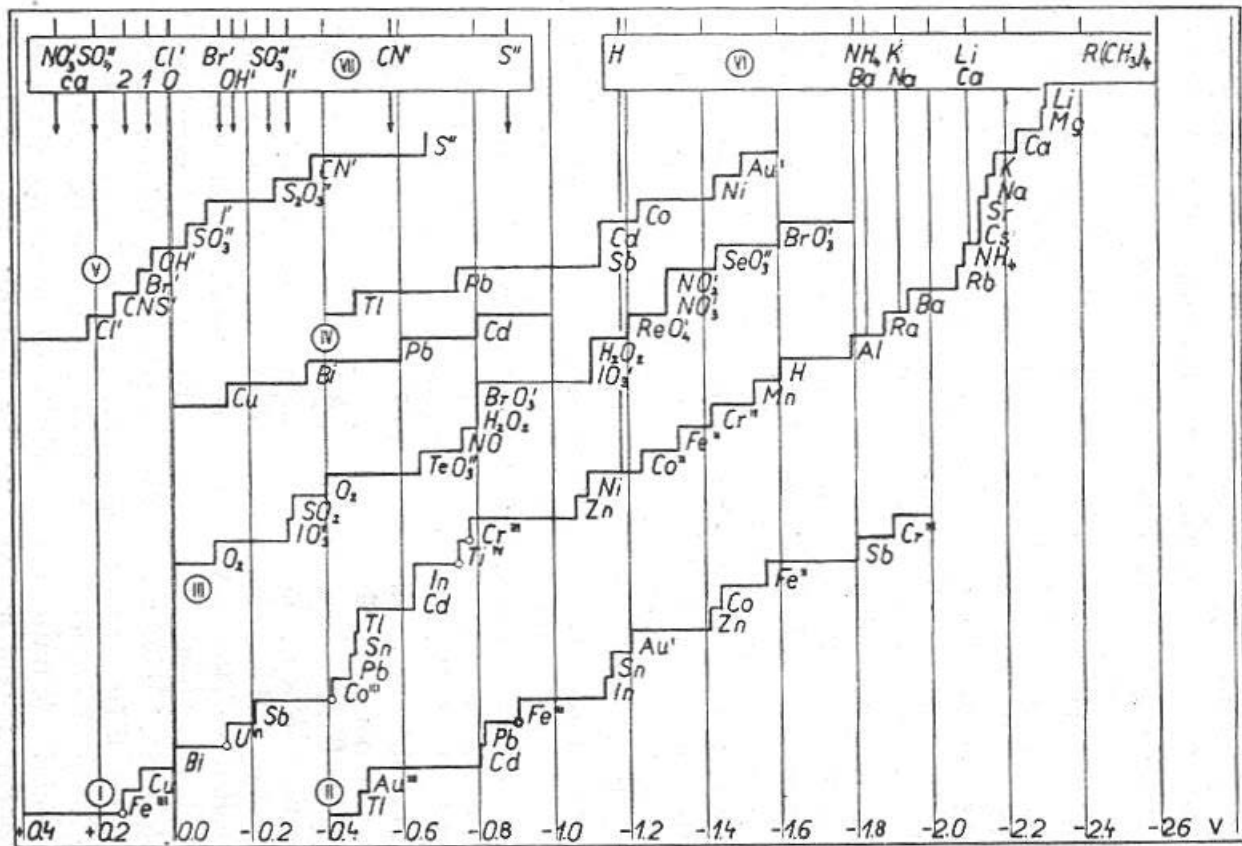
Obr.: Busta J.H. u vchodu do budovy Chemického ústavu PŘF University Karlovy v Praze

Obr. ►

Prof. Jaroslav Heyrovský byl nejen autorem vysoce ceněných monografií (viz trojice ukázek zleva), ale sám byl i tématem biografické literatury (ukázka přebalu knihy zcela vpravo).



■ **DODATEK II: Přehled půlvolných potenciálů v polarografii anorganických iontů**
(Normalizované hodnoty dle V. Majera^{*)}; převzato z cit. [1,2] a upraveno)



- Uvedené schéma udává **hodnoty půlvolných potenciálů**, které jsou — není-li uvedeno jinak — vztaheny k referenční kalomelové elektrodě s vnitřním elektrolytem o složení 1 M KCl. V klasické éře polarografie byla tato sestava známa pod názvem "normální kalomelová elektroda, NKE", neboť koncentrace 1 mol.l⁻¹ byla dříve označována jako (jedno)normální.
- Symboly římských číslic v kroužku pak označují:
 - I. vylučovací / redukční potenciály kationtů v kyselém až neutrálním roztoku;
 - II. vylučovací / redukční potenciály kationtů v zásaditém nebo alkalickém roztoku;
 - III. redukční potenciály aniontů a nedisociovaných molekul v kyselém, neutrálním až alkalickém roztoku, v případě aniontů NO₂⁻ a NO₃⁻ v roztoku 0,1 M LaCl₃;
 - IV. vylučovací / redukční potenciály některých iontů / atomů kovů, které vystupují v komplexních formách typu MeL_n; a) 10% roztok Seignettovy soli, b) 1 M KCN
 - V. depolarizační potenciály aniontů;
 - VI. vylučovací / redukční potenciály kationtů indiferentních elektrolytů, používaných asi v 1000-násobném přebytku pro eliminaci nežádoucího potenciálového / ohmického spádu v měřených roztocích;
 - VII. potenciály referenční elektrody v roztocích, jež obsahují běžné anionty o koncentraci 1 mol.l⁻¹; označení 0, 1, a 2 pak udává potenciál referenční elektrody ponořené do roztoku KCl o koncentracích 1 mol.l⁻¹; 0,1 mol.l⁻¹ a 0,01 mol.l⁻¹.

* **Majer, Vladimír** (1903-1998) ... Český jaderný a fyzikální chemik, žák Prof. Heyrovského. Polarografii se zabýval před II. světovou válkou, později se již věnoval především jaderné chemii.

[1] Ilkovič D.: **Polarografie (Jaroslava Heyrovského)**. Jednota čs. matematiků a fyziků, Praha; 1940.

[2] Spálenka M.: **Příručka polarografické anorganické analýzy**. SNTL, Praha; 1961.

■ **DODATEK III: Úplné odvození Ilkovičovy rovnice pro difúzní proud v polarografii** (zpracováno s využitím [1-3]*, včetně některých citací z textu a použitých obrázků)

● **ÚVOD:** Ilkovičova rovnice matematicky popisuje jeden z klíčových vztahů v polarografii s kapající rtuťovou elektrodou (DME) a v době svého vzniku představovala i určitý milník v elektrochemii jako takové. Dokládají to i slova J. Heyrovského, která objevitel polarografie uvedl v Předmluvě ke knižní prvotině D. Ilkoviče (cit. [1]): „Po roce 1933, kdy vyšla moje první monografie *„Použití polarografické metody v praktické chemii“* byly učiněny nové objevy podstatné důležitosti pro rozvoj polarografie. Mám tu zejména na mysli teorii proudů difúzních, jež určují kvantitu a pro kterou odvodil právě dr. Ilkovič vyšší matematikou vzorec, jenž si — a to již pod jeho jménem — vydobyl přední pozici ve světě, jakožto nejexaktnější zákonitost moderní elektrochemie“.

Z odstupu téměř jednoho století je možno o hodnocení Ilkovičovy rovnice v takových superlativech polemizovat, protože představuje vztah vyhovující jedné konkrétní elektrochemické metodě / technice a jeho platnost je omezena na použití určitého typu elektrody; podobných exaktních formulí lze v současné elektrochemii a elektroanalýze nalézt celou řadu. Pravdou však zůstává, že tenkrát, v době svého vzniku, představovalo zveřejnění rovnice pro difúzní proud na DME průkopnický počín, inspirující k následování tehdejší i pozdější fyzikální chemiky a elektrochemiky. A jelikož samotné odvození je učebnicovou ukázkou dokonalé souhry vědecké erudice s patřičným přístupem k problému, s přesnou formulací daných podmínek pro již platné zákonitosti, a v neposlední řadě i umu při samotném matematickém řešení, je užitečné si postup, jenž Ilkovič při odvozování své rovnice použil, připomenout i zde, v následujících odstavcích tohoto dodatku. (Pozn.: V celé šíři a podrobněji je tato problematika zpracována v cit. [2], na str. 53-62).

● **OSOBNOST D.I.** (dle [3]): Dionýz Ilkovič (1907-1980), původem východoslovenský Rusín, zahájil vědeckou i pedagogickou dráhu v Praze, kde studoval na PŘF UK. Na tamějším *Chemickém ústavu* zůstal i poté, kde se zařadil do týmu Prof. Heyrovského a patřil k první generaci jeho žáků. V polarografii se věnoval teoretickým aspektům, např. polarizaci na DME, závislostem s difúzním proudem nebo tzv. polarografickým maximům. Po obhájení působil nějakou dobu jako středoškolský učitel, ale během II. světové války se vrátil na Slovensko, kde se již naplno věnoval svému hlavnímu oboru, fyzice. Po válce se významným dílem zasloužil o budování slovenského vysokého školství technického zaměření a ve zbývajícím období kariéry působil jako vysokoškolský pedagog. Byl autorem legendárních učebnic *Fyzika a Fyzika I+II*.



D. Ilkovič

● **PŘÍSTUP K PROBLÉMU:** Svoji rovnici odvodil Ilkovič speciálně a cíleně pro elektrodu typu DME, která se používala, až na výjimky, jako jediná pracovní elektroda v klasické polarografii. Při formulaci problému a při samotném odvození rovnice pro difúzní proud vycházel z několika základních předpokladů, z nichž některé nebyly do té doby formulovány. Lze je shrnout asi následovně: (a) zjednodušený model transportu podle *II. Fickova zákona* s časovou závislostí v jednom směru neboli postulování lineární difúze, jakožto určující hnací síly přísunu elektroaktivní látky "i", jejíž přeměna na elektrodě vyjadřuje náboj a následně proud, I_D ; (b) rtuťová kapka se pravidelně obnovuje a má přesně kulový tvar; (c) v bezprostřední blízkosti elektrody rtuťové kapky je koncentrace látky považovaná za nulovou, c_0 ; (d) povrch kapky se mění konstantní rychlostí s jejím růstem a působí proti směru difúze. Konečný tvar *Ilkovičovy rovnice* zahrnuje veličiny, pomocí nichž je definována jak elektrická povaha a faradický původ proudu, tak geometrické parametry Hg-kapky, ale i vlastnosti prostředí, v tomto případě prostřednictvím difuzivity v roztoku, parametru typického pro každou látku:

$$I_D = 0,7336 \cdot z_i \cdot F \cdot D_x^{1/2} \cdot m_{Hg}^{2/3} \cdot t_{Hg}^{1/6} \cdot (c_i - c_{i0})$$

Ilkovičova rovnice (v původním tvaru)

Význam jednotlivých veličin a symbolů: 0,7315 ... číselná konstanta; $z_i \cdot F$... tzv. farad(ay)ický člen (kde: "z_i" je počet vyměňovaných elektronů, F ... Faradayův náboj, 96 485 C.mol⁻¹); D_x (někdy D_i) ... difúzní koeficient (v m².s⁻¹); m_{Hg} ... hmotnostní průtok neboli rychlost odkapávání rtuti (m³.s⁻¹); t_{Hg} ... doba kapky (s); c_i, c_{i0} ... koncentrace v hloubi roztoku, resp. v těsné blízkosti elektrody, pokud je třeba tyto koncentrace navzájem rozlišovat.

■ Použitá literatura:

- [1] Ilkovič D.: *Polarografie (Jaroslava Heyrovského)*. Jednota čs. matematiků a fyziků, Praha; 1940.
 [2] Tockstein A.: *Theoretická polarografie*. Přírodovědecké nakladatelství, Praha; 1952.
 [3] Dubnička S., Ilkovič V.: *Profesor Dionýz Ilkovič*. Jednota čs. matematiků a fyziků, Praha; 2015.

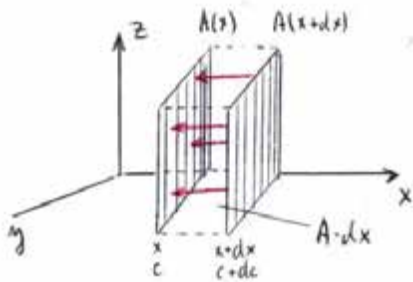
■ Sestavení parciální rovnice difúze

Dochází-li na elektrodě k elektrodovému ději, při němž se jedna látka přeměňuje v druhou, dochází ke změně koncentrací v těsném okolí elektrody. Tyto koncentrační změny vyvažuje **difúze**, tj. proces vyjadřující **samovolný transport hmoty** z místa o vyšší koncentraci do místa s koncentrací nižší.

Tento spontánní přesun v uvažovaném systému trvá až do okamžiku, kdy se koncentrační rozdíly vyrovnají, přičemž rychlost, s níž systém dospěje do rovnovážného stavu, závisí na vzájemném rozdílu obou koncentrací. Jejich nerovnost vyjadřuje **veličina**, nazývaná **koncentrační spád** neboli **gradient**, přičemž chování v takových systémech popisují **Fickovy zákony difúze**. [Odvodil je a v roce 1855 zavedl německý fyziolog **Adolf G. E. Fick** (1829-1901; **obr.**), inspirovaný předchozími experimenty a pozorováními, které již v první polovině XIX. století prováděl v Anglii **Thomas Graham**.]



A.G.E. Fick



Obr.: Lineární difúze v souřadnicích x, y, z (kde symbol A značí vyšrafované plochy)

Model jednorozměrné difúze v prostoru je znázorněn na **obr.** vlevo, s definicí veličin, potřebných k vyjádření reálného průběhu transportu v oblasti, vymezené dvěma svislými rovinami. Schéma a směr šipek naznačují, že plocha vpravo představuje výchozí rovinu, kde má látka vyšší koncentraci, než u plochy vlevo. Zavede-li se pro uvažovanou látku "i" o počtu částic "n" difúzní koeficient v daném prostředí, D_i , vystihuje situaci na obrázku vztah:

$$- \frac{dn}{dt} = D_i \cdot A \left(\frac{\partial c(x)}{\partial x} \right) \cdot t \quad \text{I. Fickův zákon} \quad (1)$$

přičemž uvedené znaménko "-" v diferenciální rovnici (1) vyjadřuje směr koncentračního spádu, tzn. od vyšší koncentrace k nižší.

- Pro počet difundujících částic, který je funkcí polohy (na **obr.** nahoře vyjádřené veličinou x) mezi oběma vymezenými rovinami, platí následující rovnost:

$$dn(x) - dn(x+dx) = -D_i \cdot A \left(\frac{\partial c(x)}{\partial x} - \frac{\partial c(x+dx)}{\partial x} \right) \cdot t \quad \text{Bilance množství částic při difúzi} \quad (2a)$$

Uvedená bilance zohledňuje, že počet částic na ploše $A(x)$ je jiný než na ploše $A(x+dx)$. Po zavedení elementárního objemu, $A \cdot dx$, lze vydělením rovnice (2a) tímto členem získat:

$$\frac{dn(x) - dn(x+dx)}{A \cdot dx} = -D_i \left(\frac{\partial c(x)}{\partial x} - \frac{\partial c(x+dx)}{\partial x} \right) \cdot t \cdot \frac{dt}{dx} \quad [\text{po zavedení } A \cdot dx] \quad (2b)$$

$$\frac{dn(x) - dn(x+dx)}{A \cdot dx \cdot dt} = -D_i \left(\frac{\partial c(x+dx)}{\partial x} - \frac{\partial c(x)}{\partial x} \right) \cdot t \cdot \frac{1}{dx} \quad [\text{po úpravě a změně znaménka}] \quad (2c)$$

Přírůstek " $dn(x) - dn(x+dx)$ ", vyjádřený pro jednorozměrný systém, je **změna počtu částic resp. počtu molů na dráze** mezi x a dx , kdy pro zavedený elementární objem platí: $V = A \cdot dx$ a tudíž $dc = dn/dV$. Uvedené rovnice (2b,c) pak definují zjednodušený **model transportu jedním směrem**, kde se předpokládá, že částice přítomné na plochách $A(x)$ a $A(x+dx)$, ale i všude mezi nimi, jsou statické a nepohybují se druhým ani třetím směrem (tzn. po osách y a z). Výsledkem je pak zjednodušená podoba jednosměrné **lineární difúze**, ale nyní vyjádřené jako proces **v průběhu času**:

$$\left(\frac{dn}{dt} \right)_x = D_i \left(\frac{\partial^2 c(x)}{\partial x^2} \right) \cdot t \quad \text{Vztah pro lineární difúzi neboli II. Fickův zákon, obecný tvar} \quad (3)$$

Pozn.: Vztah (3) se uplatňuje ve zjednodušených modelech všude tam, kde se uvažuje difúzní transport jedním směrem. Nemusí nutně jít o vyrovnávání rozdílů v koncentraci, ale podobná formule platí u systémů s teplotním gradientem.

■ Ilkovičův přístup k řešení parciální rovnice difúze

Jak již bylo zmíněno v úvodní části, D. Ilkovič přistoupil k řešení diferenciální rovnice tak, že vymezil počáteční podmínky jako sérii několika předpokladů, které lze formulovat v následujících bodech:

- (a) ploška rtuťové kapkové elektrody, k níž difundují elektroaktivní částice "i", je zjednodušena na rovinný útvar;
- (b) povrch rtuťové elektrody se mění konstantní rychlostí danou nárůstem kapky vlivem vlastní hmotnosti a tím její tíhy, přičemž toto zvětšování působí proti difúzi a svým způsobem brání přirozenému transportu vpřed;
- (c) změna koncentrace v čase určuje koncentrační gradient (tj. rozdíl koncentrací ve výchozím a koncovém bodě dráhy, kterou musí absolvovat soubor částic rozptýlených v rovině A(x) a putujících směrem k rovině A(x+dx);
- (d) změna koncentrace v čase je zároveň definována rychlostí nárůstu rtuťové kapky, dané její velikostí a tíhou (kterou lze nastavit experimentálně prostřednictvím výšky rtuťového rezervoáru, h_{Hg} , jímž lze posunovat).

- Při zavedení takto vymezených podmínek přechází obecný tvar rovnice (3) na modifikovanou formu:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = D_i \left(\frac{\partial^2 c(x)}{\partial x^2}\right) + v \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) \quad \text{II. Fickův zákon, zohledňující rychlost putování plochy} \quad (4)$$

- Za předpokladu, že souřadný systém "x,y,z" je umístěn na určité místo povrchu rtuťové kapky a že uvažovaná difúze probíhá v jejím nejbližším okolí, nazývaném „difúzní vrstvička“. Potom růst rtuťové kapky ve tvaru koule vystihuje dvojice schémat na obr., zachycující pohyb, jenž vykoná zakřivený rovinný segment, tj. kulová výseč, z výchozí pozice kapky o poloměru r_1 do konečného stavu kapky s poloměrem r_2 . Pro rychlost přibližování obou segmentů (viz schéma dole) lze v tomto případě psát:

$$v = - \frac{dx}{dt} \quad \text{Vztah pro časový úbytek vzdálenosti} \quad (5a)$$

(znázorněný na obr. polohami a resp. b)

- Pro objem určený oběma segmenty tvaru kulové výseče platí (5b,c)

$$\frac{4}{3} \pi (r_2^3 - r_1^3) = \text{konst} \quad \text{tj.:} \quad \frac{4}{3} \pi (r_2 - r_1) \cdot (r_2^2 + r_1 r_2 + r_1^2) = \text{konst}$$

Je-li " $r_2 - r_1$ " minimální, potom lze zavést: $r_2 - r_1 = x$ a zároveň $r_1 \dot{=} r_2$, čímž výraz (5c) přejde na jednodušší podobu,

$$4 \pi r_1^2 \cdot x = \text{konst} \quad \text{čili} \quad A \cdot x = \text{konst} \quad \text{tzn.} \quad A = 4 \pi r_1^2 \quad (5d-f)$$

což je zároveň matematickým vyjádřením jedné z Ilkovičových podmínek.

- Jsou-li plocha A resp. ploška x proměnné s časem, jak vyjadřuje vztah (6a), lze uvažovat bilanci (6b):

$$\frac{d(A \cdot x)}{dt} \approx \frac{dx}{dt} \cdot A + \frac{dA}{dt} \cdot x = 0 \quad \text{Vztah získaný jako derivace součinu "A.x"} \quad (6a,b)$$

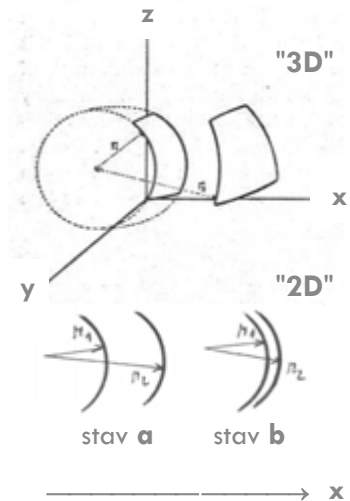
Je-li poté uvažován sférický tvar rtuťové kapky — tj. opět Ilkovičův předpoklad —, je možné při dalším odvozování použít výraz (5f), zkombinovat jej se známou formulí pro výpočet objemu koule a tak získat výraz pro hmotnost rtuťové kapky v určitém čase:

$$A = 4 \pi r_1^2 \quad \text{společně s} \quad m \cdot t = \frac{4}{3} \pi r_1^3 \cdot x \cdot \rho_{Hg} = 0 \quad \text{a zároveň:} \quad m \cdot t = V \cdot \rho_{Hg} \quad (6c,d)$$

Postupnými úpravami s využitím vztahů (5a) a (6b) lze postupně obdržet,

$$A = 4 \pi \left(\frac{4}{3}\right)^{2/3} (\pi \cdot \rho_{Hg})^{-2/3} \cdot (m \cdot t)^{2/3} \quad \text{neboli:} \quad A = 0,8513 \cdot m_{Hg}^{2/3} \cdot t_k^{2/3} \quad (6e,f)$$

kde: A ... plocha kapky kulovitého tvaru [m^2], m_{Hg} ... hmotnostní průtok rtuti [$kg \cdot s^{-1}$], t_k ... doba kapky [s^{-1}], přičemž hodnota konstanty odpovídá vyčíslení po dosazení $\pi = 3,142$ a hustoty rtuti ($\rho_{Hg} = 13,534 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ při 25 °C).



Obr.: Pohyb rovinného segmentu při jednorozměrné difúzi

nahore ... prostorová projekce
dole plošná projekce

- Opětovným vyjádřením diferenciální rovnice (6b), její derivací podle proměnné t , a po kombinaci s výrazem pro rychlost přibližování obou plošných segmentů (5a) se postupně získá:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{2}{3} \cdot 0,8513 \cdot m^{2/3} \cdot t^{-1/3} \quad \text{a také} \quad -v \cdot A + x \cdot \frac{dA}{dt} = 0 \quad \text{čili} \quad v = \frac{x}{A} \cdot \frac{dA}{dt} \quad (6g-i)$$

Následuje sloučení rovnice (6f) a její derivace (6g), čímž se získá konečný tvar pro výraz, vyjadřující růst kapky v závislosti na parametrech x a t :

$$v = x \cdot \frac{2/3 \cdot 0,8513 \cdot m^{2/3} \cdot t^{-1/3}}{0,8513 \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3}} = \frac{2}{3} \cdot x \cdot t^{-3/3} \quad \text{neboli} \quad v = 0,667 \cdot \frac{x}{t} \quad (6j,k)$$

- Po návratu k již definovanému tvaru II. Fickova zákona (4) a sloučení s výrazem (6), s konstantou ve tvaru zlomku:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = D_i \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right) + \frac{2}{3} \cdot \frac{x}{t} \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) \quad \text{Vztah pro lineární difúzi ke rtuťové kapkové elektrodě} \quad (7)$$

- Po zavedení časových podmínek, reflektující Ilkovičovy předpoklady (c) a (d):

i) pro: $t \equiv 0$ a $x > 0$ platí, že $c \equiv c$ Definice celkové analytické koncentrace (v hloubi roztoku);

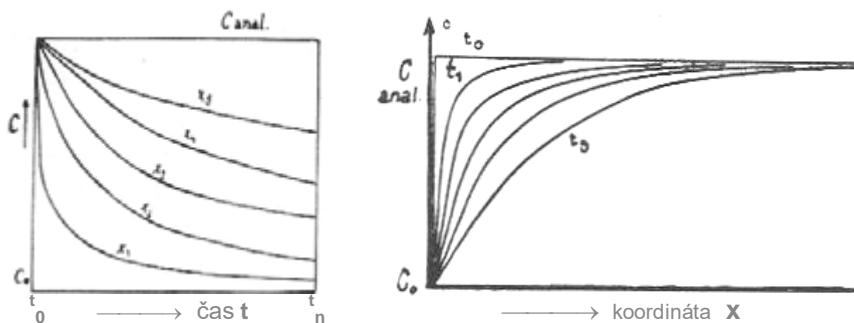
ii) pro: $t > 0$ a $x = 0$ platí, že $c \equiv c_0$ Koncentrace v těsné blízkosti elektrody (v difúzní vrstvičce).

nastává matematicky nejobtížnější část celého odvození, a tou je řešení parciální diferenciální rovnice (7). Ilkovičův přístup*) poskytuje tvar, zahrnující určitý integrál:

$$c(x,t) = (c - c_0) \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} e^{(-3/7 \cdot D_i \cdot t^{7/3} \cdot \beta^2)} \cdot \frac{\sin(x \cdot t^{2/3} \cdot \beta)}{\beta} d\beta \quad \text{Ilkovičův tvar integrálu} \quad (8)$$

*) Ačkoli byl Ilkovič erudovaným matematikem (tento obor i vystudoval, a to společně s fyzikou a hlavním předmětem chemií), s řešením parciální diferenciální rovnice mu pomáhal tehdejší asistent na Matematicko-fyzikální fakultě UK v Praze, Dr. Vladimír Knichal (ze vzpomínek tehdejších kolegů D.I., v cit. [3] na str. -78-).

- Odvozené řešení tedy vystihuje průběh koncentrace elektroaktivní látky s časem; jinými slovy – jde o transport příslušných částic resp. molekul jednorozměrnou difúzí po koordinátě x a v průběhu času t . Graficky znázorňuje tento pochod dvojice závislostí na obr. dole; jedna jako "c vs. t" a druhá "c vs. x".



Obr.:
Průběh koncentrace na čase a vzdálenosti od povrchu u rtuťové kapkové elektrody
vlevo ... závislost "c ~ t"
vpravo ... závislost "c ~ x"

Pozn.: Obrázky ilustrují, že pro krátké časové intervaly je koncentrace látky "i" v blízkosti elektrody, c_0 , prakticky rovna koncentraci celkové, neboli platí, že $c_i = c_{i0}$. Vyčerpání v důsledku elektrodové přeměny na produkt se projeví až po delším čase, přičemž může zasahovat poměrně daleko do hloubi roztoku (samozřejmě v měřítku mikrometrů, tj. úměrně rozměrům tloušťky difúzní vrstvičky, která se udává v intervalu 1 až 10 μm). Doplnění koncentračního deficitu zreagované látky "i", který vyjadřuje nerovnost, $c_i > c_{i0}$, se pak děje právě difúzním transportem, kdy látka samovolně putuje z hloubi roztoku k povrchu rtuťové kapky. Je tu však i opačný pochod, který se týká vznikajícího produktu "j". Ten se hromadí u elektrody, zatímco dále od elektrody je menší, což lze vyjádřit nerovností $c_j < c_{j0}$ (popř. i zcela chybí v okamžiku, $t = 0$). Difúzí v opačném směru než původní látka se však koncentrační poměry u produktu vyrovnávají také, a to opět výrazněji pro delší časové intervaly, tzn. u déle trvající difúze.

- Pro další řešení integrální funkce lze využít předpokladu, že pro $x \rightarrow 0$ a $t^{2/3} \rightarrow 0$ lze využít vlastnosti goniometrické funkce, kdy platí: $\sin(x \cdot t^{2/3} \cdot \beta) = x \cdot t^{2/3} \cdot \beta$. Potom lze výraz (8) přepsat na tvar:

$$c(x,t) = (c - c_0) \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} e^{(-3/7 \cdot D_i \cdot t^{7/3} \cdot \beta^2)} \cdot \frac{x \cdot t^{2/3} \cdot \beta}{\beta} d\beta \quad \text{Integrál po úpravě argumentu} \quad (9)$$

Zavedením substituce $a = \sqrt{3/7 \cdot D_i \cdot t^{7/3}}$ přejde vztah (9) na Laplaceův-Gausův integrál, řešitelný jako konkrétní číslo: $\int_0^{\infty} e^{-a^2 \cdot b^2} \cdot d\beta = \sqrt{\pi/2a}$, čímž dojde k výraznému zjednodušení a k možnosti dalších postupných úprav:

$$c(x,t) = (c - c_0) \cdot \frac{2}{\pi} \cdot x \cdot t^{2/3} \cdot \frac{2}{\pi \cdot a} \quad \text{tzn.:} \quad c(x,t) = (c - c_0) \cdot \frac{2}{\pi} \cdot x \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{3/7 \cdot D_i \cdot t^{2/3}}} \cdot t^{2/3} \quad (10a,b)$$

$$c(x,t) = (c - c_0) \cdot x \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{3/7 \cdot D_i \cdot \pi^2}} \cdot \frac{t^{4/6}}{t^{2/6}} \quad \text{takže:} \quad c(x,t) = (c - c_0) \cdot x \cdot \frac{1}{\sqrt{3/7 \cdot D_i \cdot \pi} \cdot t} \quad (10c,d)$$

- S využitím výchozího vztahu pro I. Fickův zákon (1) a výše odvozeného výrazu pro časově závislou koncentraci (10d) lze nyní vyjádřit výraz pro koncentrační poměry v bezprostřední blízkosti povrchu rtuťové kapky, neboli:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial c} \right)_{x=0} = \frac{(c - c_0)}{\sqrt{3/7 \cdot D_i \cdot \pi} \cdot t} \quad \text{Koncentrační gradient na povrchu rtuťové kapky} \quad (11)$$

■ Vyjádření konečného tvaru Ilkovičovy rovnice pro difúzní proud

- Předchozí odvození se týkalo definování koncentrace elektroaktivních částic za podmínek transportu jednosměrnou difúzí ke rtuťové kapkové elektrodě, popř. směrem od ní, a zohledňující postupný nárůst pravidelně obnovované kapky mezi prvním zárodkem v ústí kapiláry až do jejího úplného odtržení vlastní tíhou.

V posledním kroku, potřebném pro vyjádření známého tvaru *Ilkovičovy rovnice*, bude středem pozornosti elektrický signál, jímž je faradický / elektrolytický proud a se kterým je v přímé závislosti množství putujících částic, n_i ; jinými slovy a v daném objemu pak příslušná koncentrace, c_i .

- S využitím diferenciálního tvaru *Faradayova zákona*, jeho dosazení do vztahu (11) a úpravě lze postupně psát:

$$I = z_i \cdot F \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad \text{takže:} \quad I_D = z_i \cdot F \cdot A \cdot D_i \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad \text{tj.} \quad I_D = z_i \cdot F \cdot A \cdot D_i \cdot \frac{(c - c_0)}{\sqrt{3/7 \cdot D_i \cdot \pi} \cdot t} \quad (12) \text{ a } (13a,b)$$

kde: I_D ... difúzní proud; z_i ... náboj (přenášených elektronů), F ... *Faradayova konstanta*, $96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, A ... plocha povrchu Hg-kapky; D_i ... difúzní koeficient látky "i" v daném prostředí ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

- Postupnými úpravami a sloučením s rovnicí (6e) se získá explicitní vyjádření pro aktuální difúzní proud

$$I_D = z_i \cdot F \cdot \frac{0,8513 \cdot D_i \cdot m_{\text{Hg}}^{2/3} \cdot t_k^{2/3}}{(3/7)^{1/2} \cdot \pi^{1/2} \cdot D_i^{1/2} \cdot t_k^{2/3}} \cdot (c - c_0) \quad \text{tzn.} \quad I_D = 0,8513 \cdot (3/7\pi)^{1/2} \cdot z_i \cdot F \cdot D_i^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3} \cdot (c - c_0) \quad (14a,b)$$

a po vyčlenění *Ludolfova čísla π* a sdružení číselných konstant do jediné lze obdržet konečný tvar:

$$I_D = 0,7336 \cdot z_i \cdot F \cdot D_i^{1/2} \cdot m_{\text{Hg}}^{2/3} \cdot t_k^{2/3} \cdot (c - c_0) \quad \text{Ilkovičova rovnice pro difúzní proud} \quad (15)$$

kde: číselná konstanta **0,7336** odpovídá jednotkám obvyklých v polarografii (v případě jednotek "SI" je pak hodnota rovna $7,336 \times 10^{-3}$). Význam jednotlivých symbolů již byl uveden v předešlém textu.

■ **Pozn.:** Ilkovičova rovnice, která se již krátce po publikování stala respektovaným a v klasické polarografii fundamentálním vztahem, prošla v pozdějších letech určitou revizí. V této souvislosti lze uvést např. model složitějšího transportu látky ke rtuťové kapce, při němž je uvažována trojrozměrná sférická difúze; viz **obr.** Nutno však dodat, že i takové postupy potvrdily platnost rovnice původní, od které se nově odvozené varianty odlišovaly jen číselnými korekčními faktory, zatímco základní formule s jednotlivými veličinami zůstala zachována. Také toto dokazuje správnost i nadčasovost Ilkovičova přístupu.



Obr.: Sférická difúze

VOLTAMETRIE

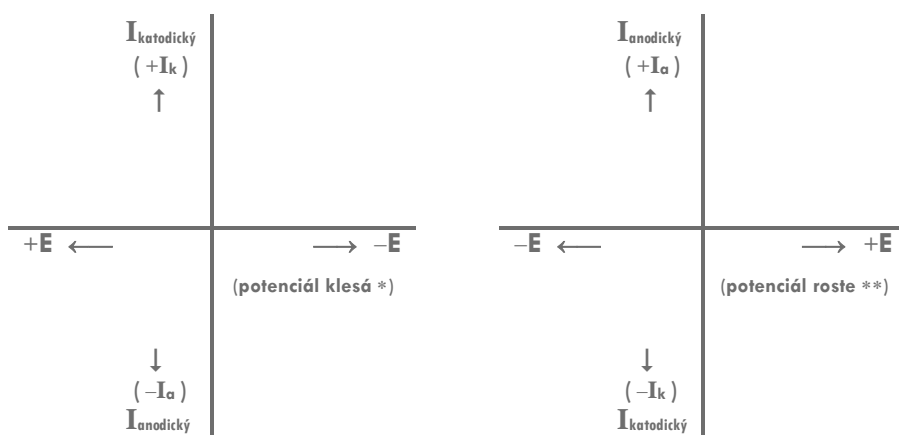
■ **ZÁKLADNÍ** ... Jde o měřicí techniky, jejichž podstatou je opět elektrolýza na pracovní
DEFINICE: elektrodě, která má však konstantní povrch, jenž se nemění s časem.

(To je principiální rozdíl ve srovnání s jinak příbuznou polarografií.) Pracovní elektroda však musí být opět polarizovatelná – měnit svůj potenciál v reakci na protékající proud.

■ Dalším poznávacím znakem voltametrie ^{Pozn.1)} je průběh vnučovaného napětí, kdy nejjednodušší je lineární růst resp. pokles s časem; obě možnosti jsou ekvivalentní, neboť použité elektrody dovolují jak anodické oxidace, tak katodické redukce. (To je druhý hlavní rozdíl oproti polarografii, která prakticky umožňuje jen katodické redukce.) Totéž platí i pro složitější modulace potenciálu, jako aplikace střídavého napětí nebo opakování pulzů zvoleného tvaru a velikosti.

■ Výsledným záznamem je pak závislost (i) proud vs. potenciál, " I_i vs. E", resp. (ii) derivace proudu vs. potenciál, " ΔI vs. E"; přičemž obě se nazývají stejně: voltametrická křivka, někdy I-E křivka, ale nověji se dává přednost termínu voltamogram.

■ Orientace voltametrických "I-E" křivek ... Vlivem nerovnoměrného historického vývoje, kdy Heyrovského polarografie, jako zvláštní odnož voltametrických měření, předběhla voltametřii jako takovou o celá desetiletí, došlo k situaci, kdy se pro voltametrická měření přijala pravidla a zvyklosti z polarografie. Asi nejmarkantnější z nich je právě způsob popisu souřadných os x a y, jak to ilustruje i následující **obr.:**



Obr.:
Orientace souřadných os při záznamu "I-E" křivek, tzv. voltamogramů

vlevo ... tradiční způsob v polarografii a dodnes používaný v anglosaských zemích, zejména v USA.

uprostřed ... dle konvence I.U.P.A.C. v současnosti ve většině světa, často i v ČR.

Legenda: *) pro I. kvadrant se na ose x vynášejí kladné hodnoty, ve skutečnosti však "-E", takže číselně rostou;
 **) vynášejí se kladné hodnoty bez jakékoli úpravy, tzn. standardně rostou ve směru vyznačeným šipkou.

■ Základní sestavu pro voltametrické experimenty tvoří: (i) pracovní elektroda, (ii) referenční elektroda, (iii) pomocná elektroda, (iv) měřený roztok, a (v) měřicí přístroj, kdy je vše vodivě spojeno ve elektrickém obvodu. K dalšímu běžnému příslušenství také patří: (vi) přívod inertního plynu (zdroj a regulační jednotka) a (vii) míchačka nebo míchadlo ^{Pozn.2)} s přesnou kontrolou rychlosti otáček. Bližší popis, včetně přehledu pracovních elektrod (viz odst. "Experimentální výbava").

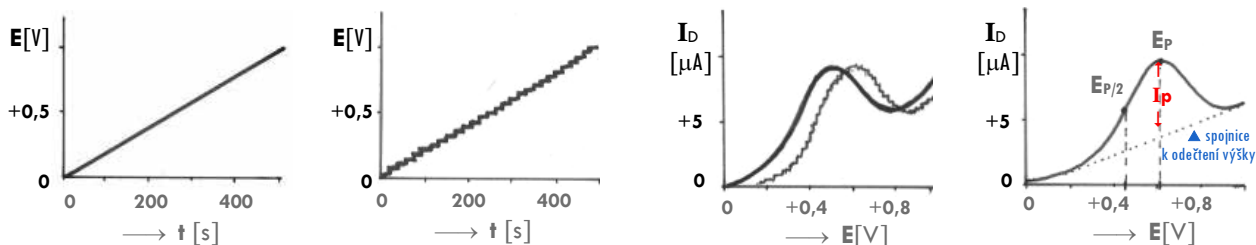
Poznámky:

1 ... Původní název těchto technik je "voltamperometrie", který plně vystihoval princip měření, tj. závislost proudu (v ampérech) na vnučovaném napětí (ve voltech). Později se začal zkracovat na dnes již zažitě "voltametrie", ale existují jazyky, kde se v odborném vyjadřování nezkrácený název používá stále (např. ve španělštině, ruštině, či ve slovenštině).

2 ... Odborná čeština rozlišuje dva typy zařízení pro míchání roztoku; termín "míchačka" (v angl. "Propeller") se používá pro vtulky, poháněné elektromotorkem, zatímco "míchadlo" ("Stirrer") je malá ocelová tyčinka, zalitá ve skle či v plastu, potopená v roztoku, a rotovaná elektromagnetickou míchácí podložkou, umístěnou vně, pod nádobkou.

Lineární voltametrie (LSV)

■ **PRINCIPY** ... Nejjednodušší varianta voltametrických měření, u nichž se aplikuje **lineární potenciálová rampa**, a to **rostoucí** nebo **klesající**. Je zajímavé, že se tak může dít dvěma způsoby, kdy vkládané napětí je (i) **hladká přímka** (režim **DC**, z angl. "Direct Current") nebo (ii) **schodovitá přímka s jemným rastrem** ("Staircase"); viz dvojice obr. dole vlevo.



Obr.: Lineární voltametrie (LSV, z angl. "Linear Scan" resp. "Linear Sweep Voltammetry") se dvěma různými potenciálovými rampami a výslednými záznamy I-E křivek (zobrazených i s příslušnými charakteristikami)

zcela vlevo ... průběh E-t závislosti, DC-voltametrie, vlevo... "Staircase" voltametrie; vpravo ... voltametrické křivky: _____ ... DC, _____ ... Staircase (fázový posun obou křivek je pouze kvůli rozlišení na obr. a nemá žádný fyzikální podtext); zcela vpravo ... "I-E" křivka se základními charakteristikami.

● Jak ukazuje dvojice obr. nahoře vpravo, **kvalitativní měřítko** voltametrických píků je nejen jejich vrchol, tzv. **potenciál píku, E_p** , ale i **potenciál v polovině výšky, $E_{p/2}$** Pozn. 3, **kvantitativní veličina** již koresponduje polarografii a je to **intenzita proudu, I_i** , resp. **výška píku, h_i** , změřená jako kolmice k pomocné spojici bodů, vymežující daný pík (viz obr. zcela vpravo).

■ **DEFINIČNÍ** ... Navzdory jednoduché modulaci lineárně rostoucí / klesající potenciálové rampy **VZTAHY:** jsou výsledné **vztahy v exaktní podobě velmi složité** (viz **DODATEK III** u kap. „Měření za průchodu proudu“). V praxi však postačují i zjednodušené vztahy.

■ Stejně jako v klasické polarografii lze pro **časový průběh vnucovaného napětí** psát:

$$E(t) = E_{INIT} + v_E \cdot t$$

kde:

$$v_E = \pm dE / dt \quad (1a,b)$$

kde: E_{INIT} ... počáteční potenciál (ve V) identický s počáteční hodnotou potenciálu vnucovaného z vnějšího zdroje napětí; v_E ... rychlost růstu či poklesu potenciálu (běžně označováno jako "scan" popř. "sken").

■ Mezi kvalitativními parametry pro látku "i", což je (i) **potenciál poloviny výšky** a (ii) **potenciál píku**, jsou definovány vzájemným vztahem a tím, zda je příslušná reakce kineticky řízena či nikoliv; existuje proto **dvojice vztahů**. Parametr " $w_{1/2}$ " [viz Pozn. 3]) je pak definován samostatně:

$$E_p(i)^{rev} = E_{p/2} \pm 0,028 / z_i \quad \dots \text{platí pro reverzibilní děje} \quad [k^0 \rightarrow \infty, \alpha = 0,5] \quad (2a)$$

$$E_p(i)^{irr} = E_{p/2} \pm 0,048 / \alpha \cdot z_i \quad \dots \text{pro ireverzibilní děje} \quad [k^0 < \infty, \alpha \in (0,2-0,8)] \quad (2b)$$

$$w_{1/2} = 3,52 \cdot RT / z_i F \quad \dots \text{pro reverzibilní ale i quasireverzibilní děje} \quad [\alpha \in (0,4-0,6)] \quad (2c)$$

kde: k^0 ... rychlostní konstanta; α ... koeficient přenosu náboje [V/eV]; **quasireverzibilní děj** ... poněkud zpomalený děj, jenž však nesplňuje podmínky pro děj ireverzibilní (viz dále).

Poznámka:

3 ... Existuje i **třetí parametr**, používaný ke kvalitativnímu popisu voltametrických píků. Je to **šířka v polovině výšky, $w_{1/2}$** . Získá se jako horizontální spojnice bodu $E_{1/2}$ s protilehlou stranou a využívá pro **zjišťování počtu zúčastněných elektronů** u všech technik, jejichž výstupem jsou symetrické píky a jež jsou grafickým zobrazením vyšetřovaného děje.

- Také pro kvantitativní vyjádření pro **měřený proud** figurují dva obdobné vztahy, jež rozlišují **kinetický průběh** reakce. Jde o tzv. **Randles-Ševčíkovy rovnice** ve zjednodušené podobě:

$$I_{\text{rev}} = \text{Konst}' \cdot z_i^{3/2} \cdot F \cdot A \cdot D_x^{1/2} \cdot v_E^{1/2} \cdot (c_i^*) \quad \text{platí pro reverzibilní děje} \quad (3a)$$

$$I_{\text{irr}} = \text{Konst}'' \cdot z_i \cdot (\alpha \cdot z_{\alpha})^{1/2} \cdot F \cdot A \cdot D_x^{1/2} \cdot v_E^{1/2} \cdot (c_i^*) \quad \text{platí pro ireverzibilní děje} \quad (3b)$$

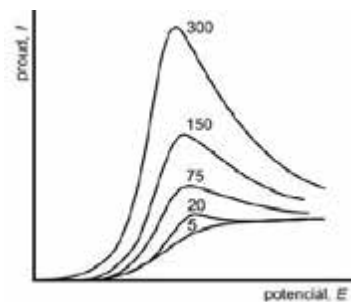
kde: $\text{Konst}'^{('')}$... různé číselné konstanty (závislé na zvolených jednotkách daných veličin); v_E ... rychlost polarizace ("scan"); c_i^* ... aktuální koncentrace; význam ostatních symbolů je zřejmý, popř. již byl specifikován.

- Význam parametru " v_E " v rovnicích (3a,b) je zásadní, neboť při vyšších hodnotách scanu přechází systém z ustáleného stavu do neustáleného (viz obr.); transport látek k povrchu elektrody se stává časově závislý, opoždí se a měřený proud s časem postupně klesá. Uvažuje-li se takový nestacionární stav, výsledný proud definuje **Cottrellova rovnice**: Pozn.4)

$$I_{(t)} = z_i \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{\frac{D_x}{\pi \cdot t}} \cdot c_i^0 \quad (3c)$$

kde: π ... Ludolfovo číslo (3,1416); c_i^0 ... koncentrace v bezprostřední blízkosti elektrody.

- Časový průběh proudu při měření s elektrodami o konstantním povrchu je jedním z hlavních rozdílů u srovnání LSV s polarografií, jinak vycházející ze stejných principů.



Obr.:

Změna charakteru voltamogramů při přechodu do nestacionárního stavu

Legenda: 5, 20, až 300 ... rychlost změny vnučovaného napětí v $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, kde hodnota $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ je typická pro polarografické experimenty, zatímco $20-75 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ jsou běžné ve voltametrických.

- Jak již bylo uvedeno, voltametrické techniky odlišuje především modulace potenciálové rampy a v řadě případů i var výsledné odezvy, nicméně měření bývají velmi podobná. Proto budou jednotlivé varianty nejprve představeny podle průběhu vnučovaného napětí, společně s přehledem důležitých teoretických vztahů a specifik. A teprve potom bude poskytnut další informační materiál: elektrodová a instrumentální výbava, volba přístrojových a experimentálních podmínek, některé zásady při měření, a v neposlední řadě i přehled využití v praktické elektroanalýze.

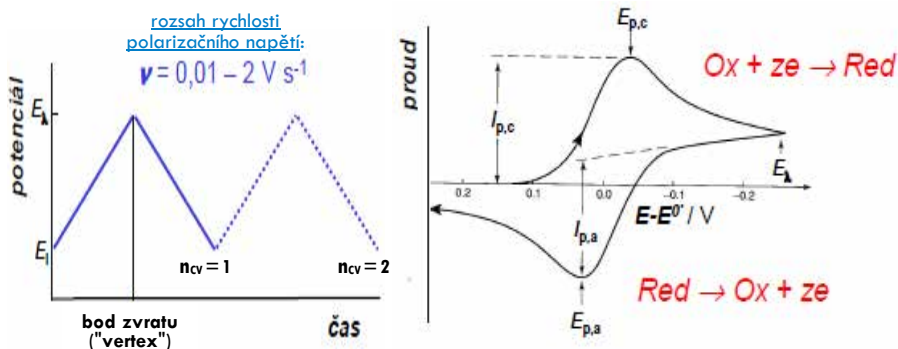
Cyklická voltametrie (CV)

- **PRINCIPY** ... Tato technika (angl. "Cyclic Voltammetry") je *de facto* zvláštní varianta lineární voltametrie (LSV), kdy se na elektrodu s konstantním povrchem a v nemíchaném roztoku vkládá lineárně rostoucí / klesající napětí ve dvou protisměrných krocích (viz obr. a výklad na další str.)

- Z chemického hlediska jeden takový cyklus představuje spřažený proces dvou oxidačně-redukčních dějů, podle toho, jak je namířen průběh potenciálu: (i) je-li úvodní krok směrem k negativnějším potenciálům, je průběh katodicko-anodický, a procesem je sled dvou dějů: " $\text{Ox} + z e^- \rightarrow \text{Red}$ " a poté " $\text{Red} - z e^- \rightarrow \text{Ox}$ "; (ii) začíná-li se napětí odvíjet k pozitivnějším potenciálům, tzn. anodicky, je průběh opačný, a vystihuje jej sekvence " $\text{Red} - z e^- \rightarrow \text{Ox}$ " a " $\text{Ox} + z e^- \rightarrow \text{Red}$ " (obr. na další str. znázorňuje méně častý, obrácený pochod). Která z obou eventualit převáží u daného experimentu, závisí na konkrétním redoxní systému a zejména na chemické povaze a stabilitě obou dílčích forem.

Poznámka:

- 4 ... Tzv. I-t křivky lze za daných podmínek měřit technikou, jež je známa jako potenciostatická chronoamperometrie. Podobně jako cyklická voltametrie i ona slouží především jako diagnostický nástroj ke studiu elektrodoxých reakcí. Základní principy jsou shrnuty v kap. „Měření na průchodu proudů“, **DODATEK III**.



Obr.:
Cyklická voltametrie
v grafickém zobrazení

vlevo ... průběh potenciálové
rampy dE/dt ,
uprostřed ... výsledný záznam
(anodicko-katodická křivka)

(význam jednotlivých symbolů
je specifikován přímo v textu)

■ Vlastní experiment a jednotlivé parametry, charakterizující cyklický voltamogram na obr. nahoře uprostřed ^{Pozn. 5)} a jeho jednotlivé fáze, lze popsat následujícím způsobem:

(1) Nejprve v intervalu, který lze nazvat dopřední chod (z angl. "Forward Scan") a od bodu, označovaný jako počáteční potenciál, E_{INIT} ("Initial Potential") vnučované napětí lineárně roste / klesá až po potenciál zvratu, E_{VTX} ("Vertex Potential"), kde se nárůst zastaví (viz obr. vlevo), přičemž celou změnu mezi oběma krajními body charakterizuje zvolená a konstantní rychlost polarizačního napětí, v_i .

(2) Potom se chod vnučovaného napětí automaticky obrátí a potenciál běží v opačném směru, jako obrácený chod ("Reverse Scan"), tj. lineárně se snižuje / roste (obvykle stejnou rychlostí v_i), až dosáhne konečné pozice, což je koncový potenciál, E_{FIN} ("Final Potential"). V praxi většinou platí, že $E_{INIT} \equiv E_{FIN}$, ale není to pravidlo a obě hodnoty mohou být obecně různé.

• Jak znázorňuje obr. nahoře uprostřed, výsledný cyklický voltamogram (běžně jen pod zkratkou "CV") z měření s elektroaktivní látkou je křivka, která spojuje dvě odezvy v režimu LSV — tzv. anodické a katodické větve —, které mají opět tvar, jenž lze charakterizovat jako asymetrické a poměrně široké píky. Ty jsou však vzájemně obráceny vůči ose x (tj. na potenciálové ose) a s charakteristickým posunem vůči sobě.

• Kvůli popsanému průběhu bývá cyklická voltametrie prezentována i jako technika, při níž se na pracovní elektrodu vkládá potenciál — někdy označovaný i jako puls — ve tvaru rovnoramenného trojúhelníku — viz obr. nahoře vlevo. Nehledě na klasifikaci je zřejmé, že popsaný průběh představuje specifický cyklický děj, který dal technice název a jenž může být opakován (viz opět obr.), a to i vícekrát za sebou. CV tak charakterizuje další parametr počet cyklů, n_{cv} .

• Vzájemný posun potenciálů píků, $\Delta E = E_p(a) - E_p(k)$... kde: "a", "k" ... anodický resp. katodický ... (4a) je způsoben kinetickými aspekty daného redoxního systému a v tomto případě to je míra reverzibility resp. ireverzibility. Toto kritérium, jež závisí i na materiálu a konfiguraci použité elektrody, odráží také vzájemná velikost signálů (intenzita proudů I_A a I_K): (i) u reverzibilních reakcí jsou jejich velikosti prakticky totožné, (ii) u ireverzibilních dějů se rozdíl intenzit zvětšují a může nastat situace, kdy jedna z odezev zcela chybí.

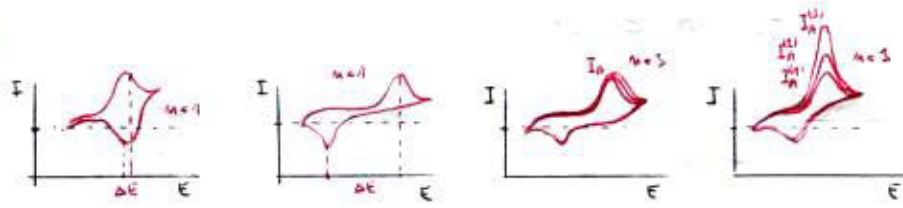
■ VYUŽITÍ: (a) CV jako diagnostická technika v elektrochemii ... Z průběhu katodických a anodických křivek je možno studovat typ transportu i celkový mechanismus elektrodoových reakcí. Lze např. potvrdit nebo vyvrátit, že studovaný (i) děj je řízen difúzí (viz obr. na další str. vlevo), jaká je již zmíněná (ii) míra (i)reverzibility, odhalit, že transport komplikuje (iii) předřazená či následná chemická reakce (druhý obr. zleva), že měření doprovází (iii) spontánní adsorpce na povrch elektrody (obr. vpravo a zcela vpravo) či (iv) extrakce do nitra elektrody, je-li použit heterogenní materiál s kapalným pojivem, schopný rozpouštět studované látky či vzniklé produkty. (Podobným způsobem lze rovněž postihnout (v) průběh tvorby amalgámu na HMDE.)

Poznámka:

5 ... Zde je nutno uvést, že obr. nahoře uprostřed znázorňuje průběh, kdy v první fázi probíhá nejprve katodická redukce a až poté anodická oxidace, zatímco řada učebnic, ale i experimentů jako takových bývá koncipována naopak, s anodickou větví jako první a katodickou jako reverzní. To je i v souladu s polaritou proudů podle IUPAC.

Obr.:

Cyklické voltamogramy a jejich tvar v závislosti na průběhu transportu či elektrodového děje. (podrobnosti v textu)



■ Atraktivita a četnost **uplatnění CV** vyplývá i ze skutečnosti, že pro **vyšetřování průběhu** i značně složitých elektrodových reakcí platí **jednoduché vztahy a relace**, vyplývající z principiální shody s LSV:

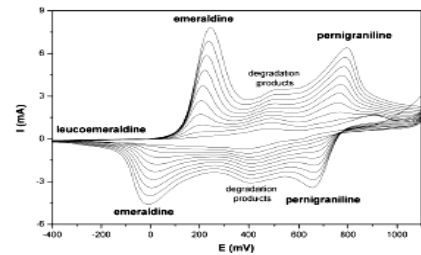
■ **pro reverzibilní děje:**

- $E_{P,a} - E_{P,k} = 0,059/z_i$... pro potenciály $I_{P,a}/I_{P,k} = 1$... pro intenzity proudu (4b,c)
- $E_{P,a}, E_{P,k}$ a $\Delta E_{P,i}$... nezávisí na rychlosti scanu, $v_i = dE/dt$ (4d)
- $E_{P(i)}$ je o **28 mV** negativnější (pro $E_{P,k}$), resp. pozitivnější (pro $E_{P,a}$) než $E_{1/2(i)}$ (4e) \equiv (2a)
- $I_P(i) = \text{Konst} \cdot \sqrt{v_i}$... pro děje, které řídí difúze (4f)

■ **pro ireverzibilní děje:**

- $E_{P,a}$ a $E_{P,k}$ **závisí** na kinetických parametrech (k^0 resp. α) (4g)
- $E_{P(i)}$ je min. o **49 mV** negativnější (pro $E_{P,k}$) a pozitivnější (pro $E_{P,a}$) než $E_{1/2(i)}$ (4h) \equiv (2b)
- $I_P(i) = \text{Konst} \cdot v_i$... pro děje, kde převažuje adsorpce (4ch)
- $\Delta E = 49-199$ mV ... quasireverzibilní děje $\Delta E > 200$ mV ... ireverzibilní děje (4i,j) \equiv (4a)

(b) **CV jako preparativní technika** ... V letech nového tisíciletí jsou populární **vodivé polymerní filmy**, připravované přímo na povrchu tuhých elektrod. Tyto **speciální povlaky** slouží buď k modifikaci elektrod, nebo jako substráty pro další užití. Postup se nazývá "**cyklování potenciálu**" a má charakter preparativní techniky, ač se v literatuře někdy označuje jako **(multi)cyklická voltametrie**. Lze však připustit, že diagnostická povaha CV se tu uplatňuje také: sleduje se nejen postupný nárůst filmu, ale i jeho stabilizace po uložení více vrstev (**obr. vpravo**).

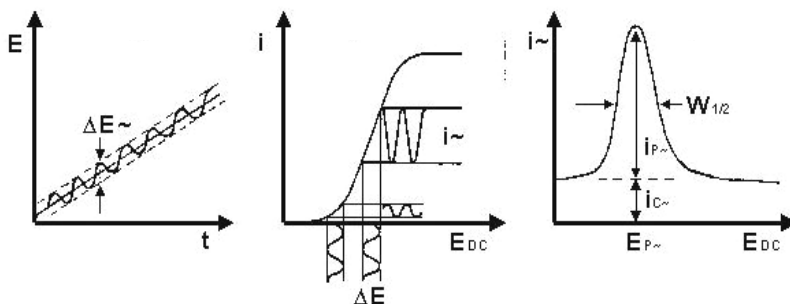


Obr.: Příprava polyanilinového filmu na povrchu elektrody cyklováním potenciálu

(c) **CV v elektroanalýze** ... Využití techniky ke stanovením látek je **malé**, ale není možné opomenout, že CV se často využívá pro **vývoj a optimalizaci elektroanalytických metod**. Tady slouží k ověřování oxidačně-redukčních či adsorpčních mechanismů u **voltametrie s pulsními modulacemi**, ale pomáhá i definovat průběh nahromadování na povrchu elektrody, jež využívá **elektrochemická rozpouštěcí („stripping“) analýza** (ESA; viz speciální kapitola v druhém oddíle).

AC-voltametrie (ACV)

■ **PRINCIPY** ... Pro tuto techniku, jejíž název tvoří zažitá zkratka (z angl. "Alternating Current Voltammetry") a jež nemá český ekvivalent, je charakteristická **modulovaná potenciálová rampa**, kde se na rostoucí / klesající lineární průběh vkládá **střídavé napětí sinusového průběhu** (viz **obr. dole vlevo**) o malé amplitudě (cca 10 mV) a nízkých frekvencích (desítky až stovky Hz).

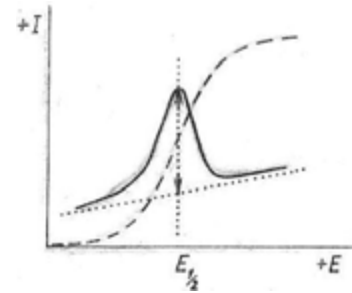


Obr.: AC-voltametrie a její grafické zobrazení

vlevo ... průběh potenciálové rampy s vyznačením amplitudy vkládaného střídavého napětí **uprostřed** ... závislost "I_{ac} vs. t" se specifikací střídavých veličin a snímání proudového signálu **vpravo** ... výsledná odezva a všechny důležité charakteristiky.

■ Měří se závislost střídavého proudu procházejícího elektrodou, resp. v její bezprostřední blízkosti, na jejím potenciálu, tj. — na základě rovnosti $E_{WE} \equiv U_{VN}$ — opět vnější vnučené napětí, ale v tomto případě pouze jeho stejnoseměrná složka (na obr. z předchozí str. označeno jako " E_{DC} "). Nežádoucí vliv většího kapacitního proudu, $I_{C(ac)} = dE_{ac} / dt$, objevující se při vyšších rychlostech polarizace na pevných elektrodách, snižuje (i) fázové usměrnění — proudy faradický, $I_{F(ac)}$, a kapacitní, $I_{C(ac)}$, jsou navzájem posunuty —, nebo (ii) snímání 2. harmonické složky střídavého proudu. Výsledkem je symetrický pík, jenž původně vykazuje jemný schodovitý rastr (viz obr. dole); ten však u moderní instrumentace bývá odfiltrován a zaznamenávají se již „vyhlazené“ odezvy.

• **Vznik píku u AC-voltametrie** ... Lze jej interpretovat i na základě teoretického výkladu jevů, spojených s vnučeným lineárním napětím sinusového průběhu. Maximální hodnota střídavé složky faradického proudu bývá jen v okolí E_p (resp. $E_{1/2}$), protože právě v tomto okamžiku je u elektrody přítomno stejné množství forem "Red" a "Ox" daného redoxního systému. Pokud se uvažuje situace, kdy v roztoku převažuje forma Red a ta se má oxidovat, pro $E < E_p$ se v okolí elektrody nedostává formy Ox, protože vnučený potenciál je v tomto momentě příliš nízký a stejnoseměrná i střídavá složka faradického proudu jsou nulové, resp. minimální. Pro $E > E_p$ je situace opačná – u elektrody již chybí forma Red (zoxidovaná za vzniku stejnoseměrného faradického proudu), pro redukci vzniklé Ox formy je aktuální potenciál příliš nízký a také střídavá složka faradického proudu je znovu nulová; křivka tak tvoří maximum při E_p . A protože se při průchodu střídavého proudu pracovní elektroda chová jako kondenzátor, protéká systémem nenulový kapacitní proud a tento signál formuje tvar základní linie, jež se může postupně zvedat (viz opět obr. vpravo).



Obr.: Odezva při AC-voltametrii

--- ... stacionární I-E křivka pro
stejnoseměrné vnučené napětí
..... ... nefaradická složka proudu

■ **DEFINIČNÍ** ... Také v případě AC-voltametrie jsou relace mezi jednotlivými veličinami, tzn. **VZTAHY:** E , t , ΔE , f a I dosti složité, ale znovu lze uvést přibližné vztahy:

■ Pro sinusové napětí, jež charakterizuje frekvence a úhlová rychlost ve vztahu $f_{AC} = \omega / 2\pi$, platí:

$$E_{AC}(t) = E_{AC(INIT)} + \sin(\omega \cdot t) \quad \text{kde:} \quad \omega = 2\pi \cdot f_{AC} \quad (5a)$$

■ Kvalitativními parametry jsou (i) potenciál píku, I_p a (ii) šířka píku v polovině výšky, $w_{1/2}$:

$$E_p^{rev} = E_p \pm \Delta E \quad \text{resp.:} \quad w_{1/2} = 3,52 \cdot RT/z_i F \quad \dots \text{ pro reverzibilní děje} \quad (5b,c)$$

■ Kvantitativní parametr, měřený proud, I_{AC} , opět daný zvláště pro reverzibilní děj a zvláště pro ireverzibilní proces, přičemž v druhém případě se jedná o poloempirický vztah (zde neuvedený), jenž v krajním případě totální ireverzibility nabývá nulové hodnoty:

$$I_{rev} = \text{Konst} \cdot z_i^2 \cdot F^2 \cdot A \cdot \Delta E \cdot (\omega \cdot D_x)^{1/2} \cdot (c_i^*) \quad \dots \text{ platí pouze pro reverzibilní děje} \quad (5d)$$

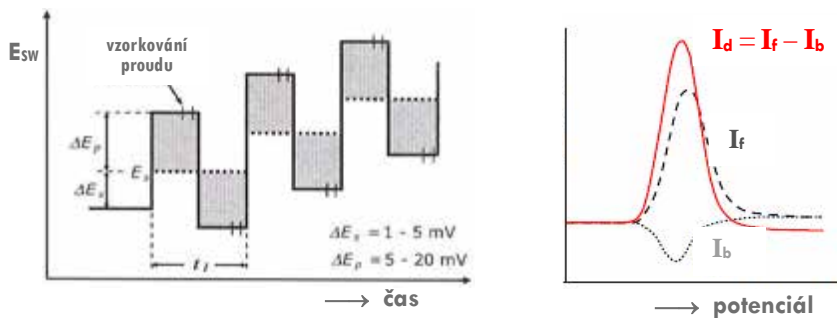
$$I_{irr} < I_{rev} \quad \dots \text{ pro } k^0 < \infty \quad I_{irr} = 0 \quad \dots \text{ pro } k^0 \rightarrow \infty \quad (5e,f)$$

• Pro AC-techniku jsou příznačné souvislosti s kinetikou sledované elektrodové reakce. Čím je děj pomalejší a tím i menší rychlostní konstanta k^0 (vzrůstá ireverzibilita příslušné elektrodové reakce), tím nižší intenzita píku a při totálně ireverzibilních dějích se příslušná AC-odezva vůbec neobjeví. Naopak pro reverzibilní děje je intenzita AC-píku maximální a u takových látek lze detekovat koncentrace až na úrovni $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, což činilo měření s modulací sinusovým napětím asi o jeden řád citlivější než klasická polarografie. Také proto je známa i kombinace AC-polarografie, tedy s lineárně měnícím se střídavým napětím, ale v kombinaci s kapající rtuťovou elektrodou.

■ **VYUŽITÍ** ... V současné elektroanalytické chemii se AC voltametrie moc nevyužívá. V minulosti sloužila ke studiu kinetiky elektrodových dějů a těchto charakteristik bylo využíváno při stanovení látek s reverzibilním chováním v přítomnosti ireverzibilních, jejichž odezva byla v režimu AC-V potlačena, popř. i eliminována (např. při stanovení O_2 bez jeho přechodné redukce na H_2O_2).

Square-wave voltametrie (SWV)

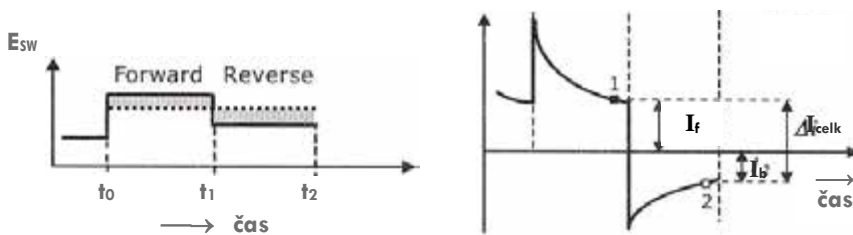
■ **PRINCIPY** ... Název technice dal specifický tvar potenciálové rampy (angl. "Square-Wave Voltammetry") a často se používá opět ve zkrácené podobě. ^{Pozn.6)} Podobně jako u předchozí varianty AC- je podstatou potenciálové rampy střídavé napětí, ale v tomto případě modulované jako pravoúhlé segmenty, ^{Pozn. 7)} které charakterizuje hned čtveřice parametrů: (i) amplituda resp. výška, ΔE_H , (většinou 10 až 25 mV), (ii) krokový přírůstek, ΔE_{SI} (z angl. "Step Increment", 1 až 20 mV) a (iii) frekvence, f_{SW} (50 až 100 Hz). Poslední veličinou je pak (iv) efektivní rychlost nárůstu polarizačního napětí, v_{SW} (angl. "Effective Scan"), kterou definuje součin již uvedených parametrů f_{SW} a ΔE_{SI} [viz dále, vztah (6d)].



Obr.: SW-voltametrie v grafickém zpodobnění

vlevo ... průběh potenciálové rampy (celkový pohled), včetně specifikace jednotlivých veličin.

vpravo ... výsledná odezva " I_d " složená z průběhu obou proudů " I_f " (-----) a " I_b " (.....).



Obr.: Detail modulační a průběhu proudů

vlevo ... detail u modulování dvou sousedních segmentů

vpravo ... odpovídající průběh proudů I_f a I_b v závislosti na čase

• Jak ukazuje obr. v horní řadě vlevo, každý segment tvoří asymetrický pravoúhlý útvar, jehož náběhová strana je delší než doběhová a kdy platí: $\Delta E_{celk} = \Delta E_H + \Delta E_{SI}$ (viz obr. dole vlevo). Schéma i dokládá, že každý následující segment mění polaritu a celá průběh má charakter střídavého průběhu, který je pro SW-modulaci typický a odlišuje ji od jinak podobné potenciálové rampy DPV (viz dále).

■ Schéma konečně ilustruje, jak se ve SW-voltametrické snímá vznikající proud. Vzorkuje se na konci pozitivního segmentu jako (1) dopředný proud, I_f (z angl. "Forward") a na začátku následujícího, opačně orientovaného segmentu jako (2) zpětný proud, I_b ^{Pozn.8)} ("Backward"), provede se diference a získaný konečný signál, diferenční proud, $I_d = I_f - I_b$ [viz obr. nahoře vpravo; vztah (6a)] se pak registruje jako závislost " I_d " (popř. ΔI_{SW}) vs. "E" (viz horní obr. vpravo a červená křivka). Prováděná diference proudů je rovněž důvodem, proč je výsledná odezva symetrický pík, jde o zobrazení 1. derivace původní polarizační křivky.

Poznámky:

- 6 ... Přesný překlad anglického termínu, tj. "voltametrie čtvercových vln", byl zpočátku prosazován i v českém odborném názvosloví, ale neujal se. Důvod lze spatřovat i v tom, že SWV nebyla čs. elektrochemikům příliš známa, protože ani jeden z tehdy dostupných polarografů (většinou řady "LP" domácí provenience) tuto techniku nenabízel.
- 7 ... SW-voltametrie bývá někdy řazena mezi pulsní techniky, a to právě kvůli celkové podobnosti napěťové rampy (srovnej příslušné obr. na této a dalších stranách). U této techniky se však nejedná o napěťové pulsy v pravém slova smyslu, ale o zvláštní modulaci s pravoúhlými segmenty (jež v grafické podobě pulsy připomínají).
- 8 ... Zpětný proud, I_b , je (i) záporný pro reverzibilní děje (viz také obr.) a naopak (ii) kladný pro ireverzibilní děje.

- **DEFINIČNÍ** ... Jak již bylo uvedeno, měření v režimu SW- je definováno celou řadou veličin, **VZTAHY:** jmenovitě: $E, \Delta E_H, \Delta E_{SI}, f$, event. i v_{SW} a samozřejmě i výsledným proudem I_d .

- Pro **časový průběh pravoúhlého napětí** lze psát:

$$E_{SW}(t) = E_{SW(INIT)} + f \cdot (\Delta E_H - \Delta E_{SI}) \quad \text{a také:} \quad v_{SW} = f_{SW} \cdot \Delta E_{SI} \quad (6b,c)$$

kde: význam jednotlivých symbolů byl již vyložen v předchozím textu.

- Kvalitativní parametry, (i) **potenciál píku** a (ii) **šířka píku v polovině výšky**, jsou identické veličinám již definovaným u AC-techniky:

$$E_P^{rev} = E_P \pm \Delta E \quad \text{resp.:} \quad w_{1/2} = 3,52 \cdot RT/z_i F \quad \dots \text{ pro reverzibilní děje} \quad (6d,e)$$

- Kvantitativní parametr, **diferenční proud**, $\Delta I_{d(SW)}$, je opět dán obdobně jako u AC-voltametrie, v tomto případě odrážející parametry superponované pravoúhlé rampy:

$$I_{d(rev)} = \text{Konst}' \cdot z_i^2 \cdot F \cdot \Delta E \cdot D_x^{1/2} \cdot (c_i^*) \quad \dots \text{ platí pouze pro reverzibilní děje} \quad (6f)$$

$$I_{d(irr)} < I_{d(rev)} \quad \dots k^0 < \infty \quad I_{d(irr)} = 0 \quad \dots k^0 = \infty, \text{ pro zcela ireverzibilní děj} \quad (6g,h)$$

kde: **Konst'** ... konstanta zahrnující parametry rampy během vzorkování proudu; odpor systému "R_i" a geometrické charakteristiky pracovní elektrody (WE); význam ostatních symbolů byl již specifikován.

- **Specifika SW-voltametrie** je možno formulovat do následujících konstatování, jež zahrnují jak vzájemná srovnání s jinými technikami, tak i výhody resp. nevýhody při experimentální práci:

- Proudová odezva se vzorkuje jen na začátku a na konci každého segmentu, kde je nefaradický kapacitní proud nejmenší (viz také předchozí str., dolní **obr.** vpravo), čímž se zvýšuje zastoupení faradického proudu [ve vztahu (6a)] a tím i celková citlivost techniky.

- Další posun výsledné odezvy směrem k vyššímu zastoupení faradického signálu, I_f , umožňuje provádění diference podle (6a), takže měření s SWV vykazují výrazně nižší kapacitní proudy než u LSV a stále nižší než u příbuzné ACV, tj. platí relace: $I_{C(SW)} \ll I_{C(LSV)}$ a $I_{C(SW)} < I_{C(AC)}$.

- Tzv. efektivní scan [vztah (6c)] je důvodem, že měření v SW-módu lze realizovat při mnohem větších rychlostech (standardně 50 až 500 mV.s⁻¹) než u ostatních technik, a to včetně DPV, kde doporučené rychlosti bývají max. 50 mV.s⁻¹; mimo jiné se tím šetří čas analýzy.

- U SWV je výhodný multiparametrický charakter, kdy je více možností měnit dané podmínky — minimálně $\Delta E_H, \Delta E_{SI}$ a f_{SW} —, čímž se účinněji dosáhne optimální podoba příslušných metod.

- Ve srovnání s DPV vyžadují měření v režimu SWV koncentrovanější základní elektrolyty, neboť případný ohmický odpor se promítá i do proudové odezvy; viz vztah (6f) a závislost **Konst'** na R_i.

- Modulace SW- a způsob vzorkování proudu účinně odhalí, jaká je kinetika elektrodoových reakcí. Teoreticky lze dokázat, že: $I_b < 0$... reverzibilní děj a $I_b > 0$... ireverzibilní děj je-li v obou případech $I_f > 0$ a opačně, je-li $I_f < 0$. Jinými slovy: jsou-li proudy I_f a I_b opačné polarity měření indikuje vratný děj, zatímco mají-li oba tutéž polaritu, elektrodoový proces je výrazně zpomalen a elektrochemicky ireverzibilní.

- Právě předchozí chování je důvodem, proč při katodických měřeních v režimu SWV mnohdy nevadí kyslík, rozpuštěný v roztoku, který tak není třeba probubláváním odstraňovat. (Jak již bylo uvedeno v kap. "Polarografie", redukce molekul O₂ probíhá přes H₂O₂, přičemž celá reakce je ireverzibilní.)

- Závislost měřeného proudu na kinetice elektrodoového děje ale může být i velkou nevýhodou, neboť dle vztahu (6a) výsledný proud "I_d" klesá, a tím se obecně snižuje citlivost detekce v režimu SWV pro četné organické sloučeniny, které se chovají ireverzibilně – viz srovnání s DPV v odst. věnovanému vlivu experimentálních a přístrojových podmínek na voltametrická měření.

■ **VYUŽITÍ** ... Square-wave voltametrie je v současnosti jednou z nejdůležitějších technik moderní elektroanalýzy, což je také důvod, proč jí byla v tomto textu věnována taková pozornost a její přednosti i omezení prezentovány téměř vyčerpávajícím způsobem.

(a) **SWV pro studium elektrodoových dějů** ... Schopnost identifikovat reverzibilní a ireverzibilní děje využívá elektrochemický výzkum organických a biologicky aktivních látek, a to v kombinaci s tradičními elektrodami typu GCE, Pt- a Au-E. V porovnání s LSV a především s CV jde však spíše o speciální a příležitostné aplikace.

(b) **SWV v elektroanalýze** ... Poslední dvě až tři dekády je SWV nejpoužívanější technika pro praktická stanovení anorganických iontů a molekul, kde celá řada zajímavých analytů, včetně většiny těžkých a strategických kovů, vykazuje potřebné reverzibilní či alespoň quasireverzibilní chování. Takřka dominantní pozici v environmentální analýze zajišťuje tzv. voltametrická stripping analýza (viz samostatná kap. v dalším textu) a jmenovitě kombinace **SWASV** a **SWAdSV** s HMDE a kovovými filmovými elektrodami. Naproti tomu organická elektroanalýza s SWV, tzn. využití pro syntetické organické látky, biologicky důležité sloučeniny a farmaceutické preparáty, je o poznání skromnější, přičemž důvodem je již zmíněná „necitlivost“ na ireverzibilně se oxidující či redukující látky, ^{Pozn. 9)} které v chemii uhlíku a uhlíkatých ústrojných látek představují většinu.

Pulsní voltametrie

■ **DEFINICE** ... V zásadě se rozlišují dva základní typy: (i) normální pulsní voltametrie **A PRINCIPY** (**NPV**, z angl. "Normal Pulse Voltammetry") a (ii) diferenčně pulsní v. (**DPV**, "Differential Pulse V."), ale popsány byly také (iii) další modifikace, které se lišily způsobem a geometrií vkládaných potenciálových pulsů, např. ve tvaru sekvence ostrých trojúhelníků ("Saw Voltammetry"), kosodélníků ("Tetragonal V.") či dokonce půlkruhů ("Half-Circle Voltammetry").

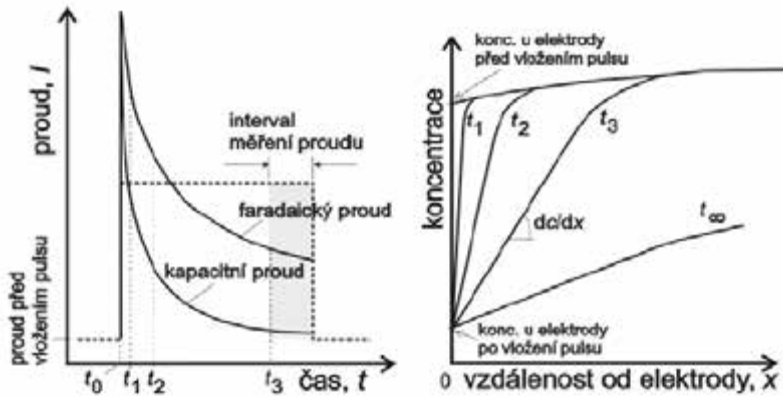
• Ve všech pulsních technikách je proud vzorkován (angl. "Sampled-Current") po určité, přesně definované dobu, a to v jednom nebo dvou časových intervalech (v řádu 1-5 ms), tyto sekvence ukládány v paměťové jednotce analyzátorů a poté zpracovány do podoby výsledného signálu. I proto jsou příslušné voltamogramy tvořeny víceméně výraznými „schody“ ^{Pozn. 10)} podle rychlosti vzorkování a rychlosti polarizace ["Scan(ning)"].

■ Vznik a vývoj pulsních technik byl motivován především snahou po zlepšení analytického signálu, prostřednictvím zlepšení parametru poměr "signál vs. šum" (**S/N**, z angl. "Signal-to-Noise Ratio"), a s cílem snížit mez(e) detekce. Jak již bylo několikrát zdůrazněno, častým zdrojem nežádoucího šumu při měřeních s vnucovaným potenciálem je kapacitní proud, I_c , tj. signál, který doprovází faradický proud, I_f , ale na rozdíl od něj nepřináší analyticky využitelnou informaci. Princip minimalizace, popř. i eliminace kapacitního proudu, pak vychází z principu, jenž byl poprvé vyložen u tast-polarografie, ale může být ve zkratce zopakován i zde.

Poznámky:

9 ... V určitých případech může pomoci SW-polarografie, kdy schopnost DME periodicky obnovovat svůj povrch dovolí odstraňovat nežádoucí reakční produkty, jejichž vytváření často stojí za ireverzibilním chováním řady sloučenin. Měření s SWP však vyžadují výrazné snížení rychlosti polarizačního napětí, čímž se takřka eliminuje největší výhoda "square-wave" modulace – totiž účinná eliminace kapacitního proudu a tím i citlivá detekce.

10 ... Ačkoli schodovitý průběh pulsních voltamogramů bývá poměrně účinně filtrován elektronickými obvody, zbytkový rastr je stále patrný, ale v praktické elektroanalýze to není na závadu.



Obr.: Princip eliminace kapacitního proudu v pulsních technikách

vlevo ... časový průběh I_F a I_C a způsob vzorkování v oblasti, kde je rozdíl v čase nejvyšší

vpravo ... koncentrační profily na elektrodě v závislosti na čase

- Výchozím bodem je výraz, kde celkový proud je dán superpozicí všech dílčích proudů v měřeném systému:

$$I_{\text{celk}} = I_F + I_C + I_j \quad \text{platí: pro } t_0 \dots I_F \cong I_C \quad \text{a pro } t_1 \text{ resp. } t_2 \dots I_F > I_C \quad \text{a také: } I_F, I_C \gg I_j \quad (7a)$$

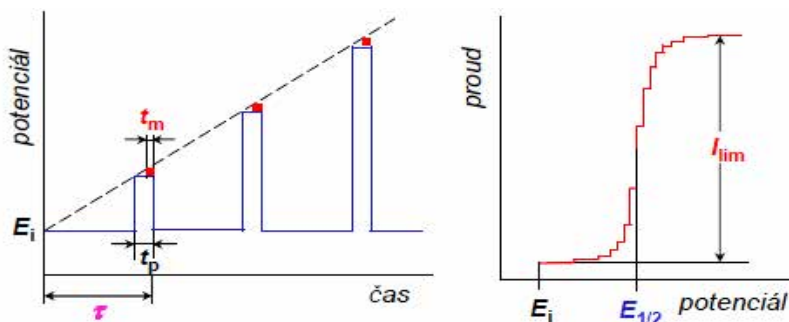
kde symbol " I_j " představuje „jiné proudy“, jako další možné proudové příspěvky (např. zbytkový proud), jež však nabývají velmi malých hodnot a nemusí být uvažovány. Pro proud I_C u pulsních technik dále platí:

$$I_C = \frac{\Delta E}{R_i} \cdot e^{(-t / R_i \cdot C^*)} \quad \text{kde: } \Delta E \dots \text{amplituda pulsu, } R_i \dots \text{ohmický odpor v roztoku; } C^* \dots \text{specifická kapacita elektrodové dvojvrstvy} \quad (7b)$$

Závislost je exponenciální a u kapacitního proudu obecně strmější než u proudů faradických (viz **obr.** nahoře vlevo). Ve vztahu (7a) součin " $R_i \cdot C^*$ " je časová konstanta systému, přičemž za dobu rovnou přibližně pětinasobku této konstanty klesne proud I_C na zanedbatelnou hodnotu, v řádu $0,01 \mu A$. Analyticky významný faradický proud klesá pomaleji a za stejnou dobu poklesne podstatně méně než proud kapacitní a platí tedy, že: $I_F \gg I_C$. Pokud se v takovém okamžiku provede vzorkování výsledného proudu, lze výchozí vztah (7a) zredukovat na rovnost: $I_{\text{celk}} \cong I_F$ a uvažovat, že vzorkovaný proud je převážně faradický, poměr "S/N" nejpříhodnější a měří se jen analytický signál (přímo úměrný koncentraci). Právě toto, uskutečněné vhodnou synchronizací při vzorkování proudu, je princip eliminace nefaradických proudů ve výsledné odezvě.

Normální voltametrie (NPV)

- **PRINCIPY** ... Na elektrodu jsou vkládány pulsy (o šířce 20 až 100 ms), jež charakterizuje postupně rostoucí amplituda, ΔE . Proud se vzorkuje na konci vloženého pulsu (tzn., pouze jednou pro každý puls) po přesně určenou dobu, 5 až 20 ms. Výsledná odezva je esovitá polarizační křivka, připomínající polarografickou vlnu a se schodovitým průběhem.



Obr.: NP-voltametrie ^{Pozn. 11)} v grafickém zpodobnění

vlevo ... průběh potenciálové rampy, vč. jednotlivých veličin a způsobu vzorkování proudu.

vpravo ... výsledná odezva se všemi hlavními charakteristikami

Poznámka:

- 11 ... Existuje i varianta normální pulsní polarografie (NPV). Při použití DME je pak na každou kapku vkládán puls těsně před koncem doby jejího života (viz **obr.** nahoře vlevo, symbol " τ "), cca 10 ms před odkápnutím.

- **DEFINIČNÍ ...** NPV je jedinou voltametrickou technikou, u níž je základní potenciálová rampa **VZTAHY:** konstantní v čase a teprve vložené pulsy vedou k požadované modulaci.

- Pro **časový průběh vnučeného napětí** lze psát:

$$E(t) = E_0 + v_{NP} \cdot (\Delta E \cdot dE) \cdot (t_{\Sigma} - t_p) \quad \text{a také:} \quad E_0, E_{P1} \text{ až } E_{Pn} = \text{konst} \quad (8a)$$

kde: E_0 až E_{Pn} ... počáteční potenciál, až potenciál po n -tém pulsu, ΔE ... amplituda prvního z pulsů, dE ... pravidelný přírůstek (amplitudy); t_p ($\equiv E_w$) ... šířka pulsu, t_{Σ} ... celková doba trvání scanu.

- Pro kvalitativní parametr, **potenciál v polovině výšky, tj. půlvlnový potenciál, $E_{1/2}$** , platí:

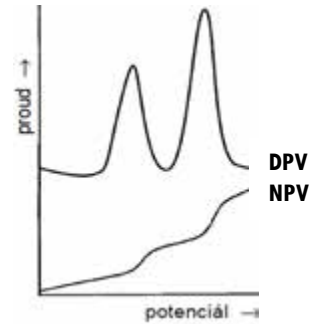
$$E_{1/2}^{NP} = E_{1/2}^{Pol} \pm E_w \quad \text{kde: Pol ... definovaný v polarografii (vs. SKE), } E_w \dots \text{ šířka pulsu} \quad (8b)$$

- Kvantitativní parametr, **limitní proud, $I^{NP}_{(lim)}$** , pro tuhou elektrodu s neměnným povrchem je dán vztahem, který je analogem známé Cottrellovy rovnice :

$$I^{NP}_{(lim)} = z_i \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{\frac{D_x}{\pi \cdot (t_{\Sigma} - t_p)}} \cdot (c_i^*) \quad \text{kde: } c_i^* \dots \text{ koncentrace na elektrodě (obecně jiná než v hloubi roztoku)} \quad (8c)$$

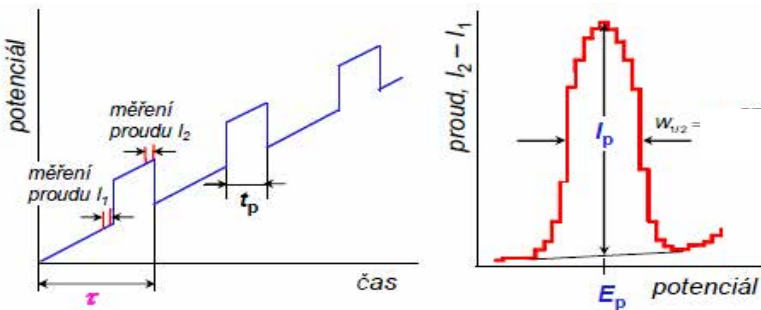
- **VYUŽITÍ ...** U techniky NPV je na prvním místě **historická úloha**, jako **jeden z výchozích modelů** při vývoji pulsních modulací. Ačkoli je dodnes součástí výbavy elektrochemických analyzátorů, využívá se jen zřídka, např. k různým srovnáním. Totéž lze říci i o uplatnění NPV v praktické elektroanalýze, protože s detekovatelností na úrovni $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ nemůže konkurovat dvojici SWV a DPV a také výsledné esovité křivky se vyhodnocují podstatně hůře než derivační píky; viz **obr. vpravo**.

Obr.: Srovnání dvou technik u pulsní voltametrie ▶



Diferenčně pulsní voltametrie (DPV)

- **PRINCIPY ...** U této techniky se **potenciálová rampa** mění **lineárně s časem** a plyne, v pravidelných intervalech, se na ni vkládá **konstantní napěťový puls**, který charakterizuje (i) **amplituda, ΔE** (běžně 10 až 100 mV), a (ii) **doba trvání pulsu, t_p** (v řádu desítek ms). Třetím parametrem je (iii) **rychlost nárůstu polarizačního napětí, v_{DP}** (v angl. "Scan").



Obr.: DP-voltametrie Pozn. 12) v grafickém zpodobnění

vlevo ... průběh potenciálové rampy, vč. jednotlivých veličin a způsobu vzorkování proudu.

vpravo ... výsledná odezva se všemi hlavními charakteristikami

Poznámka:

12 ... V případě DPP, v kombinaci s DME, je na každou Hg-kapku vkládán jeden puls, těsně před koncem doby života (" τ ", **obr. nahoře**). Odkapávání již není samovolné, ale je programově řízeno (viz **obr. vpravo**) a jednotlivé kapky jsou mechanicky odtrhávány pomocí speciálního klepátka u ústí kapiláry.



Obr.: Ovládání klepátka

■ Schéma na předchozí str. (na obr. vlevo) také ukazuje, jak se ve DP-voltametii vzorkuje proud. Snímá se jako krátké intervaly " $\tau_1 = t_1 - t_1'$ " a " $\tau_2 = t_2 - t_2'$ " (často 10 či 20 ms), a to (1) těsně před vložení pulsu a (2) na konci téhož pulsu. Poté se podobně jako v SW-voltametii provede v logické jednotce analyzátoru diference: $I_{DP} = [I_{(\tau_2)} - I_{(\tau_1)}]$ čili zjednodušeně: $\Delta I = I_2 - I_1$ [vztah (9a)]. Získaný signál, diferenciální proud, ΔI_{DP} , se opět registruje jako závislost " ΔI vs. E " (viz obr. uprostřed) a snímaný rozdíl, ΔI , příčinou, že výsledný signál je znovu symetrický pík, tentokrát v zobrazení 1. derivace původní křivky, která má typicky schodovitý průběh.

■ **DEFINIČNÍ** ... Charakteristické parametry DP-rampy, E_{INIT} , E_{FIN} , ΔE , t_p a event. i v_{DP} , spolu **VZTAHY:** s výslednou proudovou diferencí, ΔI_{DP} , jsou potom obsaženy ve většině vztahů, které v některých případech rozlišují mezi reverzibilními a ireverzibilními ději a většinou jsou omezeny velikostí amplitudy, ΔE (max. 100 mV).

■ Pro časový průběh potenciálové rampy lze psát:

$$E_{DP}(t) = E_{DP(INIT)} + n_p \cdot (\Delta E \cdot t_p)$$

kde:

$$n_p \in (E_{INIT}, E_{FIN}) \quad (9b,c)$$

kde: význam jednotlivých symbolů byl vyložen v předchozím textu.

■ Kvalitativní parametry, (i) potenciál píku a (ii) šířka píku v polovině výšky, jsou podobné veličinám definovaným již u některých předchozích technik:

$$E_p = E_{1/2} \pm \Delta E / 2$$

resp.

$$w_{1/2} = 3,52 \cdot RT/z_i F$$

$$\text{pro: } \Delta E \in (1-100 \text{ mV}) \quad (9d,e)$$

■ Kvantitativní parametr, diferenciální proud, ΔI , popisuje již poměrně složitý vztah, jenž závisí již na kinetice měřeného elektrodového děje, typu použité elektrody a převažujícího transportu. Pro „nejjednodušší“ případ pevné elektrody s konstantním povrchem, za podmínek difúze (tzn. za klidu a na základě velikosti nastavené amplitudy, ΔE , platí dvojice vztahů:

$$\Delta I_p = \frac{z_i^2 \cdot F^2}{4 RT} A \cdot \Delta E \cdot \sqrt{\frac{D_x}{\pi \cdot t_p}} \cdot c_i^* \quad \text{pro: } \Delta E / 2 < RT / z_i F \quad (9f)$$

$$\Delta I_p = z_i \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{\frac{D_x}{\pi \cdot t_p}} \left(\frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \right) \cdot c_i^* \quad \text{pro: } \Delta E / 2 > RT / z_i F \quad (9g)$$

$$\sigma = e \frac{\Delta E \cdot z_i \cdot F}{2 RT} \quad \text{kde: } \sigma \dots \text{exponenciála amplitudy (pro } \Delta E \text{ max. 100 mV)} \quad (9g')$$

kde: význam jednotlivých symbolů, veličin a příslušných jednotek byl již specifikován v předchozím textu.

■ **Specifika DP-voltametrie** je opět možno shrnout do několika bodů, které ve zkratce vystihují jak její pozici při vzájemné konfrontaci s ostatními technikami s modulovanou vnučovaným napětím, tak výhody, popř. i nevýhody této techniky při praktických měřeních:

● V kombinaci se spolehlivými elektrodami dovolí DPV detekovat látky až na úroveň $1 \times 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$, ve vybraných případech i o řád níže, přičemž tyto koncentrační hranice dosahuje již přímá detekce, tj. bez eventuálního zařazení nahromadovacího kroku. Tomu se u látek s reverzibilním chováním vyrovná jen SWV, zatímco ostatní techniky zůstávají daleko nad touto hranicí. Vysoká citlivost tak činí z DPV nástroj využitelný i ve stopové a environmentální analýze, kde je detekce na nanomolární úrovni samozřejmostí.

● Na rozdíl od SWV je umožní DPV studovat i ireverzibilní děje a tím i celou řadu látek, které se tak chovají. Detekční schopnosti jsou sice v takových případech značně zhoršené — často vlivem zvýšeného pozadí —, ale stále využitelné ke stanovení v některých druzích vzorků.

- Z teorie DPP plyne, že intenzita píku roste s rostoucí amplitudou, ale takový pík se zároveň i rozšiřuje. Tím se zhoršuje rozlišení (s případnými sousedícími signály) a snižuje se selektivita detekce. Při nastavování tohoto klíčového parametru je zapotřebí zkušenost, a nutný je i kompromis.

- Při použití diskových elektrod, včetně konfigurací s vyloučenými kovovými filmy (viz dále), lze pozorovat zvláštní úkaz, kdy potenciál píku je závislý i na koncentraci. Toto odhalí zejména kalibrační měření, při nichž se s rostoucí koncentrací píky postupně posouvají k pozitivnějším či k negativnějším potenciálům (v závislosti na daném ději). Byly dokonce navrženy i elektroanalytické metody, které tohoto posunu využily ke stanovení látek, které takové signály poskytovaly.

- Je poměrně málo známo, že na používaných analyzátoch je volitelná i polarita amplitudy, tzn. lze nastavit hodnoty buď $+\Delta E$, nebo $-\Delta E$. Toto se hodí pro simulace cyklických voltamogramů v režimu DPV, jejichž záznam dovolí studovat příslušné redoxní děje při výrazně nižších koncentracích než u tradiční cyklické voltametrie (s lineární napěťovou rampou). Přepne-li se při DPV po dopředném chodu polarita pulsu, zpětný záznam bude převrácený o 180° (ve směru osy "E") a výsledná křivka napodobí tradiční CV. (Při stejné polaritě amplitudy u anodického i katodického skenování by jinak obě křivky byly orientovány stejně a navzájem by se překrývaly.)

■ **VYUŽITÍ** ... Již krátce po svém vzniku (na počátku 60-tých let min. st.) se diferenčně pulsní voltametrie vyprofilovala jako stěžejní pulsní technika – v době pomalu stagnující polarografie byl její nástup a rychlý rozmach v elektrochemických laboratořích dokonce přirovnáván k "renesanci polarografie" (někdy i pod dojmem výrazně lepších záznamů; viz **obr.** vpravo). Dá se říci, že elektroanalytické využití DPV — a event. i DPP — je téměř univerzální a v tomto ohledu nemá konkurenci mezi ostatními voltametričnými technikami.

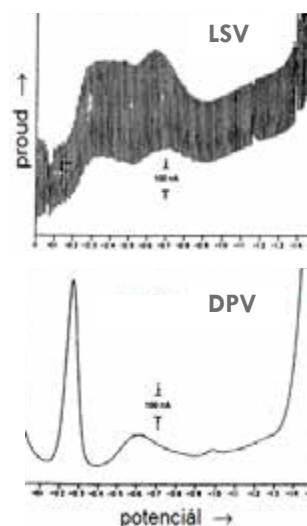
(a) **DPV pro výzkum elektrodových dějů** ... Vyšetřovat je možno reverzibilní i ireverzibilní děje, protože anodicko-katodické křivky zaznamenané v režimu DPV mívají specifický průběh daný použitou amplitudou, ΔE . Studovat lze i některé neelektrolytické procesy, jako je (i) adsorpce na povrch různých elektrod, (ii) extrakce do nitra heterogenních elektrod, (iii) tvorba iontových párů na elektrodách chemicky modifikovaných, či některé (iv) elektrokatalytické projevy.

(b) **DPV v elektroanalýze** ... Jak již bylo zdůrazněno, využití je téměř všestranné, a to ve všech oblastech praktické analýzy a pro nejrozmanitější typy vzorků, které mohou být jako (i) různé roztoky, (ii) pevné materiály, (iii) kapaliny či tekutiny, a dokonce (iv) plyny.

- **Stanovení anorganických iontů a molekul** ... Přímá detekce se moc nepoužívá, neboť v řadě vzorků jsou stanovované koncentrace již pod prahem detekce i v režimu DPV. Příslušné metody jsou tak koncipovány jako voltametričká stripping analýza, většinou kombinace DPASV a DPAdSV, se rtuťovými a jinými kovovými elektrodami (viz samostatná kap. v dalším textu)

- **Organická analýza** ... Opět zahrnuje syntetické látky (např. barviva), různé organické polutanty (PAH, APAH, NPAH a pesticidy), biologicky důležité sloučeniny a farmaceutika. Pro mnohá stanovení se využívá přímá detekce, protože koncentrace ve vzorcích bývají přeci jen vyšší než v anorganické analýze. Přesto jsou však někdy nutná i uspořádání s nahromadováním: DPCSV a DPAdSV.

- Pro obě hlavní oblasti analyzovatelných látek je výčet konkrétních analytů k dispozici v souhrnném odstavci, věnovaný voltametričným technikám jako celku.



Obr.: Srovnání dvou technik
Záznamy modelové organické
látky o koncentraci $c_1 = 10 \mu\text{M}$.

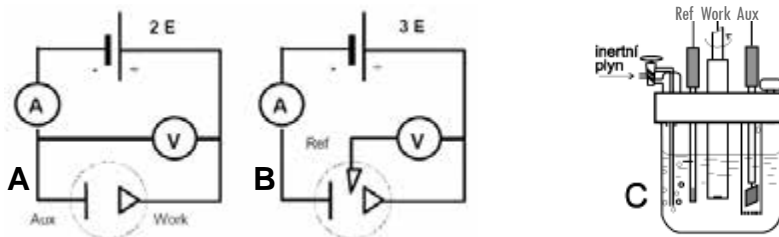
■ **ELEKTRODY VE VOLTAMETRII** ... Převládající sestava při měřeních je **3-elektrodová cela**, pomocí níž se realizuje důkladná **kontrola potenciálu i citlivé měření proudu**. Proudové odezvy registrované v některých experimentech mohou totiž dosáhnout na úroveň pikoampérů, 1×10^{-12} A, tzn. o několik řádů níže, než je běžné v polarografii.

• Na druhé straně jsou často využívána měření, kdy je zařazeno **míchání** a za těchto podmínek protékají obvody výrazně vyšší proudy. Proto se **3-elektrodový systém** stal nezbytným, neboť zajišťuje — na rozdíl od 2-elektrodového —, že v hlavním elektrickém okruhu jsou jen **pracovní a pomocná elektroda** (viz srovnání na **obr. dole**), zatímco **referentní elektroda** je izolována **v samostatném okruhu**, a tím zajištěna její **ochrana před polarizací** příliš vysokými proudy.

Obr.:

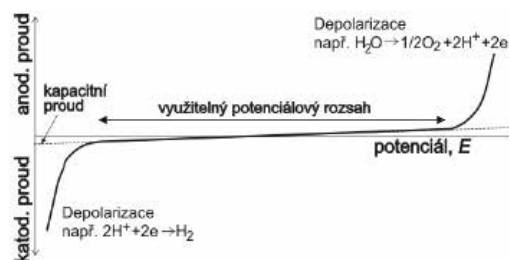
Elektrodová uspořádání pro voltametrická měření

- A: 2-elektrodová cela, schéma
- B: 3-elektrodová cela, schéma
- C: pohled na zapojení podle B v nádobce a s příslušenstvím



■ Jednotlivé elektrody a jejich funkci lze popsat takto:

(i) **Pracovní elektroda (WE; z angl. "Working El.")** Také ve voltametrii je experimentálně zajištěno, že **potenciál** této elektrody **kopíruje ukládané napětí**, jež vyvolává tok proudu; obojí se zaznamenává jako **závislost "I_{WE} vs. E_{WE}"**, u SWV a DPV v podobě "**ΔI vs. E**". Aktuální průběh určuje **rozsah použitelného potenciálu** (tzv. "**potenciálové okno**"), jež vymezuje použitelnost každé WE a je vždy ohraničen anodickým a katodickým rozkladem nosného elektrolytu; u vodných roztoků oxidací O_2^- a redukcí H^+ ; viz **obr. vpravo** a vepsané rovnice.



Obr.: Průběh polarizace pracovní elektrody v elektrolytu na bázi vodného roztoku

• **Pracovní elektroda** je nepochybně **nejdůležitější součástí** instrumentální sestavy pro voltametrická měření. Není proto divu, že existuje takřka nepřehledné množství takových elektrod, z nichž mnohé splňují i ty nepřísňější nároky. V praxi a výzkumu **osvědčené pracovní elektrody** jsou přehledně představeny v následujícím samostatném odstavci.

(ii) **Referentní (srovnávací) elektroda (RE; "Reference El.")** ... Její funkce je patrná ze samotného názvu – úkolem takové elektrody je udržovat **stálý potenciál** vůči potenciálu snímanému na WE ; tzn. také konstantní rozdíl, $\Delta E = E_{WE} - E_{RE}$. Ve voltametrii se používají naprosto stejné RE jako v potencio-metrii, i když poslední dobou je zvýšená poptávka po zmenšených konstrukčních variantách. V praxi převládá (i) **chloridostříbrná elektroda** (také „**argentchloridová**“, **Ag/AgCl**; většinou s nasyceným roztokem KCl), tradiční (ii) **nasycená kalomelová elektroda, SKE**, ustupuje. [Důvody jsou v zásadě dva: (1) elektrody Ag/AgCl jsou **konstrukčně jednodušší** a dobře miniaturizovatelné, a hlavně (2) **neobsahují ekologicky problematickou rtuť a její sloučeniny.**]

(iii) **Pomocná elektroda (Aux; "Auxiliary El.")** ... Její použití lze považovat za konkrétní důsledek nutnosti měřit v 3-elektrodovém systému, kdy v režimu **nucené konvekce** (tj. za míchání či v průtoku) **protékají** obvody a tedy i roztokem značně **vysoké proudy**, řádově až v desítkách mA. Jak již bylo uvedeno, bez pomocné elektrody by za těchto podmínek proběhla nežádoucí **polarizace referentní elektrody**, tzn. její potenciál by se měnil, a elektroda tak ztratila svoji základní funkci srovnávacího elementu s konstantním potenciálem. Při volbě AuxE je však, aby se nijak neprojevovala během měření, což zajistí její **dostatečně velká plocha** a elektrochemicky indiferentní materiál. Takové požadavky splňují např. **platinová elektroda** (nejčastěji jako **Pt-plíšek**) nebo **uhlíková elektroda** (ve formě kompaktních materiálů jako pyrolytický grafit nebo skelný uhlík, oba fixované v plastovém těle).

Pracovní elektrody ve voltametii

■ Kvalitní a spolehlivá pracovní elektroda je v elektroanalýze zcela zásadní a sebelepší instrumentace či zkušenost obsluhy nevyváží nespolehlivě fungující elektrodový detekční systém. Více jak půlstoletí voltametrických měření jasně ukázalo, které druhy a konstrukční typy se osvědčily, staly se součástí tradiční výbavy a tak zasluhují pozornost i dnes, ačkoliv některé již nevyhovují současným potřebám či přísným požadavkům na ekologicky šetrné materiály. ^{Pozn.13)}

• V následujících odstavcích jsou stručně popsány prakticky všechny důležité typy pracovních elektrod; zejména ty, které byly a povětšinou stále jsou používány více, přičemž ve zvoleném pořadí se odráží i celkové rozšíření a obliba jednotlivých druhů. Stručně budou připomenuty i některé speciální druhy elektrod a v současnosti populární, popř. i zcela nově zaváděné elektrodové materiály.

• Na druhé straně stručně pojatý přehled nedovolí věnovat pozornost detailům, jako např. možným konstrukčním variantám nebo účelově upraveným konfiguracím a rovněž velmi rozsáhlá oblast, zahrnující chemicky a biologicky modifikované elektrody, zde probírána není. ^{Pozn.14)}

● Visící rtuťová kapka (HMDE resp. SMDE; z angl. "Hanging" popř. "Static Mercury Drop Electrode") ... Ideálně hladký povrch a dokonalá regenerace elektrodového materiálu pomocí kontrolované obnovy rtuťové kapky činí z této konfigurace nejúspěšnější elektrodu, která kdy byla ve voltametii používána. Spolehlivé řešení ventilu pro utváření nových Hg-kapek o stejné velikosti a jejich udržení u ústí kapiláry však nabídla až Kemulova konstrukce, jež se stala výrobním standardem. Oba alternativní názvy potom nesly komerční konstrukce po celém světě, přičemž u nás byl znám spíše druhý název; viz **obr.** Dnes jsou preferovány miniaturizované verze, jež výrazně snižují spotřebu kontroverzní rtuti, aniž by se to výrazněji projevilo na výsledných vlastnostech.



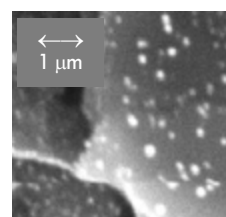
Obr.: Visící Hg-kapka v komerční podobě

vlevo ... SMDE (model fy L.P., 80-tá léta)

vpravo ... HMDE (model BAS, 90-tá léta)

Pozn.: Konstrukce SMDE využívala jehlový ventil, typ dle Kemuly (vpravo) ventil se solenoidem.

● Rtuťová filmová elektroda (MFE; z angl. "Mercury Film Electrode") ... Představuje možnost, jak obejít práci s elektrodami z kapalné rtuti. Tvoří ji velmi tenký film rtuti (povlak kapiček v řádu desítek nm; viz obr.) a připravuje se těsně před měřením nebo i během něj – elektrolytickým vyloučením ze rtuťnaté soli, např.: $\text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Hg}^0 + 4 \text{HCl}$, na povrchu nosné elektrody, většinou diskového typu a z uhlíku. MFE se tak chová téměř stejně jako HMDE, i když tu jsou jisté nuance vlivem rozdílné geometrie a množství rtuti, které přichází do kontaktu s interagujícími látkami. Měření s tenkými filmy rtuti jsou obecně háklivější na tvorbu intermetalických aduktů, jež komplikují stanovení některých kovů, ale jsou mechanicky odolnější a mohou být použity v rotačním uspořádání nebo v terénních podmínkách.



Obr.:
Mikro
struktura
Hg-filmu
(1:1000)

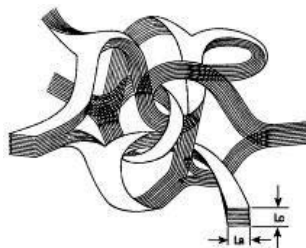
Poznámky:

13 ... Nabídka možných pracovních elektrod je nepřehledná a jistá obezřetnost při jejich reprezentativním výběru je namístě. Přesto — nebo právě proto — je taková selekce vždy subjektivní a závislá na tom, jaká kritéria jsou zvolena. Zkušenosti předchozích generací elektroanalytiků by však měly být na prvním místě.

14 ... Obě kategorie jsou předmětem monotematických přednášek a k dispozici budou i příslušné studijní materiály.

● **Elektroda ze skelného uhlíku (GCE; z angl. "Glassy Carbon Electrode")** ... Představuje dnes již klasický druh pracovní elektrody pro voltametrická měření, řazený v kategorii tuhé resp. pevné elektrody. Nejpoužívanější konstrukce GCE mívají rovinný povrch o kruhovém průřezu (viz obr. dole vpravo), jelikož taková geometrie povrchu disku zajišťuje velmi dobrou reprodukovatelnost měření jak pro spíše teoretické studie, tak i u rýze praktických stanovení.

● Vlastnosti skelného uhlíku a tvar kompaktního disku poskytuje přesně definované podmínky pro hydrodynamické proudění v míchaných roztocích, kdy elektroda může být jak ve statické pozici, ale i v rotovaném uspořádání (viz dále). GCE má příznivé vlastnosti i pro průběh fyzikálně-chemických dějů na povrchu či v jeho bezprostřední blízkosti; protože jde o materiál hydrofilní povahy, kdy reakční kinetika sledovaného redoxního systému je ovlivněna jen minimálně.



DETAIL 1:
Skelný uhlík je vytvářen prostorovými "propletenci" vzniklé různým propojováním a deformací rovinných desek běžného šesterečného grafitu



DETAIL 2:
Vyleštěná povrchová vrstva skelného uhlíku, jehož roubík je zasazen v teflonovém těle, uvnitř s elektrickým kontaktem

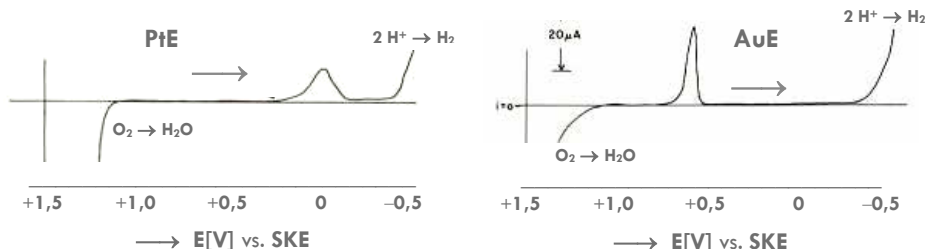
Obr. : Elektroda ze skelného uhlíku. **Vlevo** ... roubíky skelného uhlíku z nabídky výrobce; **uprostřed** ... pohled na disk GCE v teflonovém těle; **vpravo** ... mikrostruktura skelného uhlíku

● Skelný uhlík se vyrobí synteticky a jeho specifická struktura (viz obr., detail 1) je výsledkem kontrolovaného tepelného odbourávání vysokomolekulárních pryskyřic, které jsou výchozí surovinou. Struktura grafitického (hexagonálního) uhlíku je velmi kompaktní a po mechanickém vyleštění připomíná tmavé sklo či zrcadlo; povrch je neobyčejně hladký (detail 2). Jde o mimořádně tvrdý a chemicky odolný materiál, který lze zoxidovat — čímž se mírně naruší tenká povrchová vrstva — až za extrémních podmínek. Hrubé agregáty z výrobního pásu se obrábějí do roubíků válcovitého tvaru různé velikosti, a v této podobě se distribuují na trhu (foto na obr. zcela vlevo). Běžně nabízeny jsou však i hotové elektrody, kdy obrobenejší roubíky jsou již zalisovány do plastového pouzdra (opět snímek na obr. vpravo), s kvalitně řešeným elektrickým kontaktem a tím připravené k okamžitému použití.

■ Elektroda typu GCE bývá používána především pro anodické oxidace, zatímco pro měření v katodickém režimu je méně vhodná a zdaleka nedosahuje kvalit HMDE či MFE; důvodem je výrazně nižší vodíkové přepětí na uhlíku. Přesto má ve voltametii všestranné využití obvykle ve formě (i) GCE jako taková a jako (ii) nosná elektroda neboli podklad / nosič pro (α) kovové filmy a fungující jako konfigurace "MF-GCE, AuF-GCE, či BiF-GCE", (β) tenké vrstvy s chemickými modifikátory, nebo (γ) membrány k zakotvení enzymů. Vedle nízkého přepětí je u GCE někdy kritizováno poměrně náročné udržování režimu dobře vyleštěného povrchu, jenž se získává mechanickým kroužením na podložce s jemnou kaší abraziva (*alumina*, Al_2O_3 , s částicemi v řádu μm). Jinak i nepatrné praskliny či škrábance mohou elektrodu vyřadit z funkce.

● **Elektrody z vysoce ušlechtilých kovů: platinová (PtE) a zlatá (AuE)** ... Jde o nejdéle používané pracovní elektrody v měřeních za průtoku proudu, jejichž vlastnosti a chování jsou popsány do nejmenších podrobností. To je nesporná přednost pro výzkum elektrodových reakcí, což je zároveň i hlavní oblast jejich využití; v praktické elektroanalýze jsou již méně výhodné, i když pro některá měření jen obtížně nahraditelné (v případě platiny některá stanovení, využívající katalytické schopnosti tohoto kovu, v případě zlata zvláštní afinita ke rtuti, což se využívá i při jejím stanovení), jistým řešením mohou být výše zmíněné filmové varianty s povlaky Pt či Au na jiných substrátech.

• **Platina** i **zlato** jsou (i) podobné elektrochemicky a v některých charakteristikách, jako je přepětí, jsou podobné i elektrodám z kompaktních uhlíkatých materiálů. Ve srovnání s nimi jsou však mnohem (ii) náchylnější k elektrolytické oxidaci, kdy se na povrchu vytvářejí příslušné oxidy: PtO a PtO₂, resp. Au₂O a Au₂O₃; viz **obr.** dole. Oba drahé kovy — podobně jako skelný uhlík — mají rovněž (iii) vynikající mechanické vlastnosti, a z tohoto důvodu jsou používány v rotovaném uspořádání (viz dále).



Obr.:

Katodická identifikace zoxidovaných povrchů elektrod typu PtE a AuE

(Po anodické oxidaci při + 1,5 V vs. SKE (t=60 s) měřeno v 0,1 M HClO₄);
→ ... směr potenciálu

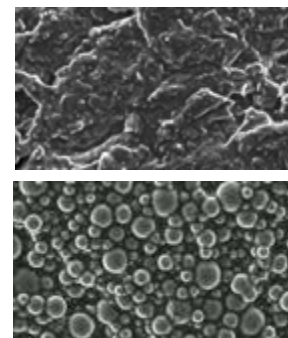
• Jsou tu ale i některé zásadní rozdíly. Zde je na prvním místě nutno jmenovat (iv) elektrokatalytické vlastnosti platiny — u zlata podobná schopnost chybí —, jež na jedné straně dovolí realizovat řadu elektrodových dějů rychleji než na jiných elektrodách, ale na druhé straně tento kov trpí otravami katalytickými jedy. U platiny bývá problémem i značná (v) sorpce plynného vodíku (např. při měřeních při vysoce negativních potenciálech, kdy se na povrchu začínají molekuly vodíku, H₂, rozkladem vodného roztoku; viz oba záznamy na **obr.** nahoře), který se dá odstranit jen velmi důkladnými čistícími postupy. U kovového zlata je to zase již nahoře zmíněná (vi) afinita ke rtuti, kterou platina nevykazuje.

• **Další pracovní elektrody** ... Velký rozmach voltametrie v posledních dekádách, spolu s bouřlivým vývojem nových elektrodových materiálů a inovovaných detekčních cel, vedl přirozeně k vyzkoušení celé řady jiných elektrod, z nichž některé se osvědčily natolik, že se postupně staly součástí nabídky pro pravidelné, příležitostné, nebo i zcela specifické využití. Jednotlivé druhy jsou stručně představeny v následujícím přehledu.

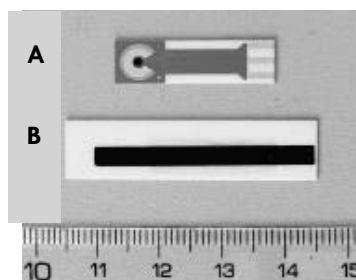
• **Elektrody z ušlechtilých kovů (AgE, CuE; nově také TaE)** ... Konstrukčně jsou analogické elektrodám typu PtE a AuE, někteří výrobci je dokonce dodávají jako jeden komplet – jako sadu vyměnitelných koncovek s disky z příslušného kovu; viz obr. nahoře, vlevo. Jejich uplatnění je příležitostné, kdy se využívá specifická afinita daného kovu k některým látkám, podobně jako v případě zlata a rtuti (v případě AgE je to sulfidická síra, S^{II}, u CuE pak sloučeniny As^{III} a Se^{IV}). V posledních letech je doporučována i TaE, která se sice může pasivovat jemnou vrstvičkou oxidu Ta₂O₅, ale i tak je téměř indiferentní a dobře funguje i při extrémně vysokých potenciálech.

• **Elektroda z pyrolytického grafitu (PyGE; z angl. “Pyrolytic Graphite Electrode“)** ... V porovnání s příbuznou GCE má výrazně hrubší povrch, což však může být i pozitivum v případě, kdy je třeba na PyGE zakotvit interaktivní vrstvu, např. objemné molekuly některých katalyzátorů.

• **Uhlíkové pastové elektrody (CPE; “Carbon Paste Electrodes“)** ... Tvoří je směs grafitového prášku a vhodného izolačního pojiva, kdy výsledná konzistence je měkká pasta. Ta se pak vpraví do vhodného pouzdra (viz např. obr. na předchozí str., zcela vlevo), přičemž kvůli heterogennímu charakteru a zvláštní mikrostruktuře (viz **obr.** vpravo) má tu výhodu, že se dá dodatečně smíchat s vhodným modifikátorem, čímž se získá elektroda / senzor s potřebnou selektivitou na daný ion či skupinu iontů. V anorganické, organické i biologické analýze jsou to právě chemicky modifikované uhlíkové pastové elektrody, CMCPE, které jsou díky rozmanitým principům funkce použitelné ke stanovení velmi širokého spektra látek.



Obr.: Mikrostruktura dvou různých typů uhlíkových past (zvětšení ...1:1000)

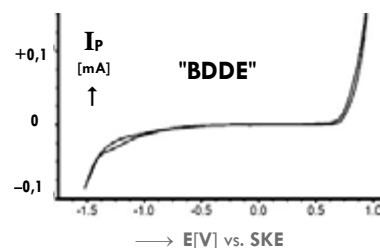


Obr.: Konstrukce některých elektrod používaných ve voltametrii. **Vlevo:** sada vyměnitelných koncovek jako pět různých pevných elektrod (zleva: prázdné pouzdro pro naplnění elektrodovým materiálem dle vlastní volby, Pt-, Au-, Ag- a GC-disky); **uprostřed:** dva konstrukční typy tištěných elektrod, **A** ... miniaturní integrovaná 3-elektrodová cela, **B** ... SPCE; **vpravo:** schéma mikroelektrody z uhlíkového vlákna (CFiE).

• **Uhlíkové tištěné elektrody (SPCE; "Screen-Printed Carbon Electrode")** ... Jde o čidla poslední generace, která si získávají stále větší oblibu. Dají se totiž vyrábět levně, ve velkých sériích, a poté aplikovat — po předchozí kalibraci — jednorázově, na jedno použití (v angl. "Disposable Sensors"). Většinou bývají konstruovány jako miniaturní rovinné senzory či 2- a 3-tříelektrodové integrované cely, vhodné pro detekční jednotky malých přenosných analyzátorů (viz **obr.** nahoře, uprostřed).

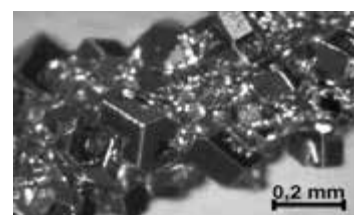
• **Elektroda z uhlíkového vlákna (CFiE; "Graphite Electrode")** ... V tomto přehledu je to jediná zástupkyňě mikroelektrod (viz také **obr.** nahoře, vpravo), jež má speciální využití i v praktické elektroanalýze. Lze ji např. implantovat do živých tkání a tak měřit v režimu in vivo. Umožňují to její miniaturní rozměry, ale pro svoji křehkost a potřebu velmi opatrné manipulace jde o příležitostné aplikace na pracovištích, kde uživatelé mají potřebné zkušenosti.

• **Elektroda z diamantu dopovaného borem (BDDE; "Boron-Doped Diamant El.")** ... Jeden z novějších typů WE, kde oblíbeným uspořádáním je tenký film, deponovaný na povrch běžné elektrody. Původně zcela izolující diamant je dopován borem (ale mohou to být i atomy N či P) právě z důvodu potřebné vodivosti. U BDDE se jako přednosti uvádějí: (i) široké potenciálové okno (viz **obr.**) a tím i nízké pozadí, (ii) vysoká odolnost (i vůči pasivaci) a (iii) hydrofilní povrch u speciálně zoxidovaných filmů. Použití je podobné jako u klasických kompaktních elektrod typu PtE či GCE.



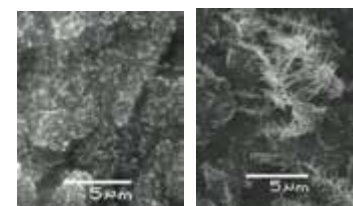
Obr.: Potenciálový rozsah v roztoku 0,3M NaOH + 0,5M Na₂SO₄ (rychlost polarizace: 100 mV.s⁻¹)

• **Amalgamové elektrody (MeAE; "Metal Amalgam E.")** ... První reálná náhrada rtuťových elektrod, neboť amalgámy — ačkoli ze rtuti — jsou prakticky netoxické. Příslušné elektrody, nejčastěji Ag(Hg)_x jako takové či pokryté Hg-filmem, se elektrochemicky velmi podobají tradičním konfiguracím HMDE či MFE, navíc jsou mechanicky odolné (viz **obr.** vpravo). Jejich uplatnění v praxi je rovněž obdobné, včetně výhod pro organickou elektroanalýzu.



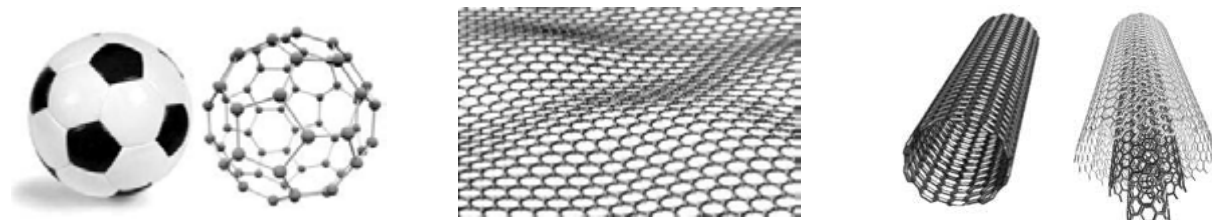
Obr.: Povrch Ag(Hg)_x na snímku z elektronového mikroskopu

• **Bismutové filmové elektrody (BiFE)** ... Nejúspěšnější náhrada rtuti za ekologicky šetrný materiál — povlaky bismutu (viz **obr.**) popř. i kompaktní Bi či prášek v kompozici CPE. Zároveň jeden z "hitů" současné elektroanalýzy. Elektrody typu BiE, BiFE nebo Bi_(p)-CPE se elektrochemicky opět podobají HMDE a MFE a již se osvědčily jako vhodné WE pro nejrůznější ionty kovů; v organické analýze mají uplatnění o poznání skromnější.



Obr.: Dvě různé podoby Bi-filmu (Elektronová mikroskopie, 1:500)

• **Elektrody z nových uhlíkových materiálů**, jako jsou **fulleren C-60**, **grafen**, a zejména **uhlíkové nanotrubičky (CNT)**, "Carbon NanoTubes") ... Představují jeden z nejnovějších trendů v elektrochemii i elektroanalýze a jsou důkazem jejich kompatibility s nanotechnologiemi. Všechny tyto materiály jsou **výborně vodivé** (podobně jako grafit) a vykazují **zvláštní povrchové vlastnosti**. Díky nim mají **katalytické schopnosti**, kterých se s výhodou využívá ke stanovení vybraných látek jak mezi anorganickými ionty a molekulami, tak v organické, farmaceutické a biologické analýze.

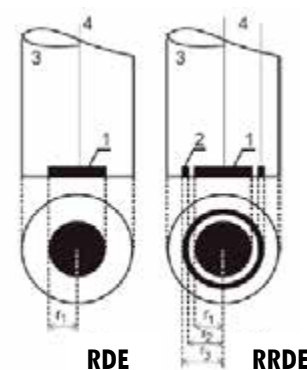


Obr.: Struktura nových typů uhlíků. Vlevo ... sférický fulleren C-60 (srovnání s fotbalovým míčem); uprostřed ... grafen (uhlík 2D); vpravo ... uhlíkové nanotrubičky (typ jednotěnný a víceštěnný)

• **Elektrody v rotovaném / rotačním uspořádání (RDE; z angl. "Rotated" resp. "Rotating E.");** viz obr. vlevo) ... Je tu plně využita (i) **mechanická stabilita** (pevných) **diskových elektrod** (typu GCE, PtE či AuE) a zároveň (ii) **nucená konvekce** při měřeních v **hydrodynamickém režimu**. U RDE se **otáčí samotná elektroda**, k čemuž slouží speciálně konstruovaný stojan s výkonným elektromotorem. Důležité je vertikální ukotvení, aby se zamezilo otrásání při rotaci, a schopnost kontroly otáček v rozmezí 300-3000 ot.min⁻¹. Pro RDE platí **Levičova rovnice** pro laminární proudění,

$$I_{RDE} = \text{Konst.} \cdot z_i \cdot F \cdot A \cdot D_x^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot (c_i^*) \quad (10c)$$

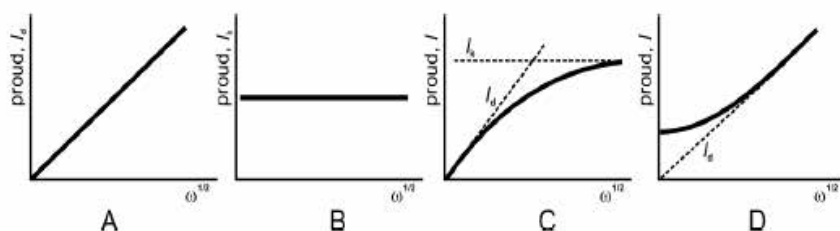
kde se uvažuje **kombinovaný transport** (konvekce v hloubi roztoku, **difúze** v těsné blízkosti elektrody). Význam symbolů: **Konst** ... 0,621 pro jednotky SI, " **ν** ": rychlost toku, " **ω** ": úhlová rychlost; zbytek je zřejmý.



Obr.: Elektrody pro hydrodynamická měření (v rotované konfiguraci)

1) disk, 2) prstenc, 3) korpus z PTFE
4) el. kontakt; r_1 ... dílčí poloměry

• Oblastí využití **konfigurace RDE** je především **elektrochemický výzkum**, jak dokládá i čtveřice grafů na obr. dole s příslušnou legendou, ale své uplatnění má i v **praktické elektroanalýze**, kde za připomenutí stojí dva důvody: (i) **nutnost vysoce efektivního nahromadění** látek na velmi nízké koncentrační úrovni v anodické stripping voltametii (např. u stanovení Hg^{II} v mořské vodě na RDAuE) a (ii) **potlačení kineticky řízených dějů** některých reakcí (např. u katalytického stanovení Cr^{III}). Naproti tomu **sestava s prstencem, RRDE** (z angl. "Rotated Ring Disc Electrode") má dva nezávisle polarizovatelné povrchy a slouží **pro studium složitějších elektrodových reakcí**, kdy lze např. zachytit i existenci nestálých meziproductů, **v elektroanalýze** je podstatou **subtraktivní voltametrie** (viz dále), kdy se na vnitřním disku registruje původní analytický signál a poté se koriguje na odezvu deformované základní linie, kterou snímá vnější okrajový prstenc.



Obr.: Diagnostika elektrodových dějů s využitím měření s RDE

A ... el. děj s kontrolou difúzí (hydrodynamické podmínky)
B ... el. děj řízený kineticky (tzn. reakcí s přenosem náboje)
C ... el. děj s chemickou reakcí
D ... děj s katalytickým proudem

■ **INSTRUMENTACE** ... Vzhledem k tomu, že v první polovině minulého století dominovala měření za průchodu proudu *polarografie* a poté její modernější varianty, přístroje pro voltametrická měření byly polarografy a pod tímto pojmenováním i komerčně vyráběny.

● **Přístroje I. generace** ... Tuto situaci i značný časový posun, než se voltametrie víceméně osamostatnila, odráží skutečnost, že tyto přístroje prvního sledu v tomto přehledu jsou v podstatě polarografy II. generace. Z těchto důvodů je samozřejmě stejný i jejich popis. To platí i pro aparát na **obr.** vpravo, ke kterému lze ještě dodat, že jde o vůbec první typ z oblíbené řady "LP" čs. produkce, kdy jednotlivé modely sloužily v našich laboratořích více jak čtyřicet let (posledním byl typ 'PA-4' z konce 80-tých let.)



Obr.:
Analyzátor
I. generace

Model firmy
Laboratorní
přístroje, n.p.,
typ "LP01"

● **Přístroje II. generace** ... **Obr.** vpravo zachycuje dvojici přístrojů od stejného výrobce, které však stihnul odlišný osud. Jádrem sestavy nahoře byl dnes již legendární polarograf řady "PAR 174", jenž byl zřejmě nejlepším přístrojem své doby. Ačkoli byl plně analogový, měl vynikající elektronické obvody a takřka dokonale vyřešenou filtraci šumu, takže byl schopen měřit signály na úrovni 1×10^{-12} A. Rovněž k přístroji dodávaný stojan s elektrodou HMDE (typ dle *Kemuly*) snesl nejpřísnější měřítka, zatímco třetí periférie, zapisovač XY, byl spíše jenom průměr. Následná řada "PAR 384" již tak oblíbená nebyla; přístroje byly značně poruchové. Obě zmíněné sestavy již představovaly plně univerzální analyzátory, umožňující jak polarografická, tak voltametrická měření a jednoduchým nastavením bylo možno vybírat z řady technik: DCP, LSV, ASV, DPV, NPV či SWV. V případě klasického modelu "174-A" bylo velmi efektivní také spojení s AD/DA převodníky a počítačem.



Obr.:
Analyzátory II. generace. Výrobky fy
Princeton Applied Research, modely:
nahore ... PAR 174-A, kompletní sestava
dole ... PAR 384-A, přístroj: čelní panel

● **Přístroje III. generace** ... Postupující elektronizace, miniaturizace a míra ovládání PC jsou typické rysy nastupující generace přístrojů, které — až na nepodstatné inovace —, se používají i dnes a z nichž tři různé modely představuje fotokoláž vpravo. Horní snímek představuje kompaktní model čs. výroby, který v řadě laboratoří nahradil dosluhující přístroje řady "PA". Měl víceméně průměrné parametry, ale jeho předností byla patentovaná mini-verze HMDE, která se dodávala společně.



Obr.:
Elektrochemický
analyzátor
III. generace

model firmy
Polarosensors
(90-tá léta)

Na **obr.** uprostřed je multifunkční analyzátor stavebnicového typu, s možností přikupovat dodatečně různé speciální periférie, jako je jednotka pro paralelní měření pH, nebo moduly s novými technikami, jež nejsou součástí základní výbavy (vysokofrekvenční konduktometrie, elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS), či vícekanálový rozcestník ke snímání signálů z duálních elektrod (např. RRDE) nebo ze souborů pracovních elektrod (podstata tzv. elektronických nosů a jazyků). Výrobce uvedeného analyzátoru nabízí i zjednodušené a zmenšené verze pro terénní měření, ale i pro uživatele, kteří si z nějakých důvodů nemohou či nechťejí pořizovat základní, poměrně drahý model.



Obr.: Elektrochemický analyzátor fy Metrohm.
Model Autolab ML s plným příslušenstvím

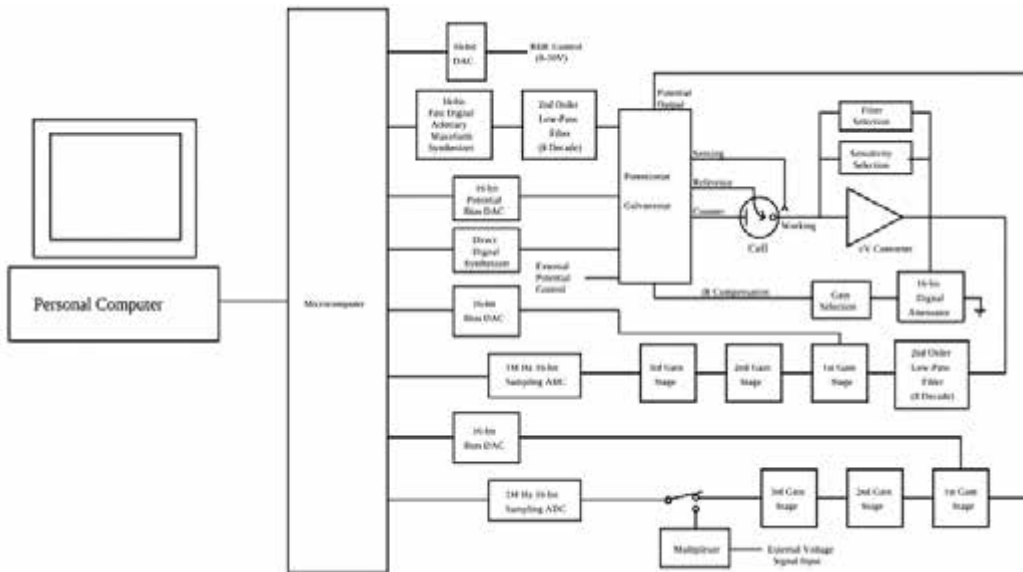
Právě ekonomická otázka se před časem stala strategií pro levné minianalyzátory; z nichž jeden znázorňuje i **obr.** dole. Jak samotný přístroj, tak i společně nabízený *i-Pod* mají velikost většího mobilu, ale zvládají všechny důležité funkce velkých analyzátorů; přitom jejich pořizovací cena je i desetinová.



Model firmy
Palmsens (NL)

zjednodušený,
přenosný typ.

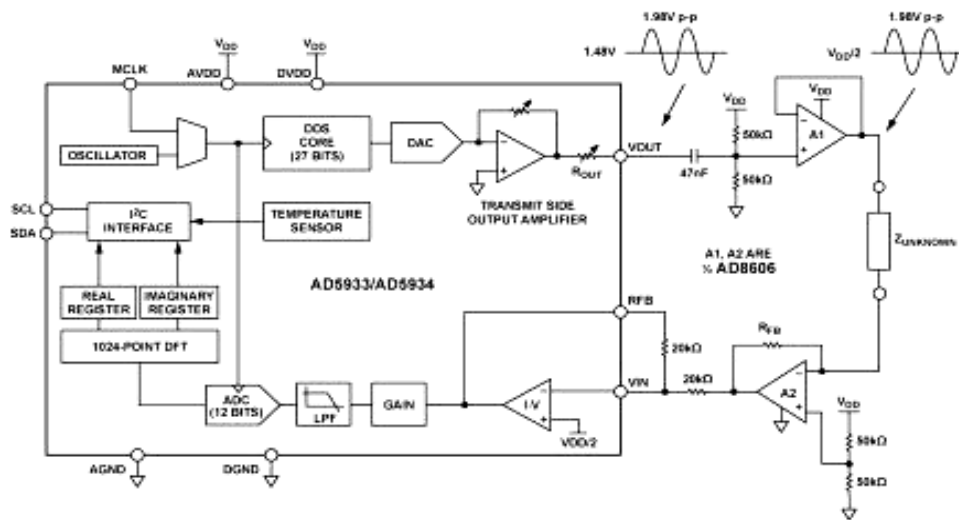
- Na souboru obr. dole je přibližena elektronická výbava moderních elektrochemických analyzátorů. U dnešních konstrukcí většinu použitých prvků a součástí tvoří miniaturní integrované obvody a čipy, takže i výše zmíněné kapesní verze mohou obsahovat prakticky vše, co tato složitá schémata skrývají.



Obr.:
Elektrochemický analyzátor
Blokové schéma

Elektrické zapojení, které umožňuje všechny běžné experimenty

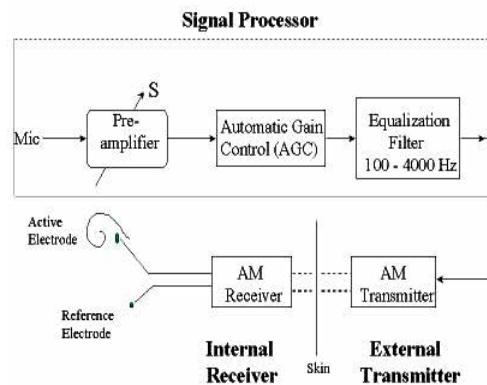
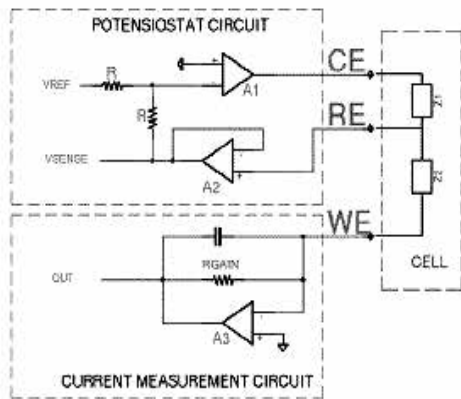
(s popisky v angličtině)



Obr.:
Elektronická jednotka k modulaci nvolovaného potenciálu

Schéma zapojení

(s popisky v angličtině)



Obr.:
Jednotka k sledování proudu (vlevo)
Jednotka k zesílení a zpracování analytického signálu (uprostřed)

Schéma zapojení

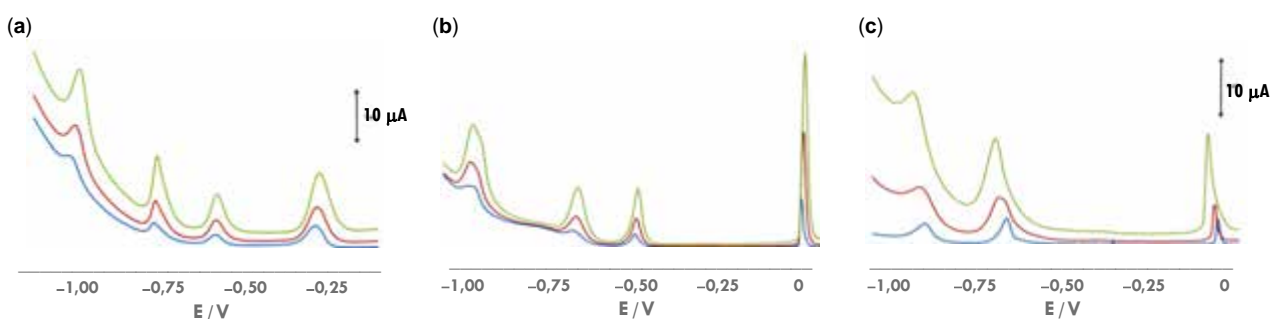
■ **EXPERIMENTOVÁNÍ VE VOLTAMETRII** ... Voltametrické techniky při elektrochemickém výzkumu a v elektroanalýze v podstatě charakterizují dvě kategorie, jejichž optimální konstelace je podmínkou pro úspěšná měření: (i) experimentální podmínky, jež definují aktuální stav měřeného systému a (ii) přístrojové (instrumentální) parametry, spojené s volbou elektrod a nastavením analyzátoru, popř. doprovodného příslušenství. V řadě případů jsou přístupy a výběr jednotlivých podmínek stejné jako v klasické polarografii, ale jsou tu i rozdíly dané principiálními odlišnostmi a specifiky příslušných voltametrických měření.

■ **Experimentální podmínky** ... Podobně jako v Heyrovského polarografii je na prvním místě (a) základní / nosný elektrolyt, kde pro jeho funkci, složení a koncentrační poměry jednotlivých komponent platí vesměs stejná pravidla a zvyklosti jako u měření s DME. Prakticky totéž platí pro způsob (b) odstraňování kyslíku obsaženého v měřených roztocích, ale je tu třeba připomenout, že existují kombinace, kde přítomnost O₂ nevede; jedná se např. o měření v režimu SWV a/nebo při použití speciálních senzorů, jako jsou bismutové elektrody. Na pomezí experimentálních a parametrů je pak zvolený (c) rozsah (vnučovaného) potenciálu, čili potenciálové okno, kde se bude sledovat probíhající elektrodový děj a jež ohraničují nastavené hodnoty E_{INIT} a E_{FIN} .

• Mezi další experimentální podmínky rovněž patří: (d) volba a specifikace doprovodných reagentů, což jsou modifikátory či stabilizátory, přítomné v analyzovaných roztocích, (e) úpravy a regenerace pracovních elektrod, a v neposlední řadě i (f) odběr a úprava reálných vzorků, jež bývají nedílnou součástí konkrétních předpisů u jednotlivých voltametrických metod.

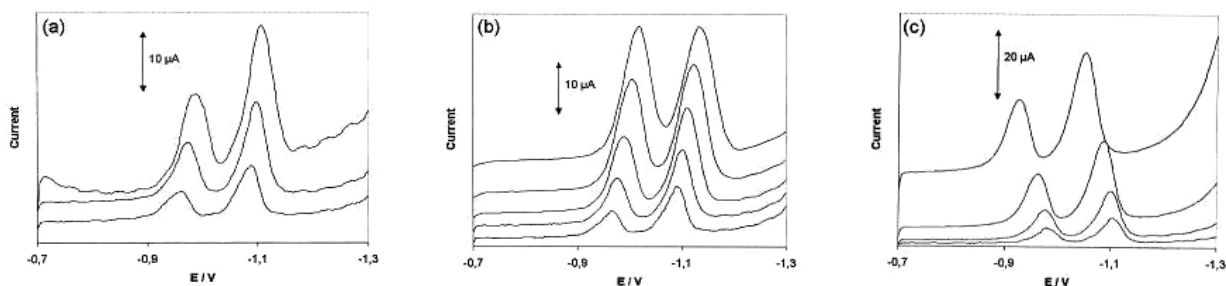
■ **Instrumentální parametry** ... S polarografií jsou shodné: (α) počáteční a koncový potenciál, E_{INIT} a E_{FIN} resp. (β) rychlost nárůstu polarizačního napětí, v_i ("scan"; viz série obr. dole), i když jejich volba se může řídit zcela odlišnými požadavky a možnostmi, např. nastavení mnohem vyšších hodnot scanu u většiny voltametrických měření. Přístrojové parametry příznačné pro techniky s modulovanou potenciálovou rampou pak jsou: (γ) amplituda (výška) pulsu, ΔE (v SWV a DPV; viz obr.), včetně nastavení její polarity (u DPV); (δ) délka (doba) pulsu, t_p (v SWV a DPV; obr.), (ε) frekvence, f ; (u SWV; obr.) a někdy rovněž (η) rychlost / intenzita otáček, ω (při míchání během pre-koncentračního kroku ve stripping voltametii nebo při měřeních s RDE a RRDE).

• Vliv klíčových podmínek na voltametrické křivky v SWV a DPV ... Obě techniky jsou nejdůležitější pro praktickou elektroanalýzu a tak je užitečné ukázat na reálných záznamech, jak konkrétně se projevují změny nejdůležitějších parametrů na průběh a tvar analytických signálů i základní linie u příslušných voltamogramů. Jednotlivé varianty ilustrují série obrázků z experimentů s reálnými analyty anorganického i organického původu a spolu s textem v legendě již nepotřebují další komentář.

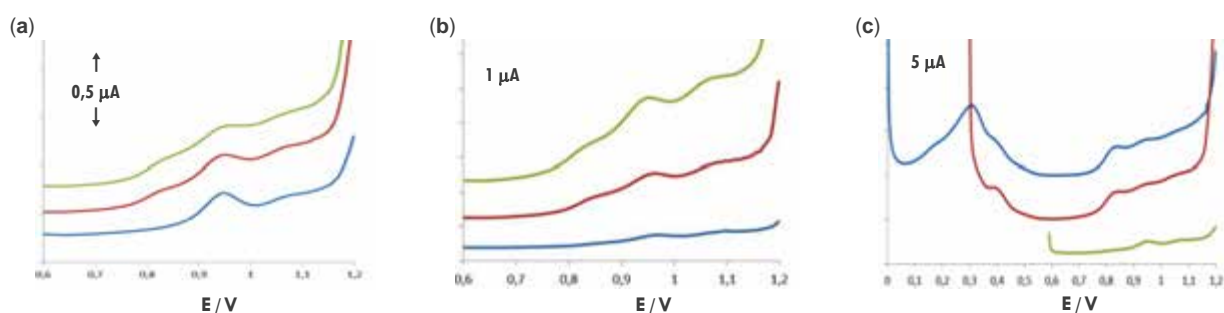


Obr.: Vliv nejdůležitějších přístrojových parametrů na průběh voltamogramů v režimu SWV. Anodická reoxidace depozitů Zn, Cd a Pb na (a) BiF-CPE v prostředí 0,2 M CH₃COOH + CH₃COOH resp. (b,c) MF-CPE v prostředí 0,05 M HCl (Ukázka elektrodového systému s reverzibilním chováním.) Legenda* (a) frekvence, f_{sw} : 10, 25 a 50 Hz ($\approx v_{sw} = 50, 125$ a $250 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$); (b) frekvence, f_{sw} : 10, 25, 50 Hz; (c) amplituda pulsu, ΔE : 10, 25, 50 mV.

*) Popis křivek:
odspodu nahoru



Obr.: Vliv vybraných přístrojových parametrů na průběh a tvar voltamogramů v režimu SWV. Katodická redukce komplexů Ni^{II} - a $\text{Co}^{\text{II}}(\text{DMG})_2$ na BiF-GCE v prostředí amonného pufru, pH 9. (Ukázka elektrodového děje s transportem k elektrodě, jenž je doprovázen adsorpcí / desorpcí) *) Popis křivek: odspodu nahoru
Legenda* (a) frekvence, f_{sw} : 12,5; 25; 50 Hz; (b) krokový přírůstek, ΔE_{st} : 1, 2, 4, 8 a 16 mV; (c) amplituda pulsu, ΔE : 10, 20, 40 a 80 mV.



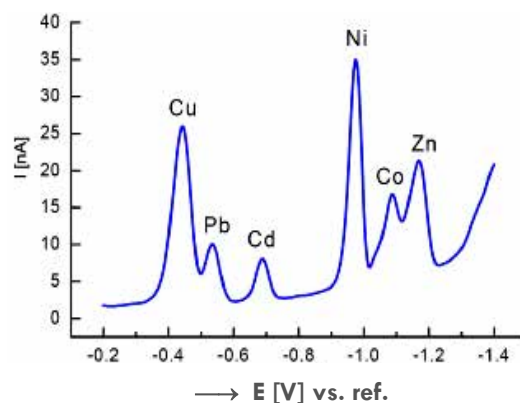
Obr.: Vliv vybraných přístrojových parametrů na průběh a tvar voltamogramů v režimu DPV. Anodická oxidace alkaloidu Synefrin v prostředí Britton-Robinsonova pufru (pH 2,5) na uhlíkové pastové elektrodě z přírodního grafitu. (Ukázka elektrodového systému s ireverzibilním chováním) *) Popis křivek: odspodu nahoru
Legenda: (a) rychlost nárůstu polarizačního napětí, "scan"; v : 10, 25 a 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) amplituda pulsu, ΔE : 10, 25, 50 mV (b) počáteční potenciál, E_{init} : 0 až 0,6 V (po 0,3 V) vs. Ag/AgCl/3M KCl.

■ **VYUŽITÍ VOLTAMETRIE:** Vedle potenciometrické indikace pH a amperometrické detekce s enzymatickými biosenzory představují třetí stěžejní oblast aplikované elektrochemie právě voltametrická měření. Ty lze rozdělit následovně: (i) **elektrochemická měření**, orientovaná na elektrodové chování nejrůznějších látek při oxidacích a redukcích na osvědčených typech WE, doplňovaná příležitostnými studiemi se speciálními elektrodami, jako např. RDE v hydrodynamických experimentech, senzory z nových uhlíkatých materiálů nebo různé mikroelektrody; (ii) **využití v elektroanalýze** je také poměrně široké, ale zde je nutno striktně rozlišovat podle charakteru stanovovaných látek a typů analyzovaných vzorků. Jako samostatný obor je možno také vyčlenit voltametrická (iii) **testování nových elektrodových materiálů**, která jsou charakteristická pro poslední dvě až tři dekády. Konečně jsou tu některé (iv) **speciální aplikace**, ležící na pomezí výše uvedených kategorií a v tomto textu některé z nich stručně zpracované v závěru kapitoly; viz **DODATEK**.

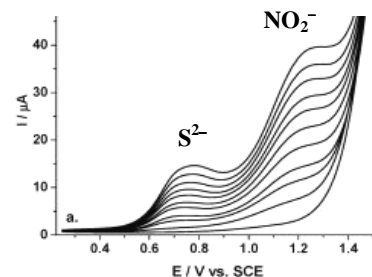
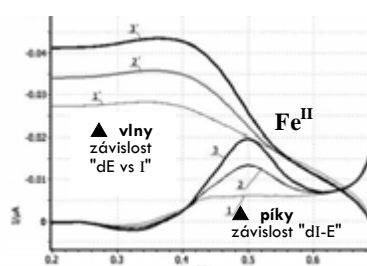
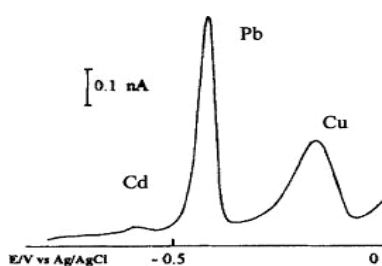
● Na rozdíl od polarografie není kategorizace voltametrických měření z pohledu historického vývoje tak zřetelná, přesto dvě významná období vyzorovat lze. Jsou to (a) **60-tá až 80-tá léta**, kdy bouřlivý rozvoj elektroniky stál i u zrodu technik s modulovanými potenciálovými rampami, zatímco (b) **90-tá léta až dodnes** charakterizuje vývoj nových elektrod a senzorů a jejich postupné zavádění do elektroanalytické praxe; obojí v úzké návaznosti na pokroky v nejmodernějších technologiích a jejich produktech (strojní síťotisk na ploše, vodivé polymery, hybridní anorganicko/organické materiály a zejména nanotechnologie).

• **Voltametrie v anorganické analýze** ... Ačkoli technika má větší možnosti než málo citlivá polarografie, přímá detekce (bez nahromadňovacího kroku) s dosahem 1×10^{-7} až 1×10^{-8} mol.l⁻¹ (desítky až stovky μg.l⁻¹ resp. μg.kg⁻¹) přeci jen nestačí na koncentrační úrovně, které vyžadují vzorky ze životního prostředí, některé poživatiny, či četné biologické materiály. Dá se tedy říci, že přímá voltametrie má také jen příležitostné uplatnění.

• Ve stavebnictví, sklářství, důlním těžařství, v galvanickém průmyslu a hutnictví lze stanovovat **vybrané kovy**, jako Zn, Pb, Cd, Sn, Cu, Fe, Co, Ni, Mn a Cr; viz také ilustrační obr. V zemědělské výrobě, rybářství, potravinářském průmyslu či kontrolních hygienických stanicích jsou v centru pozornosti **anionty**: NO₃⁻, NO₂⁻, I⁻, CN⁻, S₂⁻ a SO₃²⁻. K tomu ještě přistupují **speciální aplikace**, jako je kontrola čistoty některých chemikálií na obsah těžkých kovů, stanovení kovů v čistých materiálech používaných v elektronickém průmyslu (stopy Ni ve stříbře, Pb a Hg ve zlatě, Se a Te v indiu, či naopak In v galliu), a různá kontrolní měření jaderného průmyslu (čistota rafinovaného uranu), či ve farmaceutické výrobě (deklarované prvky v multivitaminových přípravcích). V úvahu přicházejí i některé aplikace v klinické analýze (viz příklad dále).



Obr.: Detekce šesti různých kovů v modelovém vzorku v režimu přímé DPV (katodický "scan")



Obr.: Stanovení přímou DPV: (i) těžké kovy na Hg-μE (vlevo), (ii) železo v říční vodě na Au-μE (uprostřed); (iii) sulfidy a dusitany na BDDE (vpravo)

• Výše uvedený výčet s ukázkami konkrétních příkladů může doplnit i přehled ve formě periodické tabulky, který uvádí souhrnná data pro elementy detekovatelné přímou voltametrií a pro ty, jež lze stanovit pouze metodami stripping voltametrie s předchozí prekoncentrací, jejíž praktické využití je podstatně širší, jak dokládá i samostatná kapitola „Elektrochemická stripping analýza“ v druhém oddíle.

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

Obr.: Přehled prvků, které lze stanovit voltametrií v uspořádání jako přímá měření (příslušné prvky jsou označeny jednoduchým rámečkem), resp. stripping voltametrie s prekoncentrací (prvky ve dvojitým rámečku v případě technik LSASV, SWASV a DPASV, prvky podtržené pak stanovitelné pomocí SWAdSV a DPAdSV)

• **Voltametrie v analýze organických a biologicky aktivních látek** ... Podobně jako v polarografii jsou i voltametrická měření účinným nástrojem pro výzkum elektrodového chování organických látek a biologicky důležitých sloučenin. Toto tvrzení však v plné míře splňují pouze lineární voltametrie (LSV) a především cyklická voltametrie (CV), zatímco využití ostatních technik k tomuto účelu je mnohem skromnější. (Jedním z důvodů je značně složitě teoretické pozadí u variant s nelineárním průběhem vnučeného potenciálu, a tím i poměrně komplikované vztahy mezi pozorovanými jevy a vyhodnocovanými parametry.)

• Ve srovnání s anorganickou analýzou nabízí voltametrie při stanovení organických a biologických látek mnohem větší možnosti, což je dáno tím, že se příslušná měření kombinují s řadou elektrod, které mohou být používány jak pro katodické redukce, tak — na rozdíl od polarografie se rtuťovou kapkou — i pro anodické oxidace. Tím se spektrum analyzovatelných látek výrazně rozšíří, o čemž svědčí i následující přehled:

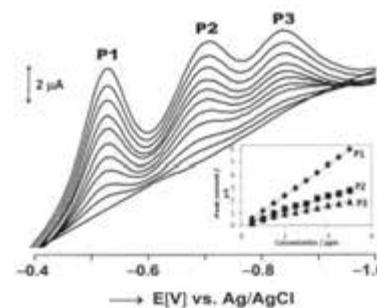
Obr.:
Přehled organických sloučenin a jejich funkčních skupin pro jejichž detekci a stanovení lze použít voltametrická měření

(v režimu LSV, AV, SW, NPV a DPV bez předchozí akumulace)

*) Tzv. speciální úpravy elektrod jsou zejména různé fyzikálně-chemické modifikace povrchů, ale může jít elektrolytické aktivování, jež potlačí původně ireverzibilní průběh elektrodové reakce sledované látky.

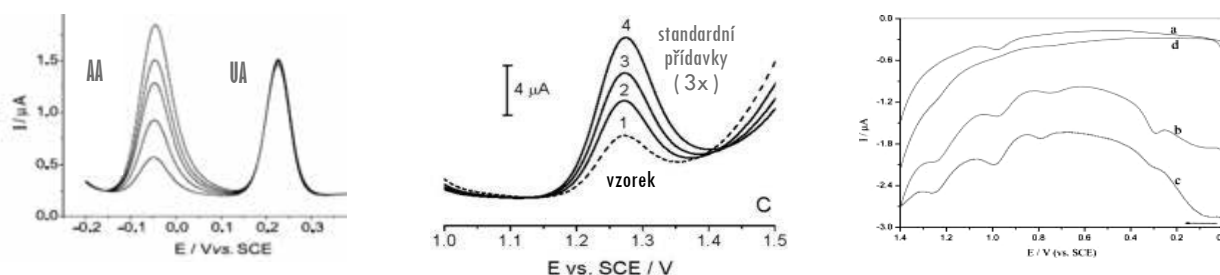
Organické látky a funkční skupiny jež jsou katodicky redukovatelné:	aldehydy, ketony: $\text{Ar}-\text{C}=\text{O}$ $\text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ $-\text{NO}_2$ $\text{Ar}-\text{C}=\text{C}-$ $-\text{O}-\text{O}-$ $-\text{NO}$ $\text{>C}=\text{N}-$ $-\text{S}-\text{S}-$ $-\text{NHOH}$ $\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{C}-$ $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ $-\text{ONO}$ $-\text{C}\equiv\text{N}$ $-\text{C}-\text{X}$ $-\text{ONO}_2$ $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ $\text{Ar}-\text{X}$ $-\text{NH}-\text{NO}$ $\text{Ar}-\text{C}-\text{X}$ $-\text{N}=\text{N}-$
Organické látky a funkční skupiny jež jsou anodicky oxidovatelné:	heterocyklické sloučeniny (O,S,N), alkaloidy, vitaminy, hormony, steroidy, sacharidy skupiny reagující se rtuťí: $-\text{Cl} \quad -\text{Br} \quad -\text{I} \quad -\text{SH}$ $-\text{C}=\text{S}$ $-\text{C}-\text{SH}$ oxidovatelné látky: $-\text{NH}-\text{NH}-$ $\text{OH}-\text{Ar}-\text{OH}$ $\text{OH}-\text{Ar}-\text{NH}_2$ $\text{NH}_2-\text{Ar}-\text{NH}_2$ $-\text{C}=\text{C}-$ $\text{Ar}-\text{NHOH}$ $\text{HO} \quad \text{OH}$ $-\text{NH}-\text{NH}_2$ $-\text{CS}-\text{NH}-\text{R}$ $-\text{NH}(\text{R})_2$ $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ $-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}-$
Organické látky a funkční skupiny jež lze oxidovat na zvlášť upravených elektrodách *	(některé) polyaromáty $(-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\dots)_{\text{cycl}}$ $\text{R}(\text{Ar})-\text{SH}$, $\text{R}(\text{Ar})-\text{S}-\text{S}-\text{R}(\text{Ar})$, $\text{Ar}-\text{AsO}_2\text{H}$ $\text{R}(\text{Ar})-\text{SeH}$ $\text{R}(\text{Ar})-\text{CH}=\text{O}$ $\text{R}(\text{Ar})-\text{COOH}$
Organické látky a funkční skupiny jež lze detekovat jiným způsobem	tenzidy $[\text{R}_3\text{R}'-\text{N}^+\text{X}^-]$, $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$, $(-\text{CH}-\text{OH}-)_n$] oleje $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\dots-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (vybrané) makromolekulární látky a polymery

• Mezi více sledované organické sloučeniny, které lze stanovit voltametricky, patří: (i) **environmentální polutanty**: substituované polyaromatické uhlovodíky typu APAH, NPAH; chlorované bifenyly, pesticidy skupiny (di)thiokarbamatů, organofosfátů jako *Paraoxon*, *Paraquat* a *Diquat*, deriváty triazinu, halogenované cykloderiváty, průmyslové výbušiny (viz obr.) apod.; (ii) **potravinářské výrobky**: syntetická jedlá barviva a plniva, antioxidanty); (iii) **tenzidy**, tj. **povrchově aktivní látky**, jako průmyslové saponáty či mýdla. Pro přímou detekci však přichází v úvahu pouze některé vzorky, jinak je třeba použít citlivější stripping varianty, zejména v režimu AdSV.



Obr.: Kalibrační voltamogramy a příslušné grafy u stanovení TNT

- Následující trojice obrázků představuje typické ukázky z voltametrické analýzy organických látek, které byly stanovovány ve vzorcích a při obsahu, kdy byla možná přímá detekce v DPV. Jednotlivé příklady byly zároveň vybrány tak, aby každý reprezentoval metodu, kde byla použita jiná pracovní elektroda.



Obr.: Přímá DPV v analýze: (i) směs kyseliny askorbové (AA) a močové (UA) na GCE (vlevo), (ii) herbicid Linuron a stanovení v komerčním přípravku na CPE (uprostřed); (iii) studium interakce nitrobenzenu s makromolekulami DNA na povrchu uhlíkové elektrody (a-d ... různé koncentrace $C_6H_5NO_2$, vpravo)

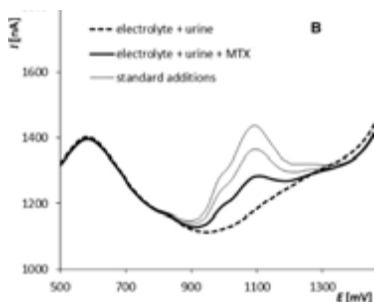
- Voltametrie ve farmaceutické analýze ... Některá specifika vzorků s léčivými a dalšími podobnými preparáty, kde lze nalézt i některé nechvalně známé omamné drogy, doslova předurčují voltametrii jako techniku způsobitou pro poměrně rychlá, úsporná a přitom velmi efektivní stanovení. Ke zvláštním charakteristikám farmaceutické analýzy z pohledu voltametrického měření patří: (i) relativně vysoká koncentrace cílových látek, běžně v řádu setin až desetin $mg.L^{-1}$; (ii) často známé příměsi, jakožto potenciální interferenty (analyzují se vzorky s komerčními léčivými, jejichž složení je víceméně známo; (iii) předpokládaná matrice (např. zředěné biologické tekutiny, předseparované extrakty ve zvoleném rozpouštědle, apod.). Zejména první aspekt je důvodem, že při analýze léčiv a podobných látek převládá přímá detekce, zatímco stripping techniky se používají výrazně méně a i v těchto případech spíše účelově (např. pro dodatečné zvýšení selektivity měření nahromaděním / prekoncentrací na neelektrochemických principech).

- Voltametrická analýza farmaceutik a její možnosti lze názorně demonstrovat na databázi metod, které byly vypracovány pro uhlíkové pastové elektrody jako takové nebo v chemicky modifikované podobě a použity ke stanovení více jak 200 různých komerčních preparátů. Již pouhý abecedně řazený (a) seznam pro významnější léčiva a drogy + (b) přehled kategorií dle terapeutického použití hovoří za všechny komentáře*:

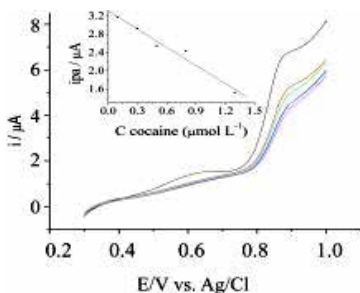
(a) Aceclofenac, Acetaminofen, Adriamycin, Ambroxol, Amikacin, Amikhellin, Amiodarone, Aminophyllin, Amitriptylin, Amitrole, Amoxicillin, Azithromycin, Aztreoname, Benorilate, Benperidol, Bentazepam, Bumetanide, Buprenorfin, Captopril, Carboplatin, Cisatracurium, Ceftriaxone, Cefoperazon, Cefotaxim, Celiptium, Chlordiazepoxide, Chlorpromazine, Chloroquine, Cilazapril, Ciprofloxacin, Cis-Platin, Clenbuterol, Clozapine, Cocaine, Codeine, Colchicin, Dacarbazine, Daunorubicin, Diazepam, Diethylstilbestrol, Dipyrone, Dobutamine, Doxazosin, Doxorubicin, Droperidol, Drotaverine, Ephedrine, Emodin, Enalapril, Epinephrine, Epirubicin, Fenoterol, Flaxedil, Flufenazine, Flunitrazepam, Flurbiprofen, Heroin, Imipramine, Indomethacine, Indapamide, Inosine, Iproplatin, Isoniazid, Khellin, Ketoconazole, Lanzoprazole, Levofloxazine, Loprazolam, Marcellomycin, Meloxicam, Met(h)adone, Metaproterenol, Methotrexat, Metoclopramide, Metronidazole, Mifepristone, Minodixyl, Mitoxanthron, Nacystelyn, Naltrexone, Natamycin, Neomycin, Nicarpidine, Nicergoline, Nifuroxazide, Nitrendipine, Novobiocin, Omeprazole, Opium, Pantoprazole, Paracetamol, Pentopril, Perindopril, Perphenazine, Phenothiazine, Phenoxazine, Phenacetine, Phenylephrine, Phenobarbital, Phenytoine, Phycion, Piribedil, Piroxicam, Prazosine, Procaine, Promethazine, Propylthiouracil, s-Ramipril, Rifampicin, Salbutamol, Sparfloxacin, Spiperon, Streptomycin, Tenoxicam, Tifludome, Tizanidine, Todalazine, s-Trandorapril, Trimipramine, Troponin I, Troxerutin, Xipamide, Ziramoxide.

(b) Analgetics, anesthetics, antiasthmatics, antibiotics, antidepressants, antihypertensive agents, antiinflammatory drugs, antimycotics, antineoplastics, antipsychotics, antipyretics, antiseptics, antirheumatics, antitumor & antileukemic drugs, anxiolytics, bronchospasmolytics, diuretics, cardiotonics, hair-restoring agents, hypnotics, muscle relaxants, sympathomimetics, secretion inhibitors + narcotics & their legal substitutes.

*): všechny názvy preparátů a jejich kategorií jsou uvedeny v původní anglické verzi



Obr.: Stanovení protirakovinného léčiva Methotrexat na BDDE

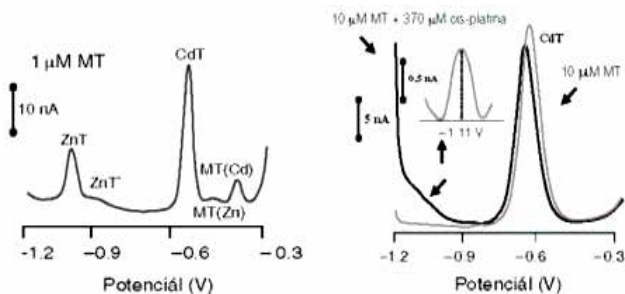


Obr.: Stanovení kokainu na CPE nepřímou metodou s kalibrací

• Obr. vlevo opět nabízí dva typické příklady z voltametrické analýzy léčiv, jež byly stanovovány ve vzorcích předupravené moči. Vzhledem k poměrně vysokým koncentracím v obou vzorcích mohla být zase použita přímá detekce v DPV a znovu na dvou rozdílných pracovních elektrodách, které nemusely být ani modifikovány, ale vyžadovaly důkladnou regeneraci tzv. cyklováním potenciálu mezi E_1 a E_2 .

• **Voltametrie v klinické analýze** ... Rovněž tato oblast organické a biologické analýzy nabízí pro voltametrii rozmanité uplatnění, kde jednotlivé skupiny a analyzované sloučeniny reprezentují velmi pestrou paletu látek, mnohé z nich esenciální pro životně důležité funkce. Základem příslušných metod bývá (i) přímá detekce, ale v řadě případů je nutná (ii) kombinace s prekoncentračním krokem, někdy je vyžadována (iii) předchozí izolace analytu, např. extrakcí.

• Spektrum biologicky aktivních sloučenin a příbuzných látek, které jsou stanovitelné některou z voltametrických variant, jmenovitě reprezentují: (i) **aminokyseliny / peptidy** (např.: cystein, cystin, kys. glutamová a glutamáty, glutathion, hypoxanthin, methionin, prolin, kys. thioglykolová, tryptofan, tyrosin, valin a xanthin), (ii) **puriny** (kys. močová), (iii) **neurotransmitery** (dopamin, epinefrin a noradrenalin), (iv) **faktory a kofaktory** (NADH, NAD⁺), (v) **vitaminy** [kys. askorbová (vit. "C"), α, β, γ -tokoferoly], (vi) **cukry** (glukóza, fruktóza a sacharóza), (vii) **enzymy a hormony** [GOD, HRP, (nor)adrenalin a inzulín], (viii) **antioxidanty** (flavanoly a flavonoidy), (ix) **biopolymery** (chitin a kreatin) a dokonce i (x) **bakterie a viry**. Za pestrým výčtem stojí i široký výběr elektrod, z nichž řada patří mezi chemicky a biologicky modifikované.

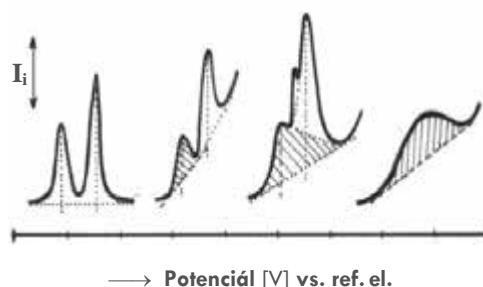


Obr.: Voltametrická detekce interakcí těžkých kovů s metalothioneinem (MT) jako diagnostický nástroj pro vyhodnocení účinnosti protirakovinného léčiva [cis-platina, $PICl_2(NH_3)_2$]. Měřeno na HMDE a v prostředí 0,5 M NaCl.

• V moderní klinické analýze jsou voltametrická měření využitelná i pro vysoce specializované výzkumy, jako je studie na obr. vlevo. Ta spočívá ve sledování interakce těžkých kovů s látkou, jejíž volná forma snižuje účinky některých proti-rakovinných léčiv, které zabraňují replikaci geneticky poškozených molekul DNA a tím i růstu nádorů. Právě těžké kovy po navázání na takovou látku jsou paradoxně schopny vyřadit ji z činnosti a tím obnovit účinek aplikovaného chemoterapeutika, zde cis-platiny.

• **Metody kvantitativní analýzy ve voltametrii** ...

Pro určování hledané koncentrace se ve voltametrii používají standardní **kalibrační a přídávkové metody**, které jsou ze své podstaty relativní a fungují spolehlivě, jsou-li zajištěny reprodukovatelné podmínky. U moderních voltametrických technik jsou měřeným signálem diferenční proudy, dI_{SWV} resp. ΔI_{DPV} , a odezvou pravidelné píky, u nichž často postačuje měřená výška píku, hp. Pokud jsou však signály deformovány, píky asymetrické, zdvojené nebo nápadně široké — např., u stanovení na principu extrakce —, je nutno signály vyhodnotit jako plochy píků, A_p ; viz také obr. vpravo.



Obr.: Vyhodnocování voltametrických píků
 : jako intenzita resp. výška píku
 ////// : jako plocha píku (signálu)

■ DODATEK: SPECIÁLNÍ FORMY A APLIKACE VOLTAMETRIE

● Vedle výše shrnutého víceméně typického a v řadě případů i tradičního uplatnění voltametrických technik lze uvést i některé další možnosti, které již nejsou tak známy, a v učebnicích či běžných elektroanalytických monografiích většinou nebývají ani uváděny.

(i) Studium adsorpce cyklickou voltametrií a lineární voltametrií ... Zde se vychází z platnosti vztahu, v nichž figurují standardní elektrochemické veličiny, ale který definuje dosud nediskutovaný transport prostřednictvím spontánní adsorpce a jemu odpovídající adsorpční proud, I_{ads} :

$$I_{ads} = (z_i^2 \cdot F^2 / 4 RT) \cdot A \cdot v_{LSV} \cdot \Gamma_0 \quad \text{kde: } \Gamma_0 = Q_i / z_i F \cdot A \quad (\text{D-a,b})$$

Transport, který řídí adsorpce, difúze, popř. i oba mechanismy naráz (viz **obr.**), lze společně identifikovat pomocí dvojice následujících vztahů:

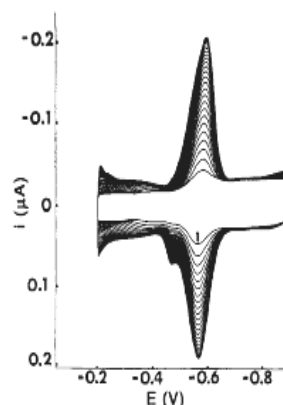
$$\log I_{dif} = \log K + \log \sqrt{v_{LSV}} \quad \text{resp.} \quad \log I_{ads} = \log K + \log v_{LSV} \quad (\text{B-c,d})$$

kde: v_{LSV} ... rychlost nárůstu polarizačního napětí v režimu lineární voltametrie.

(ii) Elektrochemická tenzometrie (Tz) ... Druhou ukázkou možností voltametrických měření na bázi neelektrolytických dějů, je využití AC- a DP-voltametrie v podobě tenzometrie ke stanovení obtížně detekovatelných povrchově aktivních látek, tenzidů. Měřený signál, buď (i) kapacitní proud I_C v režimu ACV, nebo (ii) proudová diference ΔI v DPV má neelektrolytický charakter a ilustruje proces "adsorpce / desorpce" na/z povrchu vhodné elektrody. Např. v režimu ACV, jež je pro taková měření obzvlášť vhodná, jde o dvojici signálů, pro které jsou typicky štíhlé, velmi ostré píky (viz **obr.**). V režimu DPV lze takové odezvy poznat, neboť jejich (ii) potenciál píku, E_p , je konstantní a nemění se ani s výrazně rostoucí koncentrací. Tenzometrie je neselektivní, ale překvapivě citlivá, a při vhodně navrženém experimentu umožní i stanovení některých méně běžných těžkých kovů (jako např. thallium nebo gallium) s využitím tvorby speciálních a adsorpce/desorpce schopných aduktů. Známé jsou i postupy pro identifikaci stop benzínu či motorové nafty ve vzorcích znečištěných přírodních vod a půdních výluhů.

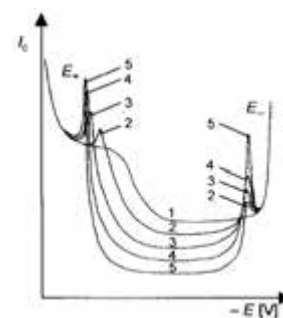
(iii) Extrakce do nitra elektrod ... Obecně jde o vysoce selektivní postupy, kdy se rozdělování mezi dvě kapalné fáze využívá ke stanovení četných látek anorganické i organické povahy, a to za předpokladu, že elektroda je schopna kumulovat neutrální molekuly. V podstatě se jedná o (a) povlaky či membrány, jež jsou nedílnou součástí elektrodové konfigurace, nebo speciální (b) heterogenní elektrody, které obsahují kapalnou fázi umožňující extrakci. Dokládá to i **obr.** vpravo, kde uhlíková pastová elektroda rozpouští ve svém pojivu elementární jod a jeho adukty; příslušná metoda byla použita ke stanovení (předem zoxidovaného) jodidu v kuchyňské soli a některých medikamentech.

(iv) Voltametrická detekce s elektrokatalýzou ... Poslední ukázkou je zvláštní úprava detekčního kroku, kdy původní elektrodový děj přítomný katalyzátor urychlí, což se projeví na zvýšení citlivosti a nárůstu odezvy. V řadě případů jsou tyto rozdíly enormní a implementace katalytického kroku dovolí stanovit tutéž látku v koncentracích i o několik řádů nižších. Typickým příkladem je přídavek (i) $\text{MoO}_4^{2-} + \text{ClO}_3^-$ nebo (ii) NO_2^- ke vzorku, v němž je stanovován Ni^{II} a/nebo Co^{II} za přítomnosti dimethylglyoximu, to při detekci v režimu DPV nebo SWV (viz **obr.** vpravo dole)



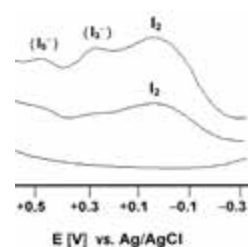
Obr.: Využití techniky CV ke studiu adsorpce

$c_i = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

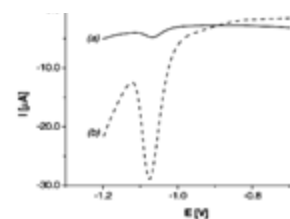


Obr.: Využití tenzometrie v analýze vybraného tenzidu

1: křivka nosného elektrolytu, 2-5: kalibrační křivky pro kationní tenzid $[\text{R}_3\text{R}'\text{N}]^+\text{X}^-$



Obr.: Stanovení jodu na CPE



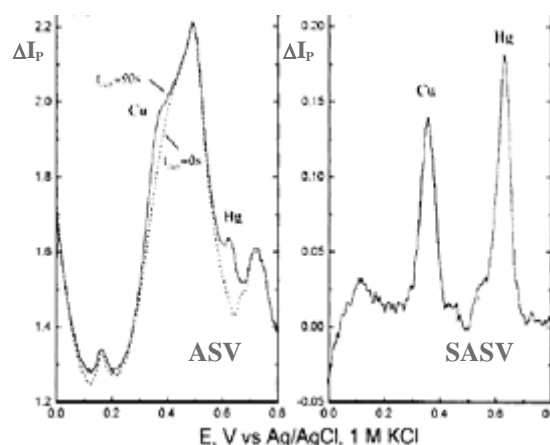
Obr.: Stanovení Co^{2+} na BiFE pomocí katalytické DPV

(v) **Techniky s dodatečnou úpravou voltametrických signálů** ... Ve specializované literatuře se lze rovněž setkat s technikami, které nesou pojmenování "voltametrie", ale nelze je zařadit mezi varianty či modifikace, které byly předmětem předchozího výkladu.

■ Je to zvláštní skupina modelových měření, která kombinují zčásti teoretické a zčásti empirické postupy, přičemž využívají stávajících technik (často LSV a DPV, méně již SWV a NPV), zavedených modulací potenciálu a již existujícího experimentálního uspořádání. V zásadě se zaměřují na zpracování výstupního proudového signálu.

- Smyslem je dodatečná úprava voltametrických křivek, jejichž původní podoba ztěžuje či vůbec neumožní vyhodnocení. Typickými problémy těchto postupů jsou: (i) deformovaná základní linie nebo její drift, (ii) příliš malé či atypicky vyvinuté píky, nebo (iii) nedostatečně rozdělené až téměř překryté sousední signály a některé ambiciózní postupy jako (iv) matematická eliminace nefaradických proudů (viz dvě ukázky na **obr.** vpravo).

- Jednotlivé přístupy využívají některé experimentální úpravy, ale často jde o speciální matematické modely, zahrnující empiricky nastavené předpoklady a limitní podmínky, jež se potom počítačově zpracovávají; někdy samy o sobě, jindy v kombinaci s vybranými daty z reálných voltametrických experimentů.



Obr.: Stripping voltammogramy v režimu ASV a (SASV) ze stanovení $Hg^{II}+Cu^{II}$ v mořské vodě na Au-RDE v prostředí 0,01M HNO_3 + 0,01M NaCl

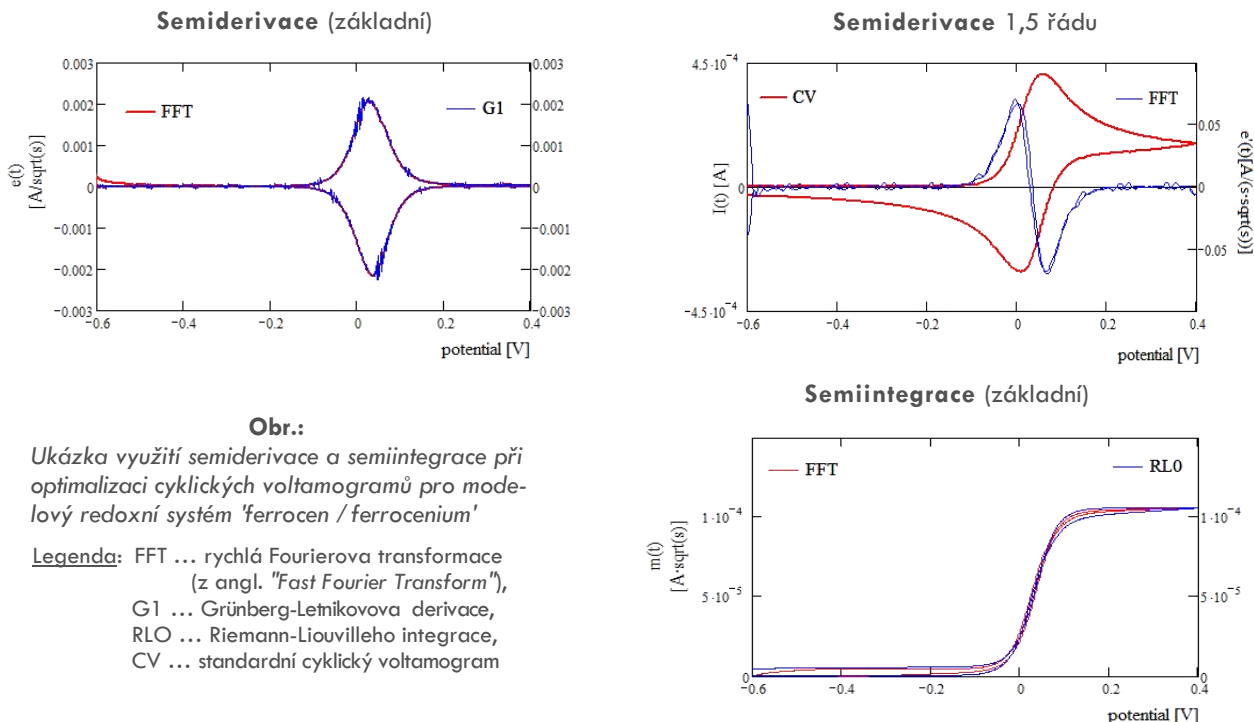
- Jedním z historicky nejstarších přístupů úpravy výstupního signálu je tzv. (i) subtraktivní voltametrie (SuV), jež byla původně navržena pro zefektivnění stanovení těžkých kovů v mořské vodě v režimu stripping voltametrie s prekoncentrací (viz opět **obr.** nahoře). Využívá principu tzv. podpětí (angl. "Underpotential") a dvou různých napěťových ramp, záměrně posunutých o hodnotu $\Delta E(t)$. Taková selektivní korekce pozadí je proveditelná jak s jednou elektrodou, tak v uspořádání, kdy jsou oba potenciály aplikovány paralelně, k čemuž je nutná již popsaná duální elektroda s prstencem (RRDE), na kterou lze aplikovat rozdílné potenciály a tím provést požadovanou subtrakci – odfiltrování nežádoucího pozadí od užitečného analytického signálu.

- Mezi další postupy modulace výstupního signálu patří: (ii) dekonvoluční voltametrie, (iii) semiderivativní voltametrie, (iv) derivační voltametrie 1,5 řádu, nebo tzv. neovoltametrie (NV), což jsou vše v podstatě na velmi podobném či dokonce stejném principu operující techniky, využívající ke zpracování speciální matematické operace, algoritmy a numerické metody. ^{Pozn.15)}

- Stručně řečeno, dekonvoluce představuje speciální algoritmus, schopný vylepšit celkový poměr "signál-versus-šum", jenž dovolí odlišit procesy řízené difúzí od projevu reakční kinetiky na elektrodách. Zhruba totéž pak umožňují postupy frakční derivace / integrace a některé speciální numerické metody, jako Grünberg-Letnikovova derivace, Riemann-Liouvilleho integrace či Fourierova transformace. (Posledně jmenovaná operace, známá rovněž ze zpracovávání signálů v IČ-spektrometrii, má výhodu v tom, že může být kombinována s účinnými filtračními metodami, což se využívá u elektrochemických měření v režimu LSV a CV, ale i pro záznamy z tradiční Heyrovského polarografie.) Termíny "neovoltamogram" či "neopolarogram" potom definují matematicky odvozená zobrazení cyklických voltamogramů, nebo polarografických vln.

Poznámky:

15 ... Využívání těchto speciálních matematických operací zavedl na přelomu 80- a 90-tých let K. Oldham a A.M. Bond, přičemž příslušné teorie dále rozpracovali někteří čínští autoři (J.-S. Yu a Z.-X. Zhang). Právě u čínských elektrochemiků se lze s těmito postupy setkat nejvíce, a to i u prakticky orientovaných elektroanalytických stanovení anorganických i organických látek, která jsou založena na detekci pomocí voltametrie 1,5-tého či 2. řádu.



Obr.:

Ukázka využití semiderivace a semiintegrace při optimalizaci cyklických voltamogramů pro modelový redoxní systém 'ferrocen / ferrocenium'

Legenda: FFT ... rychlá Fourierova transformace (z angl. "Fast Fourier Transform"),
G1 ... Grünberg-Letnikovova derivace,
RLO ... Riemann-Liouvilleho integrace,
CV ... standardní cyklický voltamogram

■ Mezi přístupy, pomocí kterých se dodatečně korigují a poté „nově“ vyhodnocují voltamogramy, patří také **eliminální voltametrie**, navržená brněnskými elektroanalytiky v polovině 90-tých let min. st., a na stejném pracovišti dodnes intenzivně rozvíjená a aplikovaná. Pozn. D1)

■ **Eliminální voltametrie (s lineární polarizací elektrody), EVLS** (z angl. "Elimination Voltammetry with Linear Scan") může být charakterizována jako **elektrochemická technika** resp. **metoda**, zčásti teoretického charakteru a zčásti empiricky resp. experimentálně koncipovaná, jež využívá **matematické zpracování dat** z měření voltametričnými technikami s jednoduchou modulací potenciálové rampy. To je především **lineární voltametrie** (LSV; "Linear Sweep Voltammetry." resp. "Linear Scan V."), a v některých složitějších případech také **cyklická voltametrie** (CV; "Cyclic Voltammetry"). Pomocí EVLS se získají nejen užitečné informace o elektrodových procesech, ale především podklady pro (i) **zlepšení rozlišení** blízkých voltametričských signálů, (ii) **zvýšení citlivosti** měření a někdy i pro možné (iii) **rozšíření potenciálového rozsahu** pracovní elektrody.

■ **Principy a teoretické základy** ... Při zpracování dat platí výchozí předpoklad, že **výsledný voltametričský proud**, I_{Σ} , tvoří **parciální (částečné) proudy**, I_{i-n} , které odpovídají jednotlivým dílčím procesům, probíhajícím při sledovaném elektrodovém ději. Např. pro **celkový proud** u oxidačně-redukční přeměny zkoumané látky "i" na elektrodě lze formulovat **obecný vztah**:

$$I_{\Sigma} = \sum_{i=1}^n I_j \quad \dots \text{Celkový proud v EVLS, výchozí vztah} \quad (D1)$$

• Výše definované parciální proudy pak náležejí procesům, které se uplatňují **přímo v elektrochemickém systému**, přičemž nejběžnějšími jsou: (i) **definovaný transport látky** k elektrodě (tj. předpoklad, že přísun látky k elektrodě se stane koncentrační difúze); (ii) **chemická reakce** v blízkosti elektrody (např. protonizace, stabilizace tvorbou komplexu apod.); (iii) **vlastní přenos náboje / elektronů** z elektrody na reagující látku (tj. její redukce); (iv) **nefaradické děje** (nabíjení elektrodové dvojvrstvy, desorpce předtím adsorbovaných částic) a (v) **odvedení zreagované látky** z bezprostřední blízkosti elektrody mimo její dosah, tj. do hloubi roztoku.

Poznámka:

D1 ... Dračka O.: Theory of current elimination in linear scan voltammetry. *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 402:19-28;
Trnková L.: Elektrochemické eliminační metody. *Chem. Listy*, **2001**, 95:518-527.

• Podle toho, který z výše uvedených procesů je v daném případě řídicí, potom rozhoduje o tom, jak jsou pojmenovány konkrétní parciální proudy odpovídající jednotlivým případům (např. proud řízený difúzí, I_D , kinetikou reakce, I_{ki} , nebo kapacitní příspěvek, I_C ; uvažovat lze i méně obvyklé termíny jako reverzibilní (rovnovážný) a ireverzibilní proud, I_r a I_{ir} . Tyto dílčí proudy závisí různým způsobem na rychlosti nárůstu polarizačního napětí (zkráceně "rychlost polarizace", popř. jen "scan"), v_{1sv} , což je jeden z klíčových předpokladů, na kterém byla založena teorie EVLS pro eliminaci zvoleného proudu, nebo i více proudů.

• Jednotlivé parciální proudy jsou závislé jednak na potenciálu, jednak na rychlosti polarizace. Funkční vyjádření lze je pro většinu případů psát ve tvaru součinu dvou na sobě nezávislých funkcí,

$$I_j = Y_j(E) \cdot W_j(v) \quad (D2)$$

kde vystupují (i) funkce potenciálu a (ii) funkce rychlosti polarizace. Je-li tvar rovnice (D2) rozepsán pro jednotlivé parciální proudy, lze získat soustavu vztahů,

$$I_D = Y_D(E) \cdot v^{1/2} \quad \text{resp.} \quad I_{ki} = Y_{ki}(E) \cdot v^0 \quad \text{resp.} \quad I_C = Y_C(E) \cdot v^1 \quad (D3a-c)$$

kde příslušné mocniny vycházejí ze vztahů definujících jednotlivé proudy a jejich závislost na jednotlivých veličinách. Nicméně základním předpokladem, ze kterého EVLS vychází, zůstává platnost rovnic (D1) a (D2). Na základě těchto rovnic a vztahů (D3a-c) se pak pro měření při různých rychlostech polarizačního napětí sestaví základní definiční rovnice, kombinující uvažované proudy v následujícím sumárním vztahu:

$$f(i) = \sum_{j=1}^n a_j \cdot I_j(v_i) \quad (D4)$$

Výsledkem je tzv. (iii) proudová funkce, v níž je vliv parciálních proudů eliminován (odstraněn); ostatní dílčí proudy jsou buďto „zkresleny“, nebo je zachována jejich reálná hodnota. O tom, který z dílčích proudů bude eliminován či naopak zachován, popř. i ve zkreslené podobě, rozhodují dílčí koeficienty lineární kombinace, " a_i ", přičemž jejich konkrétní hodnoty pro jednotlivé typy eliminace lze matematicky poměrně snadno odvodit, jak ukazuje i následující příklad.

Př.: Je-li požadována eliminace dvou proudů, je nutné mít k dispozici výsledky měření při třech různých rychlostech polarizace. Mohou se například zvolit rychlosti $v/4$, v , $4v$, (kde " v " ... referenční rychlost), změří se tedy proudy $I_{v/4}$, I_v a I_{4v} (kde " I_v " ... referenční proud), ke kterému jsou všechny uvažované proudy vztaženy. Potom lze na základě vztahů (e-1 až e-4) sestavit soustavu rovnic:

$$\begin{aligned} I_{v/4} &= Y_r(E) \cdot (1/2) \cdot v^{1/2} + Y_{ki}(E) \cdot v^0 + Y_C(E) \cdot (1/4) \cdot v^1 & / \times a_2 \\ I_v &= Y_D(E) \cdot v^{1/2} + Y_{ki}(E) \cdot v^0 + Y_C(E) \cdot (1/4) \cdot v^1 & / \times a_1 \\ I_{4v} &= Y_r(E) \cdot 2 v^{1/2} + Y_{ki}(E) \cdot v^0 + Y_C(E) \cdot (4) \cdot v^1 & / \times a_3 \end{aligned} \quad (D5a-c)$$

Hledané hodnoty koeficientů a_1 , a_2 , a_3 musí splňovat podmínku, aby po roznásobení a sečtení soustavy rovnic (e/5a-c) výsledek nabyl tvaru:

$$a_1 \cdot I_v + a_2 \cdot I_{v/4} + a_3 \cdot I_{4v} = Y_r(E) \cdot v^{1/2} + 0 + 0 \quad (D6a)$$

To nastane tehdy, pokud budou platit následující vztahy:

$$\begin{aligned} a_1 + (1/2) \cdot a_2 + 2 a_3 \cdot I_{4v} &= 1 \\ a_1 + a_2 + a_3 &= 0 \end{aligned} \quad (D6b,c)$$

Řešením této soustavy rovnic jsou hodnoty: $a_1 = 5$, $a_2 = -4$, $a_3 = -1$. Výsledným tvarem lineární kombinace je:

$$f(i) = 5 I_v - 4 I_{v/4} - I_{4v} \quad (D6d)$$

Ve výsledné proudové funkci jsou eliminovány složky kinetického a kapacitního proudu, stejně tak první člen rozvoje proudu ireverzibilního. Proud reverzibilní si však zachovává svoji velikost, a případné další proudy, odpovídající — zde neuvažovaným — marginálním dějům jsou určitým způsobem zkresleny.

• Naznačenými výpočty lze odvodit šestici lineárních kombinací, které ve výsledku poskytují šest proudových funkcí, tzv. eliminace (1) až (6), v nichž jsou odstraněny či naopak zachovány, popř. i zkresleny zvolené parciální proudy. Jejich konkrétní tvary uvádí **přehled** na další str.

• Příslušná sestava lineárních rovnic pro **eliminace (1) až (6)** je pak formulována následovně:

• **Eliminace č. 1**, a to kinetického proudu, I_{ki} , se zachováním proudu reverzibilního, I_r :
 $f(I_{ki}) = 0$ a $f(I_r) = I_r$ tzn.: $f(I_\Sigma) = 3,414 I_v - 3,414 I_{v/2}$ (D7a)

• **Eliminace č. 2**, tj. kapacitního proudu, I_c , se zachováním ireverzibilního proudu, I_{ir} :
 $f(I_c) = 0$ a $f(I_{ir}) = I_{ir}$ tzn.: $f(I_\Sigma) = 4,428 I_{v/2} - 2,414 I_v$ (D7b)

• **Eliminace č. 3**, tj. reverzibilního proudu, I_r , se zachováním kinetického proudu, I_{ki} :
 $f(I_r) = 0$ a $f(I_{ki}) = I_{ki}$ tzn.: $f(I_\Sigma) = 3,414 I_{v/2} - 2,414 I_v$ (D7c)

• **Eliminace č. 4**, tj. kinetického a kapacitního proudu, se zachováním reverzibilního proudu:
 $f(I_{ki}) = 0$ a $f(I_c) = I_c$ a $f(I_r) = I_r$ tzn.: $f(I_\Sigma) = 17,485 I_v - 11,657 I_{v/2} - 5,824 I_{2v}$ (D7d)

• **Eliminace č. 5**, tj. reverzibilního a kapacitního proudu, se zachováním kinetického proudu:
 $f(I_r) = 0$ a $f(I_c) = I_c$ a $f(I_{ki}) = I_{ki}$ tzn.: $f(I_\Sigma) = 2,412 I_{2v} - 6,828 I_{v/2} - 8,243 I_v$ (D7e)

• **Eliminace č. 6**, tj. kinetického a reverzibilního proudu, se zachováním kapacitního proudu:
 $f(I_{ki}) = 0$ a $f(I_r) = I_r$ a $f(I_c) = I_c$ tzn.: $f(I_\Sigma) = 3,414 I_{2v} - 4,828 I_{v/2} - 8,243 I_v$ (D7f)

• Jak již bylo naznačeno, eliminace kinetického proudu, I_{ki} , má za následek i eliminaci prvního členu rozvoje proudu ireverzibilního, I_{ir} , a naopak, eliminace I_{ir} má za následek eliminaci I_{ki} . Jednotlivé operace v bodech (1) až (6) je výhodné shrnout do přehledné tabulky:

Tab.: Přehled provedených eliminací

Eliminace č.	Zachová se:	Eliminuje se:
1.	$i(r) + i(c)$	$i(ki)$
2.	$i(r) + i(ki)$	$i(c)$
3.	$i(ki) + i(c)$	$i(r)$
4.	$i(r)$	$i(ki) + i(c)$
5.	$i(ki)$	$i(r) + i(c)$
6.	$i(c)$	$i(r) + i(ki)$

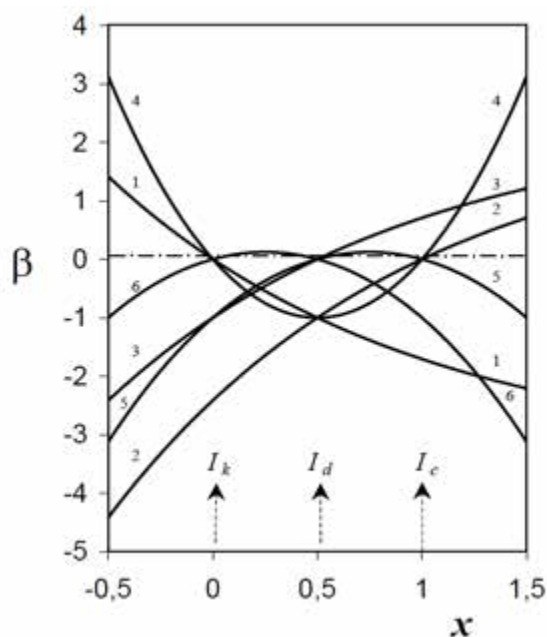
• Pro vyhodnocování průběhů eliminačních křivek je výhodné zavést tzv. **eliminační proudový koeficient**, b_{EL} , jenž je dán poměrným vztahem,

$$b_{EL} = f(I_\Sigma) / I_\Sigma \quad (D8)$$

což je vyjádření **frakcionace** proudové funkce ve výsledném proudu, neboli **proudový výtěžek**.

• **Obr.** vpravo představuje **grafické zpodobnění eliminačního proudového výtěžku** v závislosti na rychlostním koeficientu x . Pomocí této závislosti lze posuzovat tvary křivek získaných výše naznačeným postupem eliminační voltametrie, přičemž v grafu jsou vyznačeny oblasti třech základních typů proudů. Graf slouží k posouzení průběhu křivek v dané oblasti.

■ **Využití EVLS ...** Počáteční aplikace byly zaměřeny spíše na **ověřování metody** jako takové, např. při studiu s redoxním párem $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, nebo během vylučování vodíku ze zředěných roztoků HCl na rtuťové mini-elektrodě (HMDmE). V posledním období se postupy s EVLS ukazují perspektivní ke zpracování i značně komplikovaných voltametrických záznamů pro některé **biologicky aktivní látky**, jako jsou např. **aminokyseliny** a jejich přirozené směsi, či vybrané **farmaceutické preparáty** s protirakovinnými účinky prostřednictvím cíleného působení na konkrétní místo ve struktuře šroubovice u makromolekul DNA.



Obr.: Závislost eliminačního proudového výtěžku na rychlostním koeficientu

DALŠÍ TECHNIKY PRO MĚŘENÍ ZA PRŮCHODU PROUDU

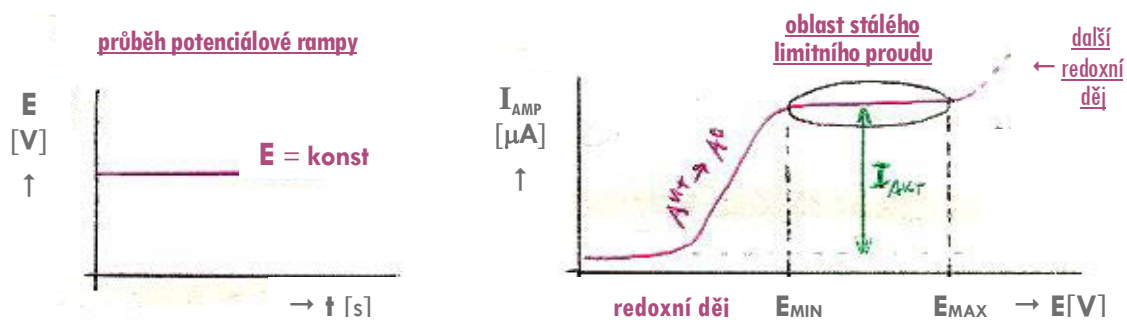
AMPEROMETRIE

■ **DEFINICE** ... Amperometrie (někdy také ampérometrie) je elektroanalytická technika,

A PRINCIPY: při níž se na pracovní elektrodu (W) vkládá **konstantní napětí**, U_{KONST} , a měří se **proud**, I_A , v obvodu s referentní (R), popř. i pomocnou elektrodou (A).

■ Zásadní podmínkou je, aby **zvolené napětí** umožnilo sledovaný **redoxní proces** a ten mohl proběhnout **kvantitativně**, tj. ze 100 % ; viz **obr.** dole vpravo a legenda.

Pozn.: Amperometrie může být chápána jako **zvláštní případ** voltametrických měření, kdy se průběh napětí v čase nemění a neprovádí se ani žádná modulace takového potenciálu. S voltametrií má amperometrická technika společné i to, že platí " $U_{\text{KONST}} = E_w$ ", **pracovní elektrody** mají časově **neproměnný povrch** a bývají zhotovovány z různých, vesměs **osvědčených materiálů**.

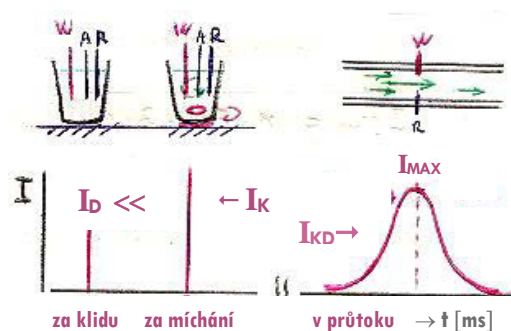


Obr.: Klasická polarografie v zobrazení potenciálové rampy "E-t" a polarizační křivky "I_A vs. E" **vlevo:** potenciálová rampa, **vpravo:** I-E křivka s označením probíhající redoxní reakce $A^{n+} + e^- \rightarrow A^0$ a následujícím limitním proudem (až do okamžiku, než proběhne další děj a konečný rozklad elektrolytu), **Legenda:** I_{AKT} ... aktuální (limitní) proud, (E_{MIN} , E_{MAX}) ... interval potenciálu pro sledovanou reakci.

■ Amperometrická měření lze zrealizovat **dvojím způsobem**, v podstatě jako:

(i) **vsádkové uspořádání** ve standardní voltametrické nádobce (cele), kdy detekce probíhá **(a) za klidu** nebo **(b) za míchání** (viz dvojice **obr.** nahoře vlevo);

(ii) **měření v proudícím roztoku**, tzn. jako detekce **v průtoku** (**obr.** nahoře vpravo), obvykle ve speciální aparatuře, kde i amperometrický detektor je specifické konstrukce (často zhotovený „na míru“).



Obr.: Uspořádání elektrod v amperometrii (nahoře) a průběh měřeného proudu (dole)

Pozn.: Z popisků u grafů na **obr.** vlevo dole je patrné, že intenzita (absolutní velikost) odezvy je mnohem větší u systémů s mícháním (proud " I_K "), resp. v průtokovém uspořádání (" I_{KD} ") než u difúze za klidu (" I_D "), neboť **přísun látky k elektrodě** probíhá jako **konvekce**, popř. **konvektivní difúze**, což je transport typický pro látky v proudících médiích a kdy proudová odezva má určitý **časový průběh**, odpovídající **Gaussově křivce** (viz **obr.** vpravo).

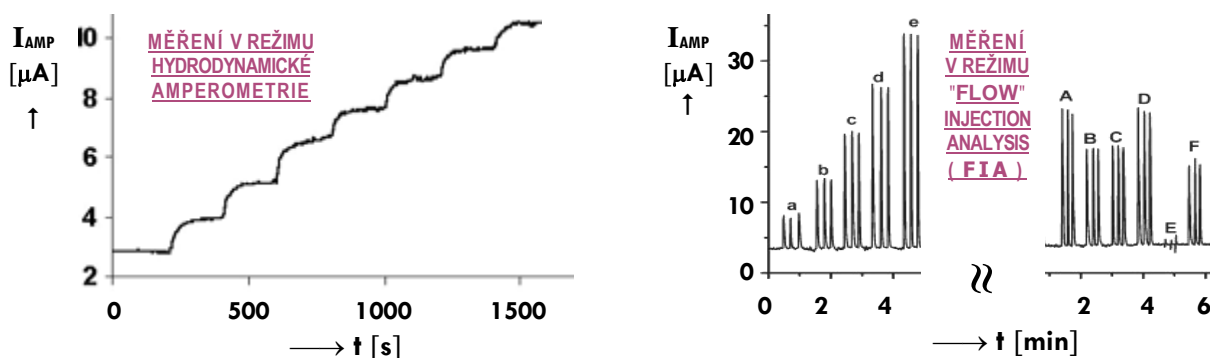
■ Pro **vykládání napětí**, U_{KONST} na elektrodu existují v amperometrii **tři různé způsoby**, přičemž každý má svoje **pro i proti**, a vždy je nutno uvážit optimální variantu:

(i) **konstantní potenciál, kontinuálně aplikovaný**; U_{APL} ... proudová odezva je **okamžitá**, lze ji dále zesílit mícháním a nezávisí na čase; výhodou je jednoduchá instrumentace, nevýhodou naopak rychlé vyčerpání analytu v okolí elektrody;

(ii) **krátké pulsy o stejném potenciálu**, ΔU_s ... proudový signál je velmi intenzivní, analyty v okolí elektrody se spotřebovávají jen nepatrně;

(iii) **delší pulsy o stejném potenciálu**, ΔU_L ... celý redoxní proces lze řídit časováním, tj. volbou a střídáním doby trvání pulsu; odezva v čase postupně klesá.

■ Typickými amperometrickými záznamy bývají **závislosti "proud vs. čas"**, " I_t - t " (viz dvojice obr. dole) a nazývají se (i) **amperogram**, jde-li o měření za klidu (bez míchání či bez průtoku), nebo častěji (ii) **hydrodynamický amperogram** pro zbývající dvě uspořádání, (ii-a) **vsádkový systém** s elektrodami, resp. (ii-b) **průtokové zařízení** s detektorem.



Obz.: Ukázky hydrodynamických amperogramů. **Vlevo** ... Kontrola stability odezvy uhlíkové elektrody s přídavnou membránou při detekci milimolární koncentrace glukózy ve fosfátovém pufru (při pH 7,5). **Vpravo** ... kalibrace detektoru na sérii pěti koncentračních standardů, analýza šesti různých vzorků.

Pozn.: Oba grafy znázorňují **dva typy amperogramů**. Vlevo je závislost, kdy se kontroluje **stabilita odezvy** (opakovatelnost) pro jednu a tutéž koncentraci analyzované látky, která je dávkována do systému ve stejném časovém intervalu. Záznam vpravo je kombinací více měření: (i) **kalibrace s kontrolou signálu** ve třech opakováních (sekvence "a" až "e") a poté vlastní (ii) **analýza vzorků "A" až "F"**.

■ **ELEKTRODY, INSTRUMENTACE** ... Lze konstatovat, že volba elektrod je **obdobná A DALŠÍ PŘÍSLUŠENSTVÍ:** jako u voltametrie, kdy jednodušší **2-elektrodová zapojení** tvoří dvojice **W+R** a **3-elektrodová** obsahují i pomocnou elektrodu v sestavě **W+R+A**.

■ Podobné je i rozhodování, zda použít 2- či 3-elektrodový systém, kdy určujícím faktorem je opět **absolutní úroveň proudového signálu**; (i) pro nízké **proudy** v rozmezí **0,01-10 μA** stačí **dvě elektrody**, **větší proudy**, především **na úrovni mA**, již vyžadují **tři elektrody**, kdy zařazení pomocné elektrody do hlavního elektrického okruhu, kde protékají **vysoké proudy**, dovolí přepřadit referenční elektrodu do okruhu vedlejšího a tím zabránit její polarizaci.

■ Rozdílné však bývají **konstrukce elektrod**, aby se příslušné modely hodily velikostí a tvarem pro potřeby **amperometrické detekce**, kde se často využívají speciální a většinou i miniaturní konfigurace v průtokových měřeních.

Pozn.: Pro potřeby amperometrie se pracovní elektrody (WE) rozdělují na: (i) **pevné (tuhé) elektrody** a (ii) **membránové elektrody**, přičemž pro proudové odezvy faradické povahy na obou typech elektrod platí tyto obecné vztahy:

$$I_{\text{lim}} = z_i \cdot F \cdot k \cdot A \cdot B \cdot c_i \quad \dots \quad \textit{Limitní proud na pevné (tuhé) elektrodě} \quad (1a)$$

$$I_{\text{lim}} = z_i \cdot F \cdot k \cdot A \cdot B \cdot M \cdot c_i \quad \dots \quad \textit{Limitní proud na membránové elektrodě} \quad (1b)$$

kde: **A** ... faktor geometrie elektrody (např. plocha resp. povrch), **B** ... faktor prostředí (např. difuzivita nebo viskozita), **M** ... faktor membrány (transportní vlastnosti uvnitř a vně, tzv. kinetika penetrace); "i" ... analyt; ostatní veličiny a symboly mají obvyklý význam.

- Jako elektrodové materiály u elektrod prvního typu převládají ušlechtilé kovy (Pt, Au, Ag a Hg), resp. některé uhlíkaté materiály (např. skelný uhlík nebo různé grafitové kompozity).
- Nejběžnějším a dnes i masově rozšířeným typem membránových elektrod jsou tzv. **amperometrické biosenzory** (viz dále).



Obr.: Moderní amperometrické senzory jsou konstruovány jako integrované 2-, resp. 3-elektrodové cely (**nahoře**); pohled na klasický biosenzor, tvořený membránou z porézního materiálu (**m**) připevněnou ke korpusu běžné elektrody

■ Vsádková uspořádání (s měřicími nádobkami) využívají standardní **elektrochemický analyzátor**, popsany již dříve (v souvislosti s voltametrií), jenž obsahuje rovněž **modul pro amperometrická měření**.

■ Průtokové systémy v HPLC a FIA, vyžadují **elektrochemický detektor**, jenž tvoří samotný **detektor** na konci kolony v amperometrickém módu (viz **obr.** vpravo nahoře) a příslušná **kontrolní jednotka**, zařazená mezi ovládací panely příslušné sestavy (**obr.** vpravo dole).

■ Současné detektory pro HPLC bývají také koncipovány jako integrované 2-el. resp. 3-el. cely, jejichž výhodou je, že mohou být v detekční jednotce snadno vyměňovány, není-li např. možná regenerace, nebo je-li zapotřebí jiný typ



Obr.: Příslušenství pro amperometrickou detekci v HPLC ► **nahoře** ... detektor, **dole** ... kontrolní jednotka (panel)

■ Ostatní výbava, mimo samotný měřicí přístroj a detektor, jde o různé doplňky:

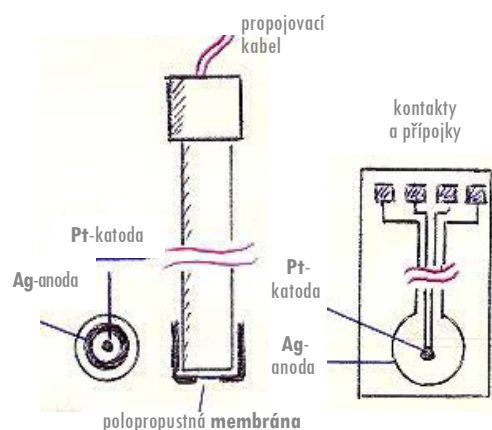
- míchačka nebo míchadlo** ... nezbytná součást většiny vsádkových konfigurací;
- jednotka pro odstraňování kyslíku** ... v případech, kdy jeho přítomnost ruší;
- pomocné roztoky a média** ... např., je-li nutná regenerace pracovní elektrody.

■ Clarkova elektroda (na kyslík)

■ Klasický amperometrický senzor, pojmenovaný na počest svého objevitele (viz dále). Ačkoliv se nazývá elektroda, jde o 2-elektrodový článek – tvoří jej totiž **Pt-katoda** a **Ag-anoda***) , umístěné ve společném korpusu (viz **obr.**) Sestavu doplňuje polopropustná membrána z jemného textilu, navlečená na aktivním povrchu přes obě kovové elektrody, a ponořená do měřeného roztoku.

• Clarkova elektroda se osvědčila jako **sonda na kyslík, O₂**, operující v amperometrickém režimu podle této reakce: $O_2 + 2 e^- + 2 H^+ \rightleftharpoons H_2O_2$.

*) V případě potřeby a za přítomnosti chloridů v měřeném roztoku vystupuje i jako referentní elektroda Ag/AgCl.



Obr.: Clarkova elektroda ve dvou podobách **vlevo:** tradiční design, **vpravo:** moderní forma

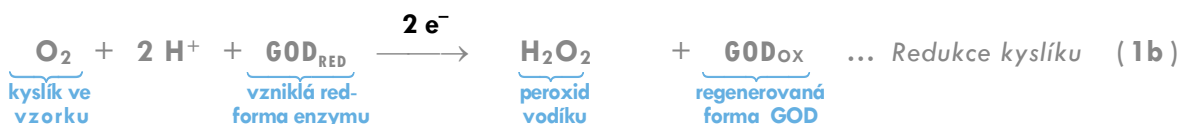
■ Amperometrické biosenzory

■ Až na laboratorní a provozní měření pH představují dnes amperometrické biosenzory nejčastěji prováděná měření na elektrochemických principech, o což se zasloužily nejrůznější detekční jednotky (v HPLC, FIA, popř. CE), ale především masově rozšířené kompaktní glukometry: přístroje na kontrolu hladiny glukózy v krvi ; viz dále.

■ Biosenzorika na amperometrických principech je mnohem flexibilnější než podobná disciplína s historicky staršími potenciometrickými čidly. V současnosti je to již zcela samostatná odnož moderní elektroanalýzy s úctyhodnou databází metod a postupů laboratorní a klinické analýzy.

Pozn.: Podrobnější výklad o amperometrických biosenzorech je již nad rámec tohoto úvodního textu, ale ve specializaci, v rámci přednášek „Pokroky v elektroanalýze“, je tato problematika v centru pozornosti. Zde bude ještě stručně popsán biosenzor na glukózu, jako klasický zástupce oboru Biosenzorika a enzymaticky katalyzovaných měření jako takových.

■ Amperometrická detekce glukózy ... Hlavním principem je oxidace glukózy, v níž participuje glukózooxidáza (GOD), jako přírodní biokatalyzátor neboli enzym:



• Jak je patrné z obou schémat (1a,b), příjemcem elektronů je molekulární kyslík, O₂, přičemž tyto elektrony vznikají oxidací aldehydické skupiny v monosacharidovém skeletu glukózy:



■ **Amperometrická detekce** po oxidaci glukózy enzymem, který je imobilizován **v dialýzní membráně** (viz **obr.** vpravo) může probíhat **ve dvou různých režimech**:

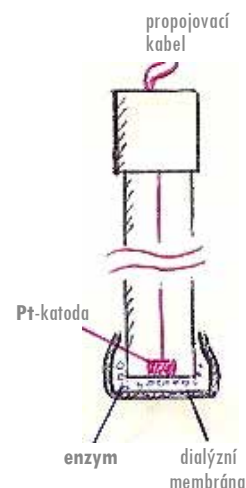
(i) s využitím integrované Clarkovy elektrody jako **katodická redukce ubývajících kyslíku** při potenciálu $-0,8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$:



(ii) jako **anodická oxidace vznikajícího peroxidu** při potenciálu cca $+0,6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$:



Pozn.: Způsob (ii) je méně běžný a lépe proveditelný voltametriky, kdy se pro urychlení oxidace používají **mediátory** (např. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), tzn. přenašeče elektronů mezi enzymem, analytem a molekulami H_2O_2 .



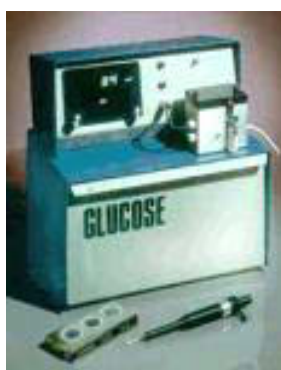
Obr.: Tradiční konstrukce biosenzoru na glukózu

■ **Glukometry** ... Jednoučelové přístroje pro aktuální **kontrolu hladiny glukózy v krvi**. Principem je výše popsaná **amperometrická redukce** molekulárního kyslíku, O_2 , na Clarkově elektrodě, po enzymatické přeměně glukózy a jeho úbytku po reakci s **GOD_{RED}**; viz (1b).

■ Jak již bylo zmíněno, **glukometry na amperometrickém principu** jsou příkladem jednoho z největších úspěchů moderní elektrochemie. První biosenzor navrhl opět Clark (**foto** vpravo), který si vysloužil titul „Otec biosenzorů“. První komerčně vyráběný glukometr vycházel také z jeho návrhu, kdy ještě šlo o sestavu „přístroj + senzor + aplikační destička“ (**obr.** dole vlevo). V současnosti jde již o **plně digitální zařízení kapesních rozměrů**, často kompatibilní s mobilními telefony, a s jednoduchou obsluhou, což ocení všichni diabetičtí pacienti, protože je mohou používat v pohodlí domova (viz trojice **obr.** dole uprostřed).



Leland Clark (1918-2005)



Obr.:

vlevo ... První komerčně dodávaný přístroj k měření glukózy v krvi s čidlem na principu Clarkovy elektrody.

střed ... Nynější podoba komerčních glukometrů a doprovodného příslušenství

Pozn.: Na samý závěr je zapotřebí alespoň stručně uvést tzv. **amperometrické**, resp. **polarometrické titrace** (tento alternativní název prosazovala hlavně československá elektrochemická škola, aby zdůraznila příbuznost s polarografií). V podstatě to byla **amperometrická indikace u titrací**, kdy se na rtuťových kapkových elektrodách (při redukcích) nebo Pt- a GCE (při oxidacích) sledoval **nárůst** resp. **pokles limitního proudu**, a to v závislosti na přidávku titrantu a na tom, zda se jednalo o přímá či nepřímá stanovení. Ačkoli ve své době šlo o poměrně populární metody, postupně jejich obliba klesala, a nyní se využívají už jen příležitostně.

COULOMETRIE

■ **DEFINICE** ... Coulometrická měření patří mezi elektrolytické techniky, jejichž podstatou **A PRINCIPY:** je kontrolovaná elektrolýza, někdy i totální, do úplného spotřebování sledované látky. Coulometrie* je vhodná pro některé ryze elektrochemické výzkumy, ale využívaná je i pro analytické účely, a to hned v několika variantách.

*) Název technice dala jednotka elektrického náboje, coulomb (C). Náboj v coulombech je nejen samotná měřená veličina, ale i základní proměnná definičního zákona (viz dále).

■ Rozlišují se dvě základní varianty a další doprovodné, specificky zaměřené modifikace:

● **Coulometrie za konstantního potenciálu, E_{KONST}** ... Měřenou veličinou je farad(ay)ický proud a jeho specifický průběh v čase, celý postup má teoretické i praktické využití;

● **Coulometrie za konstantního proudu, I_{GEN}** ... Obvykle se proměřuje čas, t_{GEN} , po který je elektrolyticky generován faradický proud v reakci, z níž jedna se složek reaguje s analytem. Naznačený princip má typicky analytické využití a je znám jako **coulometrické titrace**.

● **Coulometrické zjišťování počtu elektronů, z_i , zúčastněných v reakci** ... První ze zmíněných modifikací, používaná při studiu oxidačně-redukčních přeměn na pracovní elektrodě s velkým povrchem, kde po totální elektrolýze je objektivně určován celkový počet elektronů a tím i stechiometrie příslušné reakce.

● **Průtoková (chrono)coulometrie** ... Technika využitelná především analyticky, kdy jsou stanovované látky přivedeny v proudícím médiu ke dvojici za sebou řazených poréznych elektrod, postupně nahromaděny a rozpuštěny při redoxních přeměnách s vysokou výtěžností reakce (až 100%). Vzniklé proudové signály jsou pak integrovány v čase, $Q_i = \int I_i \cdot dt$, čímž se určí celkový prošlý náboj a tím i obsah analyzované látky.

■ Základní definiční vztah pro coulometrická měření — ale nejen pro ně — je **Faradayův zákon**, nazvaný podle jednoho z velikánů rané éry experimentální elektrochemie (viz **foto** vpravo) a který vyjadřuje přímou úměrnost mezi prošlým nábojem a látkovým množstvím částic nebo látek (sloučenin), s nimiž je spojena daná oxidačně-redukční transformace v příslušné elektrodové reakci:



Michel Faraday
(1791-1867)

$$n_i = \frac{Q_i}{z_i \cdot F}$$

... **Faradayův zákon**, základní tvar

(2a)

kde: "i" ... (stanovovaná) látka i; n_i ... látkové množství (v mol); Q_i ... elektrický náboj (v C); z_i ... počet vyměňovaných elektronů (zúčastněných v dané reakci); F ... Faradayova konstanta, 96 486 C.mol⁻¹, popř. přibližná, ale stále dostatečně přesná hodnota, 96 500 C.mol⁻¹.

Pozn.: V elektrochemické literatuře a podobných zdrojích je Faradayův zákon často vyjádřen přímo pro náboj,

$$Q_i = z_i \cdot F \cdot n_i \quad (\text{v C}) \quad (2b)$$

z něhož je lépe patrný elektrický charakter této fyzikální veličiny. Exaktní definice náboje, jako **tok elektronů za jednotku času**, pak vychází ze schématu vedení proudu ve vodiči I. třídy; viz **obr.** vpravo (i s příslušnými popisky).



Obr.: Elementární částice ve vodiči I. třídy

■ Pro analytické účely jsou užitečné odvozené tvary, které lze získat kombinací (2a) s definičními výrazy pro látkové množství, $n_i = m_i / M(i)$, molární koncentraci, $c_M = n_i / V_{vz}$, popř. i generovaný konstantní proud, $I_{GEN} = U_i / R$, resp.: $I_{GEN} = Q_i / t$:

$$m_i = \frac{Q_i}{z_i \cdot F} \cdot M(i) \quad \text{resp.} \quad c_j = \frac{I_{GEN} \cdot t}{z_j \cdot F \cdot V} \cdot M(j) \quad \dots \text{ Faradayovy zákony, modifikované tvary} \quad (2c,d)$$

kde: "i" ... ion / částice i; "j" ... sloučenina j; ostatní symboly již byly specifikovány či mají obvyklý význam.

■ Coulometrická analýza za konstantního potenciálu ... Určit celkový prošlý náboj znamená mít na paměti, že faradický proud, vyvolaný elektrolýzou — pomocí něhož se náboj zjišťuje — není konstantní v čase, ale jeho průběh je definován rovnicí:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-k \cdot t} \quad \dots \text{ Časový průběh proudu v coulometrii za konstantního potenciálu} \quad (2e)$$

kde: "I_t" ... aktuální intenzita proudu v čase (např. v mA); "I₀" ... počáteční hodnota proudu
"k" ... elektrolytický koeficient, pro který sice platí následující poměrový vztah,

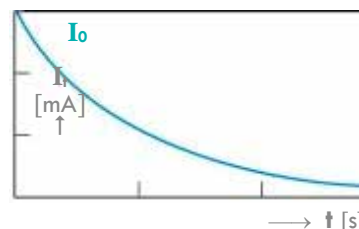
$$k = 0,4343 \cdot (A \cdot D) / (\sigma \cdot V_{vz}) \quad [s^{-1}] \quad \dots \text{ (Elektrolytický) koeficient přenosu hmoty} \quad (2e')$$

v němž "D": difúzní koeficient (v mol.s⁻¹), "A": plocha elektrody, "σ" ... tloušťka difúzní vrstvičky, "V_{vz}" objem vzorku. Hodnoty "k" se však zjišťují buď experimentálně, nebo nepřímo – počteně.

Pozn.: Rovnice (2e) a (2e') představují poněkud zjednodušené tvary, upravené pro základ dekadického logaritmu, kdy originální závislost "I_t vs. t" popisuje rovnice se eulerovským základem: $I_t = I_0 \cdot e^{-k \cdot t}$ (2f)

V elektroanalytické literatuře, především v učebnicích, však obvykle převládá forma se základem dekadického logaritmu, což je analogie s používáním podobných tvarů Nernstovy rovnice pro rovnovážný potenciál.

● Na obr. vpravo je uvedena grafická podoba vztahu (2e) a typický exponenciální průběh, kde je vyznačen také počáteční proud, I₀, dosahující maximální intenzity; I_t je pak vždy menší (klesá).



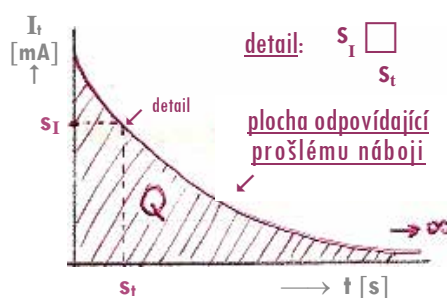
Obr.: Časový průběh proudu; E = konst ▶

■ Celkový prošlý náboj za konstantního potenciálu umožní zjistit tři způsoby, z nichž dva vyžadují zkonstruovat grafy a jeden je numerický:

(i) Grafická integrace ... Vychází se z geometrické definice integrálu, jako plochy vytýčené mezi osami "x" a "y" a křivkou integrální funkce. V případě náboje (viz obr.) se plocha pod exponenciálou zjistí jako mechanický součet čtverců "s_I-s_t" o stranách s modulovými rozměry "s_I" (v mA) a "s_t" (v sekundách), kdy platí:

$$Q_{CELK} = N_{\square} \cdot s_I \cdot s_t \quad \dots \text{ Celkový náboj po integraci} \quad (2g)$$

kde: N_□ ... celkový počet (stejných) čtverců o stranách "s_I" a "s_t" (např. na milimetrovém papíře čtverečky 1×1 mm, kde každá strana má příslušný rozměr v miliampérech a v sekundách).

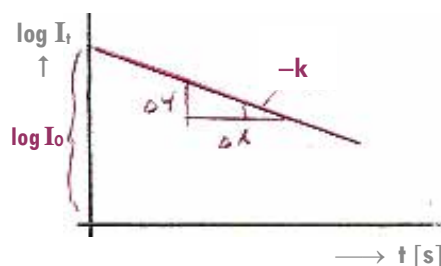


Obr.: Časový průběh proudu; E = konst

(ii) **Logaritmická linearizace** ... Oblíbený přístup, známý třeba z polarografie či spektrální analýzy, převádí původní vztah (2e) do následující podoby:

$$\log I_t = \log I_0 - \frac{k \cdot t}{k \cdot x} \quad \dots \text{Logaritmický tvar} \quad (2h)$$

s označením jednotlivých atributů přímky (viz obr.) Z grafického zobrazení je patrné, že ze směrnice, poměru $\Delta Y / \Delta x$, lze vypočítat koeficient "k" a úsek na ose Y dá po odlogaritmování hodnotu počátečního proudu, I_0 .



Obr.: Grafická podoba logaritmické křivky

(iii) **Numerické řešení** ... V běžné praxi asi nejpoužívanější varianta, kde se celkový náboj vypočítá z jednoduchého poměrného vzorce:

$$Q_{\text{CELK}} = \frac{I_0}{2,303 \cdot k} \quad \dots \text{Výpočet celkového prošlého náboje, je-li } E = \text{konst} \quad (2i)$$

kde: 2,303 ... číselný faktor převodu dekadického základu na přirozený; ostatní symboly viz dříve. Vztah je výsledkem odvození za určitých předpokladů, a tak je jeho přesnost nižší, přesto však dostačující.

Pozn.: Rovnice pro celkový náboj se odvodí z diferenciální rovnice a její integrací. Vychází se z úvodní rovnice (2e) po zohlednění limitních experimentálních podmínek, lze pro konečný stav elektrolýzy obdržet:

$$dQ = I_t \cdot dt \quad \dots \text{Rovnice v diferenciálním tvaru, jako přírůstek elektrického náboje v čase} \quad (2j)$$

$$Q = \int I_0 \cdot 10^{-kt} \cdot dt \quad \text{tj.} \quad Q = I_0 \cdot \int e^{-2,303 \cdot kt} \cdot dt \quad \dots \text{V integrálním tvaru, a po úpravě} \quad (2j', j'')$$

$$\text{tzn.:} \quad Q = \frac{I_0}{2,303 \cdot k} - \frac{I_0 \cdot 10^{-kt}}{2,303 \cdot k} \quad \text{neboli} \quad Q = \frac{I_0}{2,303 \cdot k} \cdot (1 - 10^{-kt}) \quad (2j''')$$

• Pokud platí, že $I_0 \approx t = 0$, a po zavedení podmínky $t \rightarrow \infty$ se výraz (2j'') zjednoduší na konečný vztah (2i). Požadovaná hodnota Q_{CELK} se potom vypočítá např. s využitím dvojic " $I_{t(1)}, t_{(1)}$ " resp. " $I_{t(2)}, t_{(2)}$ " a řešením dané soustavy o dvou neznámých.

■ **Coulometrické analýza za konstantního proudu** ... Předpokladem tak je podmínka:

$$\boxed{I = \text{konst}} \quad \text{a zároveň: } I \equiv I_{\text{GEN}} \quad \text{kde:} \quad (i) \quad I_{\text{GEN}} = U_i / R \quad \dots \text{prvky z Ohmova zákona} \quad (2k)$$

$$(ii) \quad I_{\text{GEN}} \quad \dots \text{generováním na operačním zesilovači}$$

• Výše specifikovaná definice konstantního proudu zároveň ukazuje, jak je konstantní proud v praxi získáván a udržován; buď přes zařazený ohmický odpor v elektrickém okruhu a nastavené vnější vnutené napětí, nebo — a to v nových přístrojích — elektronicky: generováním v integrovaných obvodech.

■ **Celkový prošlý náboj** během elektrolýzy pak udává triviální výpočetní vztah:

$$\boxed{Q_{\text{CELK}} = I_{\text{GEN}} \cdot t_{\text{EKV}}} \quad \text{kde: } t_{\text{EKV}} \quad \dots \text{doba / čas generování proudu při dosažení} \quad (2l)$$

bodu ekvivalence

■ Zvláštností tohoto typu coulometrie je elektrochemické generování titračního činidla z roztoku elektrolytu na pracovní elektrodě, které probíhá simultánně s měřením a jež také dalo analýze za podmínky $I = \text{konst}$ často používané pojmenování coulometrické titrace.

■ V podstatě lze klasifikovat dva typy coulometrických titrací: (i) **primární**, kdy stanovovaná látka je přímo účastníkem elektrodové reakce a (ii) **sekundární**, kde je nejprve třeba vytvořit titrant, který pak se stanovovanou látkou reaguje. Druhý typ je vyhledávanější *, nicméně oba vyžadují, aby příslušné elektrodové transformace probíhaly zcela kvantitativně, se 100%-ním výtěžkem, a předpokladem tudíž je i reverzibilita takových reakcí.

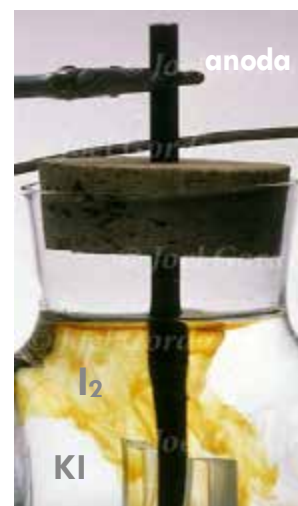
■ Aplikovaný, výše definovaný proud, je po celou dobu elektrolýzy stálý, a jeho intenzita bývá volena na úrovni desítek až stovek miliampérů (mA).

Pozn.: *) Důvodem je fakt, že generování látek na elektrodě umožní používat titrační činidla „na míru“, popř. i zcela atypické či unikátní látky.

• Lze tak (a) obejít pracné či zdlouhavé přípravy titračních činidel, což je případ pro anodické vylučování jodu z jodidu (viz **obr.** vpravo); neboť klasické titrační roztoky se připravují z elementárního jodu, který je dráždivý i toxický, a k jeho lepší rozpustnosti se ještě přidává pevný jodid).

• Uskutečnit lze také (b) generování chemicky čistých činidel, např. **NaOH** na katodě z roztoků NaCl (u tradičních postupů se titrační roztoky hydroxidu připravují z pevných pecek, jež mohou obsahovat uhličitany i vzdušnou vlhkost, a proto se vždy musí standardizovat).

• Zcela unikátní je však (c) příprava titrantů přímo na elektrodě, jež jsou normálně nestálé a které reagují s titrovanými látkami ve stavu zrodu („*in nascenti*“). Jde např. o ionty **Ti³⁺**, **V²⁺**, nebo **Cr²⁺** (ty jinak reagují i s vodou) jako extrémně silné reduktanty, popř. **Br₂**, **BrO⁻**, nebo **Ag²⁺** jako velmi účinné oxidanty (posledně jmenovaný rovněž s katalytickými účinky).



Obr.: Coulometrické generování jodu. Ilustrační snímek

● **Kvantitativní zastoupení stanovované látky "i"** o známé molekulové hmotnosti látky **M(i)** [v g.mol⁻¹] tak určuje celkový prošlý náboj. Při samotném experimentu se přesně změří čas / doba k dosažení bodu ekvivalence, **t_{EKV}**, přičemž pro neznámý obsah, **m(i)**, platí vztah získaný úpravou (2d):

$$m(i) = \frac{I_{\text{GEN}} \cdot t_{\text{EKV}} \cdot M(i)}{z_i \cdot F} \quad \dots \text{ Výpočet obsahu stanovované látky} \quad (2m)$$

● Známý přirozeně musí být i počet elektronů, **z_i**, zúčastněných v použité reakci, stejně jako intenzita proudu, **I_{GEN}**, nastavená na přístroji a kontrolovaná v průběhu celé elektrolýzy.

■ **ELEKTRODY, INSTRUMENTACE** ... Coulometrie, jako typická měření za průchodu **A DALŠÍ VÝBAVA:** proudu, využívá analogické elektrodové systémy jako u voltametrie či amperometrie. Tradiční 2-elektrodová zapojení se používají tehdy, pokud se elektrolyzují jen malá množství látek (v řádu desítek mg) a protékající proudy nejsou příliš vysoké. V praxi přesto převládají 3-elektrodové cely s pomocnou elektrodou.

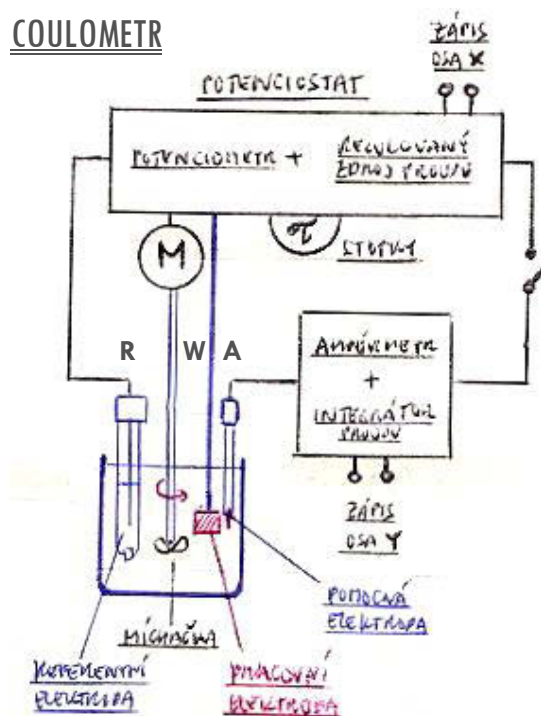
■ Podobný je i konkrétní výběr elektrod: pracovní (s označením: **W**) jsou obvykle z platiny nebo kompaktního grafitu, referentní (**R**) je Ag/AgCl a pomocné (**A**) opět jako PtE či GCE.

■ Podobnost s voltmetrií a amperometrií splňuje rovněž **přístrojové vybavení a další příslušenství**. Pro coulometrická měření slouží univerzální elektrochemický analyzátor, v jehož sestavě však musí být (i) **jednotka pro měření času (chronometr)**, (ii) **převodník "I vs. t → Q"**, (iii) kvalitní **kontrola proudu** a (iv) **ovladač míchání**; u moderních aparátů je toto vše samozřejmostí. Tradiční instrument, obsahující jednotlivé prvky, je na **obr. vpravo**, vyobrazený spolu s elektrodovou celou.

Obr.: Coulometr ve 3-elektrodovém uspořádání ▶

Pozn.: Také samotné konstrukce elektrod bývají stejné jako u ostatních měření za průchodu proudu, ale zde je třeba připomenout jednu zvláštnost **konfigurací pro coulometrické titrace**. Jde o prostor kolem generační pracovní elektrody, ponořené ve stejném roztoku jako referenční a pomocná elektroda, které obvykle **odděluje průlinčitá přepážka** (frita či diafragma), aby se zabránilo vzájemnému smíchání roztoků v blízkosti jednotlivých elektrod. Tuto úpravu však schéma na obrázku neukazuje.

COULOMETR



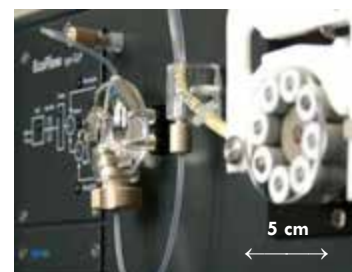
Legenda: M ... servomotor; zápis, osa x, y ... přípojky k zapisovači, popř. k PC; W, R ... označení elektrod, τ ... měřič času, chronometr (ve schématu jako STOPKY)

Fotogalerie: Analogií především k amperometrii jsou pak **kompaktní, často jednoúčelové coulometry**, které již několik desetiletí nabízejí výrobci (elektro)analytické instrumentace. Několik zajímavých modelů představuje série snímků s popisky na následujícím **obr.:**



Obr.:
Moderní
coulometrická
instrumentace

Fotogalerie
(ilustrační snímky)

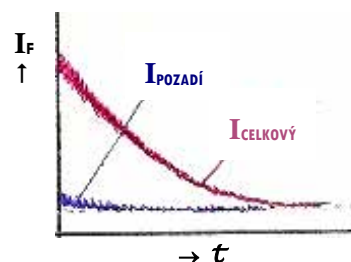


Odshora, zleva : Coulometrický titrátor s dávkováním; coulometr ke stanovení vody metodou dle Karl Fischera; laboratorní sestava pro analýzu mořské vody (ke stanovení vybraných kovů, celkové alkalinity a obsahu kyslíku); zařízení pro průtokovou (chono)coulometrii: celková sestava s PC, detail průtokové elektrodové cely s porézni pracovní elektrodou a hadičkového čerpadla.

■ PŘEHLED APLIKACÍ COULOMETRICKÝCH MĚŘENÍ

■ Určování počtu elektronů zúčastněných v reakci ...

Využití coulometrie za konstantního potenciálu, bývalo ještě nedávno uváděno spíše jako jedna z alternativ pro polarografická či voltametrická měření, užívaná ke stejnému účelu. Měření s digitální instrumentací ale ukázala, že registrace časové závislosti proudu, tj. prošlého náboje, je tak spolehlivější, neboť tím lze účinně korigovat pozadí (viz také **obr.** vpravo).



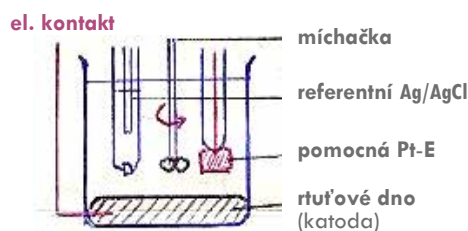
Obr.: Časový průběh proudu a jeho dvě základní složky

■ Na základě *Faradayova zákona (2a)*, dosazením definičního vztahu pro molární koncentraci, a po vyjádření počtu elektronů, jako cílové veličiny, lze psát:

$$z_i = \frac{[Q_{\text{CELK}} - Q_{\text{ZB}}]}{F \cdot c_i \cdot V_{\text{VZ}} \cdot 10^{-3}} \quad \dots \text{ Vztah pro coulometrické určení počtu elektronů} \quad (2n)$$

kde: Q_{CELK} ... celkový náboj naměřený na coulometru a získaný integrací průběhu časové závislosti, Q_{ZB} ... zbytkový náboj resp. pozadí, vyhodnocené subtrahací celkové závislosti (viz opět **obr.** nahoře); V_{VZ} ... objem analyzovaného vzorku (v mililitrech).

Pozn.: Instrumentální výbava je jednoduchá a jako pracovní elektroda se osvědčuje např. velkoplošná rtuťová elektroda (PME, z angl. "Pool Mercury Electrode") z klasické polarografie známé rtuťové dno (viz **obr.**).



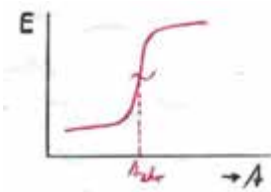
Obr.: Elektroodový systém pro coulometrické určení počtu přenášených elektronů, z_i ►

● Experimentální zjišťování počtu elektronů není složité. Navážka studované sloučeniny, cca 10 až 100 mg, o známé molekulové hmotnosti se rozpustí ve vhodném nosném elektrolytu o objemu do 50 ml, čímž je dána i molární koncentrace látky. Zahájí se elektrolyza a zvolí dostatečně dlouhá doba, aby elektrolýza proběhla min. z 98% (tj. s přípustnou chybou cca 2% rel.); za uvedených podmínek to bývá 60 až 180 min. Poté se na coulometru změří prošlý náboj a je-li k dispozici údaj o zbytkovém náboji, provede se i naznačená korekce a výpočtem zjistí počet elektronů, z_i .

■ V současnosti představuje určování elektronů podle vztahu (2n) a s použitím výše zobrazené sestavy nejdůležitější i nejfrekventovanější využití coulometrických měření v širší praxi. (Snad jen některé specializované titrace, např. stanovení malých množství vody metodou *Karl Fischera*, mohou v tomto ohledu konkurovat.)

Pozn.: Určování počtu elektronů v současnosti využívají např. některé speciální studie organických látek typu nově zaváděných katalyzátorů pro organické syntézy, ale zejména výzkumy nových léčiv a dalších farmaceutických preparátů, kde zjišťovaný parametr " z_i " a s ním i sledovaná elektrodová redoxní přeměna mohou napovědět o metabolismu těchto látek v lidském organismu.

■ **Coulometrické titrace** ... Jsou názorným příkladem účelného spojení principů tradičních metod chemické analýzy a komfortního instrumentálního zázemí. Samotná indikace (viz **obr.** vpravo) se může provádět opět instrumentálně, např. potenciometricky, (bi)amperometricky, fotometricky, ale také vizuálně, s využitím osvědčených barevných indikátorů.



Obr.: Průběh coulometrické titrační křivky

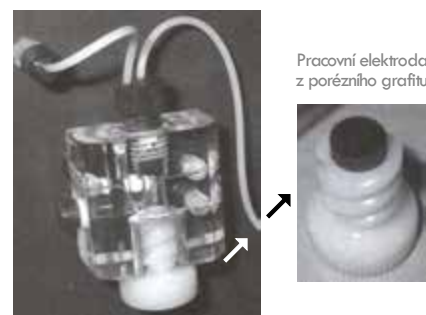
■ Jak již bylo zdůrazněno, pro coulometrické titrace je charakteristické, že stanovovaná látka chemicky reaguje s účinnou látkou, která je generována přímo na pracovní elektrodě a představuje titrační činidlo ve stavu zrodu. Toto se děje v roztoku o vhodném složení, jenž zároveň představuje analyzovaný vzorek, a proto musí být znám i jeho přesný objem.

Tabuka: Příklady coulometrických titrací se základními charakteristikami a příklady

Analyt (specifikace)	Titranť v reakci, při které je elektrolyticky generován	Princip stanovení + příslušná reakce	Indikace (možné varianty)
Fe^{2+} (popř. ¹ Fe^{3+} ch.red.)	Ionty Ce^{4+} na Pt-anodě: $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{e}^-$	cerimetrická oxidace: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$	• biamperometricky
NH_4^+ popř. NH_3	Bromnan na Pt-anodě: $\text{Br}^- + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	oxidace vzniklým bromnanem: $2 \text{NH}_4^+ + 2 \text{BrO}^- \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{Br}^- + 2 \text{H}_3\text{O}^+$	• redox indikátor ² • azotometr ³
Mn^{2+}	Ionty Ag^{2+} na C-anodě: $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{2+} + \text{e}^-$	$\text{Mn}^{2+} + 5 \text{Ag}^{2+} + 8 \text{OH}^- \rightarrow$ $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Ag}^+ + 4 \text{H}_2\text{O}$ Pozn. ⁴	• fotometricky ⁵
AsO_3^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Elementární jod na anodě: $2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$	$\text{AsO}_3^{3-} + \text{I}_2 + 3 \text{H}^+ \rightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + 2 \text{HI}$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$	• biamperometricky • vizuálně ⁶
PO_4^{3-} [pH > 7] ⁷	Reakce s ionty MoO_4^{2-} za vzniku sraženiny typu $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{P}_4\text{O}_{10})_4]^{4-}$	Následuje galvanostatická redukce a oxidace atomu $\text{Mo}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{V}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{IV}}$	• v režimu průtokové (chronocoulometrie)

Poznámky: 1) Fe^{3+} předem chemicky redukováno, 2) např. benzidin, 3) měření objemu vzniklého dusíku, 4) uvedená reakce je ve skutečnosti složitější, probíhající ve více krocích a s částečnou obnovou katalyticky působícího Ag^+ , 5) sleduje se purpurové zbarvení vznikajícího manganistanu, až do konstantního zbarvení, 6) na škrobový maz (do inkoustové modrého zbarvení), 7) fosforečnan musí být přítomen v *orto*-formě, tj. nikoli jako běžný HPO_4^{2-} .

■ **Průtoková (chronocoulometrie** ... Poměrně nová elektroanalytická technika, pracující v režimu průtokové analýzy s nástřikem vzorku a umožňující provádět i tradiční titrace, tj. acidobazické, srážecí, komplexní a redoxní s indikací na speciálních I_t-t křivkách. Speciální podobou je rozpouštěcí (chronocoulometrie, kde dvě za sebou řazené elektrodové cely (cela ①: "prekoncentrační" a cela ②: "kolektorová") umožní v uspořádání FIA analyzované látky postupně elektrolyticky nahromadit a zpětně rozpustit. Tvoří-li u obou cel pracovní elektrody porézní materiál (viz **obr.** vpravo), sledované reakce probíhají v tenké vrstvičce u povrchu s mimořádně vysokou výtěžností (až 100%). Změřené proudy po integraci v čase pak představují prošlý náboj úměrný koncentraci analytu. Dosavadní využití bylo zaměřeno na stanovení vybraných iontů kovů a některých aniontů ve vodách či různých potravinářských vzorcích.



Obr.: Konstrukce elektrodové cely s pracovní elektrodou (dole)

vlevo ... celkový pohled na celu
vpravo ... pracovní elektroda po
vyjmutí z těla cely.

ELEKTROGRAVIMETRIE

■ **DEFINICE** ... Kombinace klasického a instrumentálního přístupu*, kde **kontrolovaná**
A PRINCIPY: **elektrolýza** slouží pro **depozici / izolaci stanovované látky**, jejíž množství na elektrodě se potom zváží – dle pravidel a zvyklostí **vážkové analýzy**.

*) Podle některých pramenů je elektrogravimetrie **první** elektrochemickou technikou, jež byla využita pro ryze analytické účely. V této souvislosti se někdy připomínají W.C. Cruikshank a A.C. Beckquerel a jejich pokusy s elektrolytickým vylučováním kovů v první polovině XIX. století, ale zejména **O.W. Gibbs** (viz **foto**), jehož písemná zpráva "O elektrolytickém srážení mědi a niklu jako nová metoda analýzy" pro časopis *Zeitschrift für Analytische Chemie* z roku 1864 (číslo 3:334), je považována za vůbec **nejstarší** elektroanalytickou publikaci.



Oliver W. Gibbs
(1822-1908)

■ Protože se daná látka **stanovuje**, tzn. určuje její **celkové množství**, musí **elektrolýza proběhnout do úplného konce**, což také vyžaduje vhodně zvolený elektrodový systém, aby analýza netrvala příliš dlouho; viz dále. Stejně jako coulometrie má elektrolytické vylučování **dvě varianty** provedení:

● **Elektrogravimetrie za konstantního potenciálu, E_{KONST}** ... Obvyklý postup, kdy volba vylučovacího napětí je zároveň i kontrola selektivity depozice a lze tak např. oddělit dva ionty kovů, jež se vyloučí postupně: **$Me^{n+}(1) + n_1 e^- \rightarrow Me^0(1)$ resp. $Me^{n+}(2) + n_2 e^- \rightarrow Me^0(2)$ (3a,b)** a pokud se mezitím vymění elektroda, stanoví i jeden kov po druhém v jednom společném vzorku.

● Podmínkou je, aby kvalitativní složení vzorku bylo známé, a tím mohly být nastaveny příslušné vylučovací potenciály; např. pro výše uvedený případ: **$E_{\text{dep}}(1)$ a $E_{\text{dep}}(2)$** .

● **Elektrogravimetrie za konstantního proudu, I_{KONST}** ... Méně běžný postup, ale někdy doporučovaný pro větší šetrnost k elektrodám i k přístroji, na kterém se daná elektrolýza provádí.

● Zde je podmínkou, aby vzorek obsahoval pouze danou látku, či alespoň, aby v něm nebyly přítomny v měřitelných množstvích další elektroaktivní složky.

Pozn.: Pro kvantitativní průběh vylučování je nutno zajistit, aby při elektrolýze **nenastával rozklad elektrolytu**, ve velké většině případů vody jako rozpouštědla:

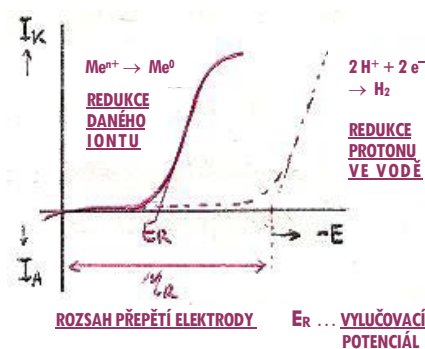


Případ běžnějších redukcí, např. iontů kovů, je znázorněn na **obr.** vpravo, který naznačuje souvislost s polarizačními I-E křivkami, kde hraje klíčovou roli tzv. **přepětí, η_R** , které je vlastností elektrody a materiálu, z něž je zhotovena. Existují v podstatě dvě různé cesty, jak nežádoucímu rozkladu vody v nosném elektrolytu předejít. Konkrétně se jedná o následující, snadno realizovatelné postupy:

(i) **přídavek komplexotvorného činidla** ... osvědčené **maskování**

rušícího iontu do stabilního komplexu podle schématu: **$Me^{n+} + m L \rightarrow [MeL_m]^{(m-n)-}$ (3e)**, který je za daných podmínek **elektroinaktivní** a tak na elektrodě nepodléhá žádné redoxní přeměně.

(ii) **přítomnost dodatečného redoxního systému** ... buď schopného redukce, např. **$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3$** , aby předešel rozkladu vody dle (3c), nebo oxidovatelný, např.: **$\text{N}_2\text{H}_5^+ \rightarrow \text{N}_2$** , předtím než nastane oxidace oxidového kyslíku (3d). Vznikající produkty se nesmí usazovat na elektrodě, což splňují plyny, uvedené u obou uvedených příkladů.



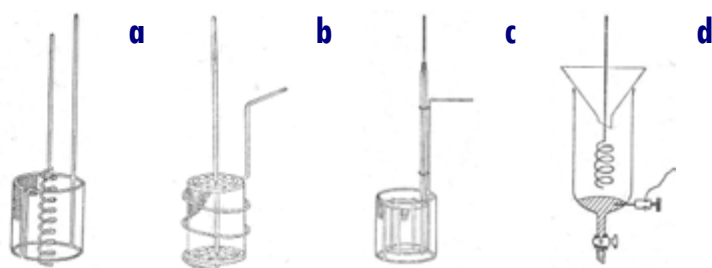
Obr.: Průběh elektrolýzy na I-E křivkách

■ **PŘÍSTROJE, ELEKTRODY** ... Instrumentální výbava využívá **A DALŠÍ PŘÍSLUŠENSTVÍ:** buď univerzální elektrochemické analyzátory, ale na trhu existují i jednoučelové elektrolyzéry (viz obr. vpravo); v obou případech musí umožnit přesné nastavení potenciálů pro vylučování a snadnou manipulaci s elektrodami.

● Zcela specifické jsou však elektrody, pro elektrogravimetrii prakticky vždy jako 2-elektrodový systém, kdy anoda i katoda bývají ze stejného materiálu, často z lesklé platiny či pochromované oceli.



Obr.: Komerční elektrolyzér s nádobkou při elektrolyze



Obr.: Elektrody pro elektrogravimetrii a) Winklerovy, b) Wöblingovy, c) Fischerovy elektrody; d) Perkinova rtuťová elektroda.

Pozn.: Síťkové pletivo u elektrod typu a až c je zakresleno jen v levé části pod drátovou výztuží, aby konstrukce i sestava byly zřetelné.

■ **Elektrody pro elektrogravimetrii** lze rozeznat již na první pohled podle tvaru i velikosti. To platí i pro klasické síťkové elektrody **Winklerovy**, znázorněné na obr. nahoře (schéma a), **Wöblingovy** (b), včetně konstrukční varianty Winklerových elektrod s dvojitou síťkou (schéma c). Důvody pro konstrukci, kdy elektrody jsou poměrně velké a mají členitý povrch, jsou v zásadě dva: (i) velká plocha znamená zároveň i velkou proudovou hustotu, aby elektrolyza byla co nejučinnější a trvala co nejkratší dobu; (ii) na členitém povrchu vylučovaná látka důkladně ulpí a dobře „drží“ i při nezbytné manipulaci s elektrodou během oplachování a následného vážení. Zajímavostí je **Perkinova elektroda** (schéma d), na níž se vybrané ionty kovů redukují a se rtuť vytvářejí amalgámy, $\text{Me}(\text{Hg})_x$, jež se rozpouštějí v nadbytku rtuť. Přírůstek vyloučeného kovu se potom určí z difference – zvážením stejného objemu rtuťi po vypuštění z nádoby před a po elektrolyze; viz vztah (3f) dole.

■ **ELEKTROGRAVIMETRIE V PRAKTICKÉ ANALÝZE** ... Uplatnění má především pro anorganické látky kompaktní povahy, např. různé kovy a/nebo oxidy kovů, stanovení organických sloučenin je možné jen nepřímo a konkrétní metody jsou vzácnosti.

● Na elektrodě vyloučené látky se váží na analytických vahách dvojím možným způsobem:

(i) z difference ... Elektroda zváží ještě před elektrolyzou a poté, po důkladném opláchnutí vodou, s vyloučeným povlakem látky "i", což vyhovuje rozdílu: $m_X(i) = m_{\text{PO}} - m_{\text{PŘED}}$ (3f)

(ii) po chemickém rozpuštění ... Po elektrolyze a opláchnutí se elektroda zváží i s povlakem, který se potom chemicky rozpustí, např. v silné kyselině, a tím se z elektrody zcela odstraní. Novým zvážením se hmotnost vyloučené látky zjistí obdobně: $m'_X(i) = m_{\text{PŘED}} - m_{\text{PO}}$ (3g)

■ **Příklady elektrogravimetrických stanovení** ... Oblíbenými analyty jsou těžké a ušlechtilé kovy. Při správně zvolených podmínkách je možno ze vzorku selektivně (i) vyloučit jeden kov za přítomnosti druhého nebo i dalších kovů – např.: **Ag** (vedle Au), **Cu** (vedle Pb a Cd) a **Zn** (vedle Mn, Fe, Co a Ni). Ve všech těchto případech popisuje stanovení redoxní děj: $\text{Me}^{n+} + n e^- \rightarrow \text{Me}^0$ kde: Me ... libovolný z uvedených kovů (3h). Za příhodné konstelace lze ze vzorku (ii) vyloučit dva/oba kovy, a to postupně a každý na jiné elektrodě. Učebnicovými příklady takových kombinací jsou dvojice (1) **Cu + Pb**, kdy se na katodě nejprve redukuje měď: $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}^0$, a poté se změni podmínky pro anodickou oxidaci olova: $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 e^-$ (3i) a (2) **Fe + Mn**, s analogickým postupem: $\text{Fe}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Fe}^0$ a na anodě: $\text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 e^-$ (3j).

TECHNIKY PRO MĚŘENÍ VE VODIVÝCH ROZTOCÍCH

KONDUKTOMETRIE

■ **DEFINICE** ... Elektroanalytická technika, kde se měří **vodivost elektrolytů** * mezi dvěma **A PRINCIPY:** elektrodami, obvykle totožnými, jejichž konfigurace je běžně nazývána **vodivostní cela** a při měření je vystavena **střídavému proudu** nízké intenzity.

*) (**Elektrická vodivost** ... Fyzikální veličina, popisující **schopnost vést elektrický proud**. V případě elektrolytů, tedy roztoků — a v průmyslu i tavenin — je však podmínkou, aby šlo o tzv. **pravé roztoky**, kde jsou přítomny standardní ionty jako Me^{n+} , A^{m-} , $[\text{MeL}_x]^{p-}$ či $(\text{Org})^{+/-}$ a nikoli **nepravé roztoky** (neboli koloidní soustavy), které obsahují vesměs micely a podobné aglomeráty typu $\text{MeA}^0/\text{Men}^+/\text{A}^{m-}$ resp. $\text{MeA}^0/\text{A}^{m-}/\text{Me}^{n+}$, jež se v elektrickém poli se chovají atypicky.

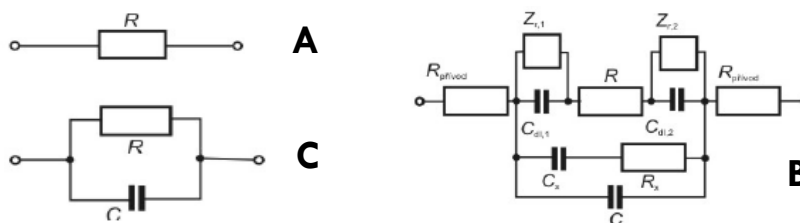
Pozn.: Konduktometrie patří mezi klasická a vůbec nejstarší elektrochemická měření, neboť jedny z prvních experimentů s vodnými roztoky kyselin, zásad a solí pocházejí prokazatelně již z poslední čtvrtiny XVIII. století, kdy se vodivostí různých roztoků zabýval anglický chemik *H. Cavendish* (1731-1810). Také kapitoly *Teorie elektrolytů* a *Vodivost elektrolytů* náležejí k základním disciplínám elektrochemie a fyzikální chemie jako takové, přičemž vůbec první česká učebnice elektrochemie, vydaná ještě v dobách Rakouska-Uherska (viz **obr.** vpravo), obsahovala stejnojmenné kapitoly v rozsahu kolem stovky stran z celkových tří set dvaceti.



Obr.: Učebnice elektrochemie z roku 1905. Reprodukce titulní stránky ►

- **Určování vodivosti roztoku** je ve skutečnosti **měření odporu v elektrolytu** mezi oběma elektrodami, tj. **ve vodivostní cele**, kterou prochází **konstantní elektrický proud, I**, a příslušné ionty se pohybují **ve směru jeho toku** – sledují jeho polaritu. Ta se však musí měnit, jinak by nastala elektrolýza, a to se změnami látkových poměrů na obou elektrodách. Jinými slovy – potřebná chemická neměnnost iontů na elektrodách je zajištěna a jejich vodivost měřitelná pouze a jen tehdy, protéká-li systémem **střídavý proud** (o dostatečné frekvenci).
- Celý proces a podmínky ve vodivostní nádobce vystihuje **náhradní elektrický obvod**, který lze sestavit ve třech různých variantách a podle toho, jak se na danou soustavu nahlíží; viz **obr.** dole, schémata "A až C".

Obr.:
Náhradní elektrické obvody, simulující poměry a podmínky ve vodivostní cele, diskutované v textu

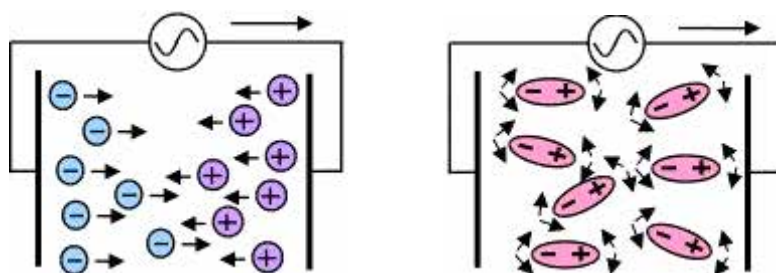


- V případě, že by podmínkám v nádobce odpovídal jednoduchý **náhradní obvod "A"**, výsledný **ideální odpor, R_A** , by se dal snadno vypočítat přímo z definice **Ohmova zákona**, tzn: **$R = U / I$ [$v \Omega$]** (4a).
- **Reálné poměry** v roztoku jsou však mnohem **složitější** a odpor v takovém prostředí potom vystihuje **schéma "B"**. Tomu odpovídá i poměrně složitý vztah (zde neuvedený) pro **skutečný odpor, R_B** , kde figuruje řada proměnných a kdy je respektována výše uvedená **základní podmínka**, že pro měření vodivosti roztoků je použit **střídavý proud** (o dané frekvenci).

Pozn.: Nemožnost měřit odpor resp. vodivost za průchodu stejnosměrného proudu lze interpretovat i pomocí jevů, které nastávají ve vodivostní cele. Konduktometrická cela je více či méně dvojice polarizovatelných elektrod, ponořených do s roztoku vodivými, elektrochemicky aktivními ionty. V případě, kdy potenciál na obou elektrodách je menší než vnější napětí, obě se polarizují a proud roztokem neprochází. Je-li však vnucované napětí dostatečné, na obou elektrodách probíhají příslušné redoxní reakce (přeměny spojené s tokem elektronů) a proud systémem prochází. Za těchto podmínek však nelze na elektrodách určit odpor R_i dle Ohmova vztahu (4a), neboť napětí není konstantní a jeho aktuální hodnotu určuje elektrolýza, tedy průběh obou dílčích elektrodoých reakcí.

• Při určitém zjednodušení, konkrétně pro výrazně zředěné roztoky s „jednoduchými“ ionty (bez schopnosti vzájemných interakcí), lze náhradní elektrický obvod zakreslit jako schéma "C" (viz opět předchozí str., **obr.** uprostřed dole), kde je střídavý charakter proudu vyjádřen zařazením kapacitního prvku, C_i , paralelně k odporu, R . Výsledný odpor, nyní impedance, Z_c určuje znovu tvar Ohmova zákona: $Z = U / I$... pro I_{konst} a zároveň: $X_c = 1/2 \pi \cdot f \cdot C_i$ (**4b,c**), kde " X_c " je tzv. reaktance, čili příspěvek kapacity nádoby, C_i , za dané frekvence, f (v Hz).

■ Vedení elektrického proudu a jeho průchod roztokem souvisí s pohybem náboje, což umožňují dva pochody: (i) migrace / usměrněný pohyb iontů, jakožto částic nesoucí trvalý elektrický náboj (viz **obr.** dole vlevo) a pohybujících se směrem (-) k záporné elektrodě, jde-li o kationty nebo naopak, (+) ke kladné elektrodě, jedná-li se o anionty); (ii) polarizace nenabitých molekul a/nebo (re)orientace dipólů; viz **Pozn.** dole.



Obr.:
Putování nabitých částic
v elektrickém poli. Schéma

vlevo ... kationty a anionty
uprostřed ... molekulové dipóly

Pozn.: Je-li v elektrickém poli mezi elektrodami přítomna elektroneutrální molekula, přesunuje se uvnitř záporný náboj směrem ke kladnému pólu a kladný náboj směrem k zápornému, čímž molekula vytvoří tzv. indukovaný elektrický dipól (viz **obr.** nahoře, uprostřed) orientovaný ve směru elektrického pole. Řada asymetrických molekul má i bez působení vnějšího pole trvalý dipól; v nepřítomnosti elektrického pole jsou takové dipóly orientovány v roztoku náhodně a teprve jeho působením se patřičně nasměrují.

● Uvedený výklad jevů a pochodů za průchodu střídavého proudu shrnují dva důležité závěry:

(i) Pro nízké frekvence střídavého proudu (v řádu desetin až jednotek Hz) je impedance závislá na polarizačních jevech jen málo a mění se hlavně v závislosti na odporu iontů a jejich množství. Vodivost tak určuje ohmický odpor; frekvence se projeví výrazně méně. Toho využívá tradiční konduktometrie, někdy také nazývaná jako nízkofrekvenční (nf-) konduktometrie.

(ii) Pro vysoké frekvence (v řádu jednotek až stovek MHz) závisí impedance na obou složkách zhruba stejně, neboli ohmický odpor a reaktance přispívají srovnatelně. To může být výhodné u některých druhů vzorků a uplatnění tak nachází i vysokofrekvenční (vf-) konduktometrie.

● Výsledky měření u **nf-** a **vf-** modifikací však neovlivňují jen impedance a frekvence střídavého proudu, ale i další experimentální podmínky, např. geometrie a kvalita elektrod vodivostní cely.

■ **Základní pojmy v konduktometrii (za podmínek nízkofrekvenčních měření)**

■ Stejně jako další elektrochemická měření tak i konduktometrie využívá vodiče I. třídy, tzn. kovy a uhlíkaté materiály, jež tvoří dvojice elektrod v konstrukci vodivostní cely. Roztoky s rozpuštěnými ionty, jejichž vodivost se určuje, pak představují vodiče II. třídy.

■ Chování vodičů obou tříd charakterizují mimo jiné elektrická veličina zvaná **odpor, R** [s jednotkou ohm, Ω ($V \cdot A^{-1}$)] a její převrácená hodnota, **vodivost, G** (siemens, **S** popř. Ω^{-1}).

$$\boxed{R = \frac{U}{I}} \quad \dots \text{ odpor (definice dle Ohmova zákona) neboli } \underline{\text{resistance}} \quad \boxed{G = \frac{1}{R}} \quad \dots \text{ vodivost neboli } \underline{\text{konduktance}} \quad (4c,d)$$

• Příbuznými veličinami jsou **měrný odpor, ρ** (někdy také specifický odpor, v $\Omega \cdot m$), resp. **měrná vodivost, κ** (popř. specifická vodivost, v základní jednotce $S \cdot m^{-1}$, ale v literatuře udávaná většinou v $mS \cdot cm^{-1}$, popř. $dS \cdot m^{-1}$):

$$\rho = \frac{R}{K_R} \quad \dots \text{ měrný odpor (resistivita)} \quad \text{kde: } K_R = \frac{l}{A} \quad \kappa = \frac{1}{\rho} \quad \dots \text{ měrná vodivost (konduktivita)} \quad (4e-g)$$

kde: K_R ... odporová konstanta vodivostní cely; l, A ... délka a plocha vodiče, resp. vodivé zóny.

• **Měrná vodivost** již svým způsobem charakterizuje různá média a roztoky, protože její hodnoty se liší v mnoha řádech, jak dokládá i **DODATEK I** a **tab.** Vztah pro měrnou vodivost používaný v laboratorní praxi se získá kombinací vztahů (4d), (4e) a (4g):

$$G = \kappa \cdot \frac{A}{l} \quad \text{neboli: } \kappa = G \cdot \frac{l}{A} \quad \text{a konečně: } \boxed{\kappa = G \cdot K_R} \quad (4h)$$

■ Závislost na koncentraci nosičů náboje v roztoku, tedy klíčový vztah pro analytické aplikace, udává tzv. **molární vodivost, Λ** (v $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$), definovaná převodem na molární koncentraci (v tomto případě v $mol \cdot dm^{-3}$):

$$\lambda = \frac{\kappa}{c_i^{(+/-)}} \cdot 10^3 \quad \dots \text{ molární vodivost iontové částice } c_i^{(+/-)} \quad (\text{obecný vztah pro libovolnou koncentraci}) \quad (4i)$$

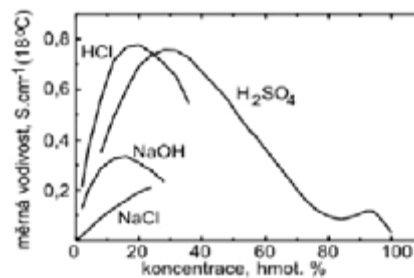
Po vyjádření měrné vodivosti a přepisu veličiny λ pro běžné kationty a anionty pak platí:

$$\kappa = \sum_{i=1}^n z_i \cdot \lambda_i \cdot c_i \quad \text{neboli: } \kappa = (z_k \cdot \lambda_+ + z_a \cdot \lambda_-) \cdot c_i \quad (4j, j')$$

kde: z_k a z_a ... náboj kationtu, resp. aniontu; obojí v případě jediné disociující látky, např. soli.

Pozn.: Problémem využití vztahů (4i) a (4j, j') je fakt, že nevystihují reálné chování koncentrovanějších roztoků. V potenciometrii lze takové chování zohlednit převodem koncentrace na aktivity, v konduktometrii je situace složitější. Jednak je tu rozdílná míra disociace slabých elektrolytů, jednak se projevují různé efekty, souvisejících s interakcemi iontů a nejbližšího okolí. A v neposlední řadě je tu i výrazná závislost na teplotě.

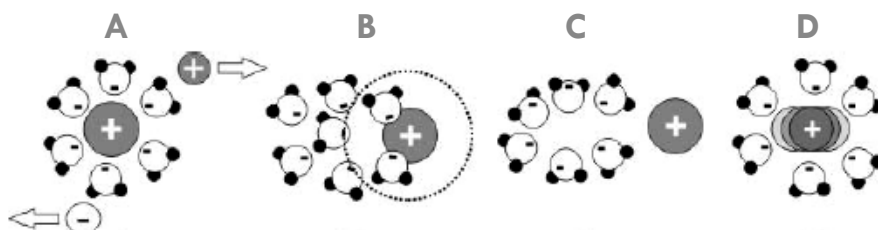
Pozn.: Příslušné závislosti molární vodivosti na koncentraci jsou poměrně složité a jen málokdy lze nalézt nějakou podobnost nebo dokonce společné trendy (viz **obr.** vpravo). Zmíněné efekty, většinou elektrostatické síly, resp. interakce související se změnami solvatace iontů při pohybu v daném prostředí, také mohou ovlivňovat koncentrační poměry a vést k anomálním závislostem vodivosti na koncentraci, což má za následek, že výsledná vodivost se snižuje nebo naopak zvyšuje. Některé z těchto projevů mají poměrně složité teoretické zázemí a bývají nedílnou součástí teorie elektrolytů ve fyzikální chemii; zde budou jen uvedeny a stručně komentovány.



Obr.: Závislost vodivosti roztoků vybraných silných elektrolytů na koncentraci

- **Efekty snižující vodivost** lze charakterizovat následovně: (i) vliv viskozity ... neboli odpor, který klade hmotné prostředí, kdy s rostoucí hustotou a viskozitou roztoku rovněž klesá rychlost migrace nabitých částic; (ii) elektroforetický efekt (viz **obr.** dole, schéma **A**) ... solvatované ionty strhávají s sebou při svém pohybu i asociované molekuly rozpouštědla, čímž se kapalina přesunuje – tzv. elektroosmotický tok, jev známý z elektromigračních separačních technik. Ionty potom neputují v klidném prostředí, ale v proudící tekutině; podle náboje některé putují po proudu, jiné proti proudu; (iii) relaxační efekt (schéma **B**) ... iontová atmosféra kolem centrálního iontu se při pohybu nedaří obnovovat v pravidelném uspořádání, stává se asymetrickou, a jelikož má opačný náboj než centrální ion, brzdí jeho pohyb.

- **Efekty zvyšující vodivost:** (iv) vliv intenzity pole (schéma **C**) ... při větším proudovém zatížení prostoru mezi elektrodami se ionty k pólům pohybují rychleji, než se stačí vytvářet iontová atmosféra; ion se proto pohybuje mimo tuto atmosféru a jinou rychlostí; (v) vliv vysoké frekvence (schéma **D**) ... při vysokých frekvencích ion osciluje uvnitř iontové atmosféry, takže může nastat případ, že iontová atmosféra kolem pohyblivého iontu vlivem oscilace nevznikne či se vytvoří jen zčásti.



Obr.: Efekty, jež ovlivňují vodivost v roztocích. Schematický náčrt (podrobnosti v textu)

- Konečně tu je i značná teplotní závislost vodivosti. Pro určení vodivosti při teplotě "t" (ve °C) existují experimentálně zjištěné empirické rovnice pro přepočítávání, např.: $\Lambda_t = \Lambda_{25} \cdot [1 + 0,017 \cdot (t - 25)]$ (**4k**), které dovolí hodnoty vodivosti při určité teplotě získat přímo z tabelovaných dat.

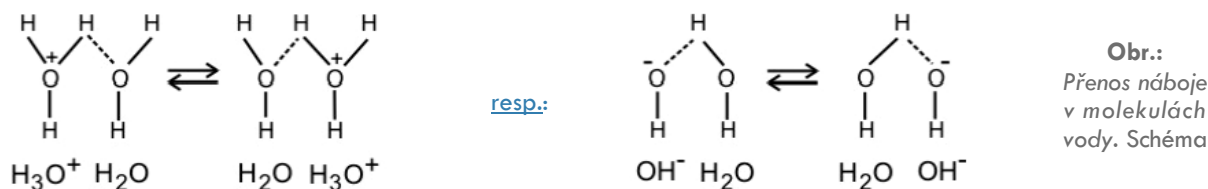
- Má-li být tedy uvažována molární vodivost, jež by charakterizovala schopnost elektrolytu vést elektrický proud bez ohledu na koncentraci, je nutno uvažovat limitní případ při nekonečném zředění, kdy již jsou vzdálenosti mezi rozpuštěnými částicemi takové, že se v roztoku příslušné ionty pohybují nezávisle na iontech ostatních a nehledě na jejich konkrétní náboj. Přitom platí, že i slabé elektrolyty jsou zcela disociovány.

- Uvedené podmínky v sobě zahrnuje Kohlrauschův zákon o nezávislém putování iontů, jako jeden ze základních postulátů chování elektrolytů. Tzv. molární vodivost při nekonečném zředění, někdy také iontová vodivost, s označením Λ^∞ , popř. Λ^0 , je potom definována rovnicí:

$$\Lambda^\infty = \sum_{i=1}^n \lambda_i^\infty \quad \text{kde:} \quad \lambda_i^\infty = n \cdot \lambda_{(+)^\infty} + m \cdot \lambda_{(-)^\infty} \quad (4l,l')$$

kde: **n** a **m** ... mocenství kationtu, resp. aniontu; obojí opět v případě téže disociující látky.

Pozn.: iontové vodivosti jsou známy pro téměř všechny ionty běžných prvků a v případě potřeby je lze vyhledat ve specializovaných elektrochemických tabulkách. Jak ukazuje **DODATEK II** a **tab.** s přehledem vybraných hodnot $\Lambda^{\infty}_{+,-}$, jednotlivé číselné údaje se příliš neliší. Výjimkou jsou však hodnoty pro **protony**, H^+ (popř. *hydroxonium*, H_3O^+) a **hydroxidový aniont**, OH^- , jejichž výrazně větší vodivost je přímým důsledkem schopnosti obou částic přenášet náboj na sousední molekuly vody,



aniž by se při tom celý ion pohyboval jako hmotný objekt (na který je příslušný náboj navázán), což je případ ostatních iontů. U ionů H^+ a OH^- to lze chápat rovněž jako vedlejší efekt vodíkové vazby, která je svým způsobem jedinečný fenomén z pohledu chemické vazby a jejích možností.

■ Závislost molární vodivosti na koncentraci pro roztoky silných elektrolytů, které však nesmí být příliš koncentrované, popisuje Kohlrauschův poloempirický vztah:

$$\Lambda = \Lambda^{\infty} - k \cdot \sqrt{c} \quad \text{kde: } k \dots \text{konstanta} \quad \dots \text{ Molární vodivost pro silné elektrolyty} \quad (4m)$$

Za podobných podmínek pro roztoky slabých elektrolytů udává závislost molární vodivosti na koncentraci hlavně stupeň disociace, α :

$$\Lambda = \Lambda^{\infty} \cdot \alpha \quad \text{kde: } \alpha = \frac{c - c'}{c} \quad \dots \text{ Molární vodivost pro slabé elektrolyty} \quad (4n)$$

kde: "c" ... analytická koncentrace, "c'" ... koncentrace nedisociovaných molekul.

V případě, kdy stupeň disociace nahradí běžně používaná disociační konstanta, K_{HA} , přejde vztah (4l) na známý Ostwaldův zřed'ovací zákon, který lze vyjádřit ve dvou formách:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^{\infty}} + \frac{c \cdot \Lambda}{K_{\text{HA}} \cdot (\Lambda^{\infty})^2} \quad \text{resp.} \quad K_{\text{HA}} = \frac{c \cdot \Lambda^2}{\Lambda^{\infty} \cdot (\Lambda^{\infty} - \Lambda)} \quad (4o,p)$$

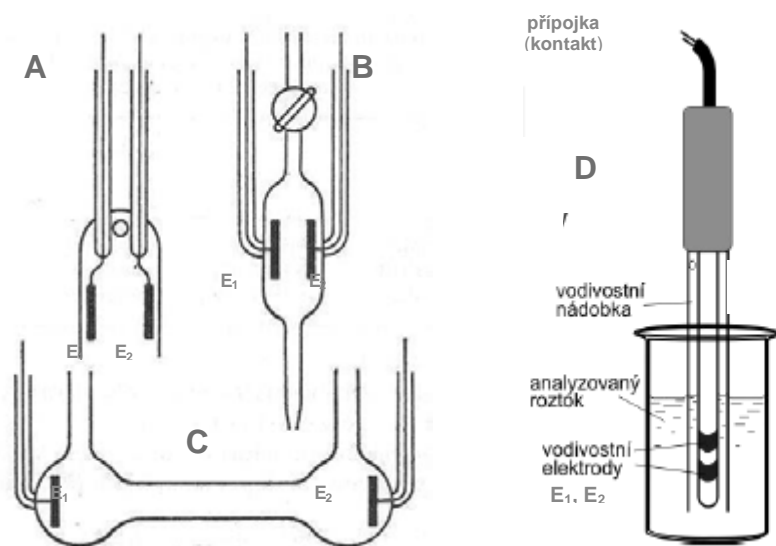
Pozn.: Zatímco výraz (4o) je původní definiční rovnice, druhý tvar (4p) s explicitně vyjádřenou disociační konstantou je v praxi běžnější, neboť se využívá právě pro zjišťování K_{HA} z konduktometrických dat.

● Z hlediska vztahu mezi vodivostí a koncentrací rozpuštěných iontů je příslušná měřicí technika, tj. **konduktometrie** (z angl. "Conductometry", někdy "Conductimetry") nespecifická, což znamená, že poměřuje celkové množství iontů v roztoku, ale jednotlivé druhy nabitých částic rozpoznat nedokáže. Jinými slovy – konduktometrie reprezentuje měření, které lze použít pouze v kvantitativní analýze.

Pozn.: Důvod, proč se v konduktometrii měří vodivost a nikoliv odpor, je zcela prostý: odpor mezi elektrodami ve vodivostní cele s roztokem proměřovaných iontů je nepřímo úměrný jejich koncentraci a z analytického hlediska je tudíž výhodnější měřit vodivost, vůči níž je koncentraci v přímém vztahu.

■ **VODIVOSTNÍ CELY, PŘÍSTROJ** ... Také konduktometrie může být charakterizována jako **A DALŠÍ PŘÍSLUŠENSTVÍ:** technika s nenáročnou a relativně levnou instrumentací. Základem je především kvalitní (i) vodivostní cely, vhodná (ii) měřicí nádobka a samotný přístroj, tj. (iii) konduktometr, s možností přesného nastavení intenzity střídavého proudu se zvolenou frekvencí. Kvůli značné závislosti vodivosti na teplotě se pro přesná měření doporučuje zařadit do sestavy rovněž (iv) termostat.

● **Vodivostní cely a nádobky** ... Jak již bylo zdůrazněno, vodivostní cely v konduktometrii tvoří dvojice elektrod, již výrobcem zabudovaných do skleněného pouzdra, čím je definována vzájemná geometrie a zároveň, jako kompaktní článek, umožněno pohodlné měření. Elektrody E_1 a E_2 jsou zpravidla elektrolyticky pokrývány platinovou černí, čímž se jednak zvětší jejich povrch, jednak sníží možnost (nežádoucí) polarizace. Vodivostní cely mívají rozmanité konstrukce, a to podle účelu, ke kterému mají sloužit (viz **obr.** dole).



Obr.:

Konstrukce vodivostních cel pro měření vodivosti

vlevo ... schéma tří různých typů, které umožňují výměnu roztoku při měření (B), popř. i kontinuální snímání v režimu průtokové analýzy (FIA, C)

uprostřed ... ukázka moderní konfigurace pro jednoduchá měření ve standardní kádince

Legenda: E_1, E_2 ... elektrody

● Pro běžná, jednorázová měření se používají ponorné vodivostní cely (viz schémata **A** a **D**), pro kontinuální monitorování vodivosti pak poslouží konstrukce pro měření v průtoku (např. **C**). Nádobky jsou již uzpůsobeny takovým konstrukcím, popř. bývají i jejich integrální součástí.

Pozn.: Aby se ze změřené vodivosti G dala určit i měrná vodivost, κ , musí být známá konstanta vodivostní cely, K_R (vztah **4h**). Ve většině případů ji však nelze vypočítat přímo z geometrických rozměrů, tj. podle (**4f**), protože povrch obou elektrod není ideálně rovinný a nelze jej přesně zjistit. Proto se hodnota K_R zjišťuje experimentálně, kdy se nádobka naplní standardním roztokem o známé hodnotě κ_i , změří se vodivost G a konstanta vypočítá z rovnice (**4h**). Vodivosti standardních roztoků KCl, používaných pro tato měření, uvádí **DODATEK III** a přehled v příslušné **tab.**

● **Konduktometry** ... Principiálně jde o ohm-metry, které se používají ve slaboproudé elektrotechnice a jež mají upravené stupnice pro měření vodivosti. Samozřejmostí je vysoká přesnost měření odporu resp. vodivosti. Moderní přístroje nabízejí i některé speciální funkce, jako např. automatická korekce změny teploty vodivosti analyzovaného roztoku, nastavení intenzity a frekvence střídavého proudu s možností optimalizace a účinné kontroly.

- Typické konstrukce konduktometrů, používaných v laboratořích, průmyslu i v terénu během uplynulého století, znázorňuje následující fotogalerie na **obr. dole**:



Obr.: Konstrukce přístrojů k měření vodivosti v průběhu času. **Legenda:** **A** ... historický aparát (ze 30-tých let min.st.); **B** ... analogově-digitální konduktometr II. generace; **C** ... plně digitální konduktometr současnosti pro rutinní laboratorní použití, **D,E** ... zmenšené přenosné verze.

Pozn.: Při měřeních vodivosti, kde se používá standardní 2-elektrodové uspořádání, může docházet ke zkreslení výsledků v důsledku procházejícího proudu i chemického působení složek analyzovaného roztoku na obě elektrody, kdy se na povrchu vytvářejí povlaky oxidačních zplodin, přispívající k celkovému odporu v nádobce. Pro výsledný odpor potom platí součet jednotlivých příspěvků: $R_{\text{CELK}} = R_{(\text{el}/\text{rozt})1} + R_{(\text{rozt})} + R_{(\text{el}/\text{rozt})2}$ [vztah (4q)] V těchto případech tak výsledná odezva není dána jen odporem měřeného roztoku, $R_{(\text{rozt})}$, ale i příspěvky odporů, $R_{(\text{el}/\text{rozt})i}$, na rozhraních povrchů znečištěných elektrod s roztokem. Tyto nežádoucí jevy lze často účinně potlačit optimální volbou intenzity proudu i pečlivou kontrolou stavu aktivního povrchu obou elektrod.

- Existují však i jiné přístupy, jak zamezit působení procházejícího proudu a agresivnějších roztoků. Je to např. (i) duální vodivostní cela a 4-elektrodová konfigurace, kdy proud prochází jen jednou dvojicí elektrod a mezi ně je vložena dvojice; na té se již odpor měří za bezproudového stavu. Nedochází tak k výše popsaným jevům a výsledný odpor závisí pouze na odporu měřeného roztoku. Naprosté vyloučení fyzického kontaktu elektrod s roztokem nabízí (ii) indukční měření vodivosti s nádobkou obklopenou zevnějšku dvěma cívkami a pracující na principu transformátoru. Obě možnosti již rozebírá příslušná specializovaná literatura.

■ PŘEHLED APLIKACÍ KONDUKTOMETRIE

■ Využití vodivostních měření v elektroanalýze, ale i v širší praxi, je v podstatě totožné jako u rovnovážné potenciometrie, a lze je rozdělit na tři charakteristické oblasti:

- (i) zjišťování fyzikálně-chemických konstant a studium chování elektrolytů;
- (ii) kontrolní a monitorovací měření v laboratořích a v průmyslových výroбах;
- (iii) stanovení vybraných látek či směsí látek ve vzorcích převážně vodných roztoků.

■ Shodné s potenciometrií je i to, že měření vodivosti lze provést dvojím způsobem, kdy se opět využívá experimentální uspořádání známé jako:

- (1) přímá konduktometrie ... tzn. určování obsahu předem identifikovaných analytů;
- (2) konduktometrické titrace ... tzn. měření změn vodivosti roztoku v průběhu titrování, kdy koncentrace analytu je určována ze spotřeby určitého objemu odměrného roztoku ("titrantu"); tyto postupy se také občas uvádějí jako nepřímá konduktometrie.

■ Uvedené oblasti a kategorie se navzájem prolínají, přičemž zahrnují jak jednorázové experimenty, tak i opakované až rutinní postupy. Jednotlivé možnosti shrnuje následující text, přičemž nejdůležitější aplikace jsou komentovány podrobněji.

● Konduktometrické určování rovnovážných dat ... Jde o teoretičtěji zaměřené výzkumy, jež využívají zavedené postupy, při nichž se z naměřených vodivostních dat určují vybrané rovnovážné konstanty, popisující aktuální chování vodných roztoků. Jsou to např. disociační a asociační konstanty slabých kyselin a zásad, $K(i)$, resp. $K^{-1}(i)$, a u sraženin součiny (produkty) rozpustnosti, K_s .

● Jako příklad lze uvést určení disociační konstanty slabé jednosytné kyseliny, HA, kdy z původní definice podle *Guldberg-Waggeova zákona* lze po sloučení se vztahem pro *Oswaldův zředovací zákon* (4p) psát:

$$K_{HA} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{c_{HA} \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)} \quad \text{a potom:} \quad K_{HA} = \frac{c_{HA} \cdot \Lambda^2}{\Lambda^\infty \cdot (\Lambda^\infty - \Lambda)} \quad (4r,s)$$

Celková analytická koncentrace, c_{HA} , se stanoví titračně, a to buď klasickou alkalimetrií na fenolftalein, nebo potenciometricky se skleněnou pH-měrnou elektrodou. Měrná vodivost roztoku, κ , se pak zjistí s pomocí vodivostní cely o známé konstantě, K_R , pro sérii roztoků o vhodně zvolených koncentracích. Poté se využije vztahu (4i), podle něhož platí $\Lambda = \kappa / c_{HA}$, a extrapolací změřené koncentrační závislosti " κ vs. c_{HA} " směrem k limitní hodnotě $c_0 = 0$ se zjistí iontová vodivost pro nekonečné zředění, Λ^∞ , čímž jsou k dispozici všechna potřebná data pro výpočet K_{HA} podle (4s). (Pozn.: V případě, že měřené roztoky budou koncentrovanější, je pak nutno počítat s aktivitami namísto koncentrací.)

● Kontrolní a monitorovací měření ... Uplatňuje se tu převážně přímá konduktometrie. Rovněž na tomto místě je dobré zdůraznit, že měření vodivosti nedovoluje rozlišovat mezi jednotlivými ionty a tak všechny níže diskutované aplikace mají ryze kvantitativní charakter. To také znamená, že v některých případech se sleduje určitá směs iontů v roztoku, např. se třemi ionty $Me^{n+}(1) + Me^{n+}(2) + Me^{n+}(3)$, a výsledek stanovení se vztahuje na jejich celkové zastoupení, $\Sigma Me^{n+}(i)$, jež může být vyjádřeno i jako úhrnná koncentrace, např. $\Sigma_{CM}(Me)$ nebo $\Sigma\% (hm)$.

- Samotná měření mohou vycházet z toho, že měrná vodivost je v přímé relaci ke koncentraci (vztahy 4h a 4j) a tedy **koncentrace** je explicitně dána jednoduchým výrazem: $c_i = K_R \cdot \kappa$ (4i') Pomocí něj a z naměřené hodnoty měrné vodivosti pak může být hledaná koncentrace vypočítána. Tento jednoduchý postup však nebývá moc přesný a moc se nedoporučuje.
- V praxi se upřednostňují metody kalibrace, kdy vodivosti vzorků dovolují zjistit vhodné (i) standardy (u analýz, kde je složení vzorku přibližně známo), popř. celá (ii) kalibrační řada, kdy je však nezbytné dodržet podmínku, aby všechny roztoky byly náležitě zředěny.
- Kontrolní a monitorovací měření s vodivostními celami nacházejí uplatnění nejen v elektrochemii a elektroanalýze, ale i v řadě dalších odvětví, především v průmyslu a obchodě.
- Typické příklady z praxe uvádí následující přehled:
 - kontrola čistoty destilované a deionizované vody, používané v laboratořích (viz obr. dole), v chemické syntéze, ve farmaceutickém průmyslu, v potravinářství apod.;
 - kontrola kvality pitné vody, kdy se měří vodivost pro celkové zastoupení minerálních látek, Jejichž ionty jsou v pitné vodě nezbytné (tj. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} a Mg^{2+} , resp. HCO_3^- , SO_4^{2-} a Cl^-);
 - kontrola kvality průmyslových vod (chladicí média v různých provozech, odpadní vody aj.);
 - sledování obsahu solí, kyselin a zásad (např. v nejrůznějších technologických médiích);
 - k identifikování minerálních látek v neelektrolytech (např. v cukrovarech a moštárnách);
 - vodivostní detektory pro analytické separační techniky, jako jsou kapilární elektroforéza (CE), isotachoforéza (ITP) a především iontová chromatografie (IC).



Obr.:

Sestavy pro purifikaci vody na bázi výměnných iontoměníčů s kontrolou kvality procesu čištění vody sledováním její vodivosti

vlevo ... standardní sestava s výkonem až 25 litrů čisté deionizované vody za den

uprostřed ... stolní varianta (výkon: asi 1 litr za 10 hod.)

- **Konduktometrické titrace** ... Jejich použitelnost charakterizuje obecný princip, že pokud se v průběhu titrace roztoku mění ionty s vyšší iontovou vodivostí za ionty s nižší iontovou vodivostí, popř. naopak, lze vodivostní indikaci považovat za objektivní způsob zjišťování průběhu titrace, včetně určení konečného bodu ekvivalence.
- Ačkoli je konduktometrická indikace v zásadě možná pro více druhů titrací, nejvhodnější je pro acidobazické (protolytické) titrace, kde se mění zastoupení iontů H^+ (resp. H_3O^+) a OH^- , jejichž vodivost je mnohem vyšší než u dalších iontů; viz **DODATEK II** a údaje v **tab.**

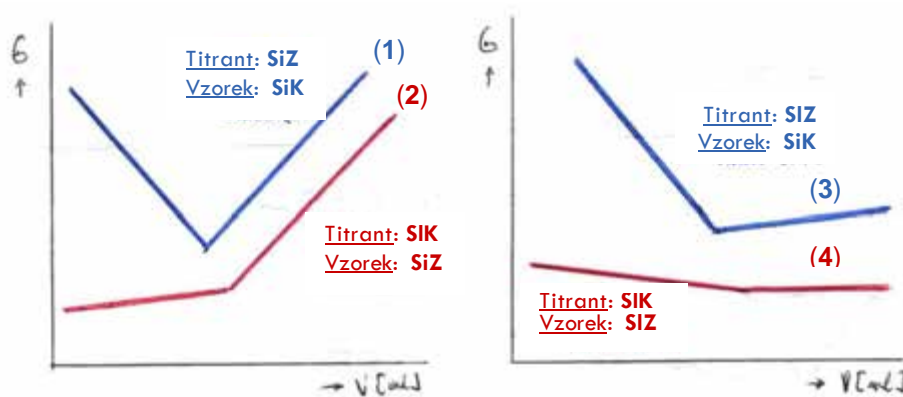
Pozn.: Samotné provedení a výbava pro titrace se nijak neliší od postupů, známých u klasické volumetrie, kdy je analyzovaný roztok v průběhu titrace neustále míchán a titrační činidlo dávkováno podle potřeby, raději koncentrovanější — tj. v malých množstvích —, aby nebylo nutné provádět korekci na měnící se objem.

■ **Acidobazické titrace** ... Reakce kyselin se zásadami, disociovaných na ionty, probíhá dle schématu, kde vodivost titrovaného roztoku bude v každém okamžiku udávat **aktuální koncentrace vysoce vodivých iontů** H^+ a OH^- , popř. také vznikající a **disociované soli**, Me^+ a A^- :



Zároveň je třeba vzít v úvahu, že **celkové množství** H^+ a OH^- závisí na tom, jestli se jedná o **silné** nebo **slabé elektrolyty**.

● Následující **dvojice grafů** na **obr.** dole ilustrují **průběhy závislosti "G vs. V_{titr}"** pro všechny možné kombinace, které u acidobazických titrací mohou nastat. Dá se říci, že výsledný tvar lze pokaždé charakterizovat jako otevřené "V", kde se jen mění vzájemný sklon obou větví.

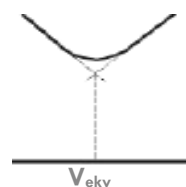


Obr.: Čtyři typy acido-bazických titračních křivek, jež jsou indikovány konduktometricky

Použité zkratky:

Si ... silná
Sl ... slabá
K ... kyselina
Z ... zásada

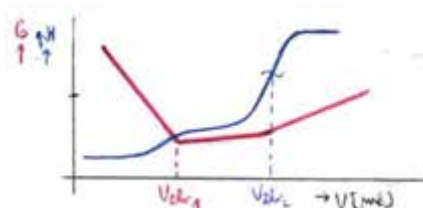
Pozn.: U jednotlivých křivek je znázorněn jejich ideální resp. teoretický průběh, který charakterizuje ostrý zlom obou větví v bodě ekvivalence. Na grafech, sestavených z reálně změřených vodivostí, jsou tyto přechody — *de facto* minimum u křivek (1) až (3) — vždy zaoblené a konec titrace je zapotřebí vyhodnocovat extrapolací (viz **obr.** vpravo). V uvedené čtveřici stojí za zvláštní komentář případy (1) a (4), kdy se titruje silná kyselina silnou zásadou či naopak a slabá kyselina slabou zásadou a *vice versa*. Jsou-li titrant i stanovovaná látka zástupci silných kyselin a silných zásad (situace nahoře vlevo), konduktometrické křivky mají prakticky stejný průběh a téměř nelze rozeznat, jestli jde o alkalimetrii či acidimetrii; nepomůže ani případné poměrování absolutních velikostí vodivostí, protože ty závisí i na počátečních koncentracích obou elektrolytů. U varianty, kdy se titruje slabá kyselina slabou zásadou, je vzrůst vodivosti do bodu ekvivalence způsobován ionty vznikající soli, přičemž po dosažení ekvivalence se vodivost již nemění, protože vlivem malé disociace se přídavky slabé zásady po ekvivalenci na vodivost již nepodílejí.



Obr.: Určení bodu ekvivalence. Detail

● V obou případech se jedná o **zásadní rozdíl** oproti **potenciometrii**, kde u variant (1) jsou alkalimetrické a acidimetrické titrační křivky navzájem obrácené ve směru osy "y" a identifikovatelné na první pohled. Potenciometrické titrace typu (4) pak nejsou proveditelné vůbec, protože výšky titračních skoků bývají příliš malé a body ekvivalence z nich ani nelze vyhodnotit.

■ **Analýza směsí silné a slabé kyseliny** nabízí zajímavou možnost, kdy se volí **paralelní (zdvojená) indikace** a při níž je v titrovaném roztoku ponořena jak vodivostní cela, tak i pH-měrný článek. Jak dokládá **obr.** vpravo, ztitrování silné kyseliny a bod $V_{ekv(1)}$ je mnohem zřetelnější na konduktometrické křivce, než na málo výrazném skoku u potenciometrické indikace.



Obr.: Titrace směsi $HCl + CH_3COOH$

■ **Srážecí titrace** ... Nejsou příliš běžné. Příkladem může být titrace chloridů dusičnanem stříbrným, která do bodu ekvivalence probíhá podle iontové rovnice: $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- + \text{Me}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl} + \text{NO}_3^- + \text{Me}^+$ (4u) kde: Me^+ jsou ionty draselné, sodné nebo lithné. V průběhu titrace, ještě před dosažením ekvivalence ubývají v roztoku ionty Cl^- a jsou nahrazovány anionty NO_3^- ; podle toho, jak se mění zastoupení iontů Cl^- a NO_3^- a liší jejich vodivosti, mění se i průběh první fáze konduktometrické titrační křivky.

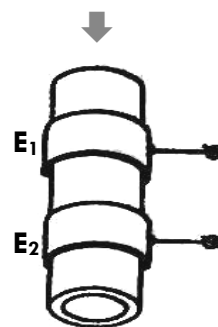
■ **Komplexometrické titrace** ... Jsou také jen příležitostné, kde jako konkrétní příklad může posloužit tradiční titrace s EDTA (*Chelaton III*): $\text{Me}^{2+} + 2 \text{Cl}^- + 2 \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \longrightarrow \text{MeY}^{2-} + 2 \text{Na}^+ + 2 \text{Cl}^- + 2 \text{H}^+$ (4v) V pufovaném prostředí, které váže vznikající vodíkové ionty, se vodivost roztoku až do ekvivalence prakticky nemění. Po dosažení ekvivalence vodivost roste s koncentrací titrantu, tj. s ionty Na^+ a H_2Y^{2-} .

■ **Redoxní titrace** ... Zde již konduktometrická indikace není vhodná, protože při oxidačně-redukčních reakcích se vodivost roztoku příliš nemění a navíc reakce obvykle probíhají v kyselých, resp. zásaditých roztocích, kde jsou změny vodivosti způsobené změnou koncentrace iontů analytu či titrantu téměř nepostřehnutelné.

MĚŘENÍ VODIVOSTI ZA VYSOKÝCH FREKVENCÍ

Vysokofrekvenční konduktometrie

■ **PRINCIPY A VÝBAVA** ... Frekvence střídavého proudu používaného při **vf**-konduktometrii leží v oblasti jednotek až stovek MHz, tzn. v oblasti rádiových vln. Vodivostní elektrody bývají umístěny vně měřeného prostoru a nejsou tak v přímém kontaktu s analyzovaným médiem, což je hlavní přednost této techniky. Nejčastěji jsou používány kapacitní nádoby, skleněné tenkostěnné válcové nádoby, na nichž je zvenku připevněna dvojice kruhových elektrod (viz **obr.** vpravo). Méně často jsou používány induktivní nádoby, kde je válcovitá nádoba vnořena do cívky a tvoří její jádro. Tvar a velikost obou typů nádobek jsou velice důležité, proto bývají dodávány výrobcem jako nedílná součást celé měřicí sestavy.



Obr.: Vodivostní cela ve **vf**-konduktometrii

■ **VYUŽITÍ V PRAXI** ... Na vysokofrekvenční vodivosti se podílí iontová vodivost i polarizační jevy a výsledkem je tak značná nelinearita závislosti na koncentraci, s čímž se musí počítat při praktických aplikacích. Stejně jako běžná konduktometrie nachází **vf**-verze uplatnění pro indikaci u vysokofrekvenčních a oscilometrických titrací. Protože vodivostní elektrody jsou umístěny vně a mimo měřený prostor (analogicky jako u konstrukce na **obr.** nahoře), lze zjišťovat vodivost látek i v uzavřených soustavách, jako např. v potrubních armaturách či zatavených ampulích, což lze s výhodou využít především v průmyslu.

Dielektrimetrie

■ **PRINCIPY A VÝBAVA** ... Vysokofrekvenční měření umožňuje měřit nejen vodivost, ale i (relativní) permitivitu analyzovaného roztoku, ϵ_i , což je veličina definovaná jako podíl kapacity kondenzátoru, C_i , jehož dielektrikem je příslušná látka "i" a kapacity téhož kondenzátoru, C_v , kde dielektriku představuje vakuum, popř. vzduch, neboť jejich permitivity jsou téměř totožné, neboli: $\epsilon_i = C_i / C_v$ (vztah 4w) Konkrétní hodnoty (relativních) permitivit souvisí především s chemickou strukturou molekul.

■ **VYUŽITÍ V PRAXI** ... Zatímco její uplatnění v analytických laboratořích je příležitostné, relativně často se používá ve výrobcích a v průmyslu. Mezi typické aplikace lze uvést (i) stanovení vody, resp. vlhkosti, v nejrůznějších tekutých médiích a kapalinách, jako směsi olejů, různá rozpouštědla, ale i v tuhých materiálech, jako uhlí, rudy, cement, mouka, obilí a pevné tuky. (Společným jmenovatelem těchto měření je fakt, že permitivita vody je výrazně větší než u jiných látek a lze ji tak dobře rozlišit.) Dále jde o (ii) stanovení obsahu složek v některých binárních směsích s rozdílnými hodnotami ϵ_i resp. ϵ_j nebo (iii) kontrola čistoty látek, u nichž se permitivita využívá jako charakteristická fyzikální konstanta.

DODATEK I: Měrné vodivosti vybraných vodných roztoků a médií (všechny údaje pro $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Médium	Specifikace	Měrná vodivost	R, ρ // Poznámky
<u>Přírodní a upravované vody, nápoje:</u>		[$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1} \equiv \text{dS}\cdot\text{m}^{-1}$] *	
Ultračistá voda	speciálně purifikovaná 0,055 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^{a)}	[$\approx 18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$]
Superčistá voda	deionizovaná s ionexy 0,07 až 0,2 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	[$\approx 8,0 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$]
Destilovaná voda	v tradiční aparatuře 0,50 až 1,0 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	[$\approx 0,4 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$]
Dešťová voda	neznečištěný lokalita 0,02 až 0,05	frontální srážky
Povrchová voda	stupeň kvality I 0,05 až 0,1	bystřiny, horské říčky
— " —	stupeň kvality II až III 0,6 až 0,9	nížinné řeky a nádrže
Pitná voda	běžný vodovodní řad 0,4 až 0,8	dle ČSN, resp. EUS
Mořská voda	<i>Středozemní, Jaderské m.</i> 40 až 50	salinita: cca 3,5 % ^{c)}
— " —	<i>Mrtvé moře (volná plocha)</i> 550 (TSS) ^{b)}	salinita: cca 30 % ^{c)}
Pivo // mléko	ležák, 12° // polotučné 1,0 až 1,2	odstředěné vzorky
Džusy, ovocné	čerstvé koncentráty 10 až 12	pomeranč, jablko

Roztoky vybraných chemikálií [vše v $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$; hodnoty konduktivity " κ " udány přibližně (zaokrouhleně)]

1% H_2SO_4 49	10% H_2SO_4 425	96% H_2SO_4 11 ;	$\kappa_{\text{max}} \approx 30\%$ ^{c)}
1% HF 12	10% HF 120	30% HF 390 ;	$\kappa_{\text{max}} \approx 35\%$
1% CH_3COOH ... 0,5	10% CH_3COOH ... 1,5	100% CH_3COOH ... < 1 ;	$\kappa_{\text{max}} \approx 20\%$
1% NaOH 5,5	10% NaOH 360	50% NaOH 150 ;	$\kappa_{\text{max}} \approx 15\%$

Pozn.: *) není-li uvedeno jinak; a) opakovaná deionizace; b) určeno metodou "Total Salt Salinity"; c) hmotnostní procenta.

DODATEK II: Iontové vodivosti vybraných kationtů a aniontů (všechny údaje pro $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Kation	$\Lambda^{\infty+}$ [$\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$]	Anion	$\Lambda^{\infty-}$ [$\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$]	Poznámky
H⁺ (H₃O⁺)	349,8	OH⁻	198,3	a-d) udáno jako
Li⁺	39,7	F⁻	55,4	ekvivalentový
Na⁺	50,1	Cl⁻	76,5	údaj vztažený
K⁺	73,5	Br⁻	78,1	na jeden náboj
Cs⁺	77,2	I⁻	76,8	(jako příslušný
Ag⁺	61,9	NO₂⁻	71,7	podíl / frakce)
Tl⁺	74,7	NO₃⁻	71,5	• Skutečná data
NH₄⁺	73,5	CO₃²⁻	69,3 ^{c)}	lze získat jako:
Mg²⁺	53,0 ^{a)}	HCO₃⁻	44,6	a) $\Lambda^{\infty_{2+}} = 2 \times \Lambda^{\infty+}$
Ca²⁺	59,5 ^{a)}	SO₄²⁻	80,0 ^{c)}	b) $\Lambda^{\infty_{3+}} = 3 \times \Lambda^{\infty+}$
Fe²⁺	54,0 ^{b)}	PO₄³⁻	69,0 ^{d)}	c) $\Lambda^{\infty_{2-}} = 2 \times \Lambda^{\infty-}$
Fe³⁺	68,0 ^{b)}	HPO₄²⁻	33,0 ^{c)}	d) $\Lambda^{\infty_{3-}} = 3 \times \Lambda^{\infty-}$
UO₂²⁺	31,9 ^{a)}	H₂PO₄⁻	33,0	

Legenda: Převzato z: ■ ... Berek a kol.: *Elektroanalytická chemie*, str. 151. Skripta UK Ph, ■ ... Vohlídal a kol.: *Chemické a analytické tabulky*, str. 566-567. Grada, 1999; ostatní viz **Pozn.** v pravém sloupci.

DODATEK III: Měrná vodivost standardních roztoků KCl s různou koncentrací (vybrané údaje)

Koncentrace [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$; cca]	Množství KCl [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	Měrná vodivost (konduktivita), $\kappa(\text{KCl})$ [$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$]		
		při 0 °C	při 18 °C	při 25 °C
0,001	0,074	--	--	0,147
0,01	0,744	0,773	1,221	1,409
0,1	7,437	7,138	11,167	12,856
1,0	74,246	65,176	97,838	111,342

SPECIÁLNÍ ČÁST: VYBRANÁ TÉMATA Z ELEKTROANALÝZY

ELEKTROANALÝZA ZA PRŮTOKU

■ **DEFINICE** ... Již řadu desetiletí samostatná oblast prakticky orientované elektroanalýzy, + **ZÁKLADNÍ POJMY** kde se z různých důvodů volí **průtokové uspořádání**, a tomu odpovídající hydrodynamické podmínky v proudící tekutině.

■ **Tekutina** ... Specifické uskupení hmoty, dovolující jí a jejím složkám více či méně definovaný pohyb v čase a místě. V nejširším pojetí představují tekutiny všechny (i) kapaliny a plyny, přičemž v některých technických oborech, např. v chemickém inženýrství, rovněž (ii) nadkritické tekutiny (tj. zvláštní stav plyných látek za určité konstelace teploty a tlaku), nebo také (iii) jemné disperze a suspenze, neboli homogenní směsi kapaliny v kapalině resp. soubor malých částic v kapalině.

■ V elektroanalýze v průtokovém uspořádání se pojem tekutina vesměs omezuje ne jeden konkrétní systém, a to na kapaliny s plně rozpuštěnými látkami; jinými slovy na pravé roztoky. [Speciální případy měření v nepravých (koloidních) roztocích nebudou dále uvažovány.]

• Hydrodynamické vlastnosti tekutin zkoumá odborná disciplína zvaná hydrodynamika a některé speciální aspekty potom r(h)eologie, jejichž základní zákony se promítají do dalších oblastí teoretické i užitě vědy, jako např. fyzikální chemie, výše zmíněné chemické inženýrství nebo technologie chemických výrob. Příslušný teoretický aparát spolutváří trojice základních vztahů, které si lze na tomto místě připomenout:

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = \frac{\delta v_x}{\delta x} + \frac{\delta v_y}{\delta y} + \frac{\delta v_z}{\delta z} \quad \dots \text{Rovnice continuity (proudění)} \quad (1a)$$

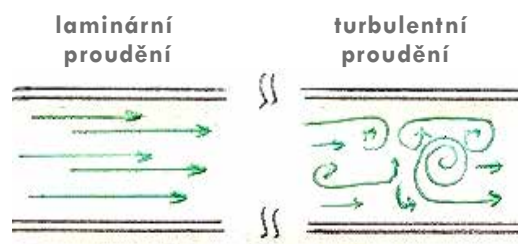
$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} \cdot \rho_i = -\operatorname{grad} p + \eta_i \cdot \Delta \mathbf{v} + \mathbf{F} \quad \dots \text{Navierova-Stokesova rovnice} \quad (1b)$$

$$\operatorname{Re} = \rho_i \cdot \frac{v_0 \cdot \ell}{\eta} = \frac{v_0 \cdot \ell}{\nu} \quad \dots \text{Reynoldsovo číslo (kritérium)} \quad (1c)$$

kde: \rightarrow ... symbol pro vektor(y), \mathbf{v} ... výsledná rychlost, \mathbf{v}_i ... dílčí rychlosti (v souřadnicích x, y, z), ρ_i ... hustota látky i , η_i ... dynamická viskozita, ν_i ... kinematická viskozita, p ... tlak, \mathbf{F} ... síla, ℓ ... modelový rozměr daného tělesa.

• V analytické chemii se výrazně uplatňuje profil zóny vzorku v proudící tekutině (viz dále), jehož důsledky ovlivňují účinnost detekce v separačních technikách, především v HPLC a kapilární elektroforéze, což se samozřejmě týká i elektrochemických detektorů.

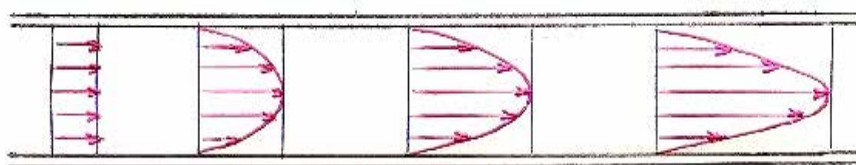
■ Charakter proudění tekutiny v uzavřeném prostoru je v zásadě dvojitý: (i) laminární a (ii) turbulentní, jak znázorňuje i obr. vpravo. Je všeobecně známo, že oba typy toků mohou přecházet jeden v druhý, což ovlivňuje (i) rychlost proudění, (ii-a) hustota, eventuálně (ii-b) viskozita média, a v jisté míře také (iii) struktura vnitřních stěn dutého tělesa, uvnitř kterého tekutina proudí; v úvahu přicházejí rovněž (iv) teplota a tlak, pokud jsou jejich změny výraznější.



Obr.: Dvě základní možnosti toku média v uzavřeném prostoru trubcového tvaru

■ Již zmíněný **profil zóny vzorku**, jako jedna ze základních charakteristik při popisu experimentů v proudící tekutině, lze přesněji definovat pouze pro laminární proudění, vířivý pohyb média se modeluje obtížně a ve většině případů jen velmi přibližně. Jinými slovy – při (elektro)analytických aplikacích je turbulentní proudění většinou nežádoucí.

• Dvojice schémat na **obr.** dole názorně ilustruje, změny tvaru zóny, v níž putuje látka představující vzorek. Oba obrázky kombinují několik projevů, které nastávají během postupu sledované zóny ve směru i času. Typicky parabolický průběh při určité vzdálenosti (od startu), x_i , a v jistém čase, t_i , pak koresponduje s proměnou tvaru zóny až do charakteristické podoby Gaussovy křivky (viz dolní **obr.**, situace zcela vpravo), jejíž tvar potom určuje i výsledný signál na (elektrochemickém) detektoru.



Obr.:
Průběh zóny vzorky při proudění trubici – tvorba koncentračního profilu (s parabolickým průběhem)



Obr.:
Deformace a rozšiřování zóny vzorku v průběhu proudění. Vliv konvekce resp. difúze na snižování absolutní velikosti signálu

■ **PRINCIPY** ... Motivací k zavedení elektroanalytické detekce v proudících kapalinách byly **A KLASIFIKACE** zejména tyto faktory: (a) specifické podmínky hydrodynamického proudění, (b) snížený podíl diskontinuálních operací při elektrochemických měřeních a tím i vyšší míra automatizace daných postupů, účinnější (c) obnova pracovní elektrody zařazením proudu pro její oplachování regeneračními roztoky, (d) eliminace vlivu rušivých složek ve vzorku, což umožní vhodná obměna proudícího elektrolytu, a v neposlední řadě i možnost (e) elektrochemické detekce v separačních technikách.

■ U jednotlivých uspořádání je v podstatě použitelné jakékoli měření, známé z elektroanalýzy. Zvolená sestava elektrod, 2- či 3-elektrodová cela, je u těchto měření obvykle integrální součástí příslušné detekční jednotky — jednoduše nazývané **detektor** — a může pracovat na principech (α)amperometrie, (β) voltametrie, (γ) coulometrie, (δ)konduktometrie nebo (ϵ) potenciometrie.

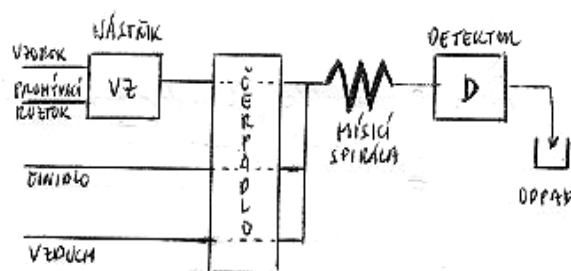
Pozn.: Zavedení a postupné rozšíření elektroanalytických měření v proudících kapalinách lze zasadit do konce 70-tých let min. st., tj. do období, kdy se začíná výrazněji prosazovat průtoková injekční analýza (FIA; viz dále), na jejímž zavedení do praxe má zásadní podíl český elektroanalytik *Jaromír Růžička* (viz ref. [1,2] v seznamu literatury na konci kapitoly). Spolu s tím se rychle rozvíjí elektrochemická detekce v separačních technikách [3]; nejprve ve vysokoúčinné kapalinové chromatografii (HPLC), později i v kapilární elektroforéze (CE). Impulsem pro tyto aktivity byl jednak bouřlivý rozvoj chemicky a biologicky modifikovaných elektrod a detektorů [4,5], jednak postupná miniaturizace separačních systémů a s nimi i vlastních detekčních jednotek [6]. Oba tyto trendy — ale nejen ony — byly také hnacím motorem pokračující obliby elektrochemických měření za průtoku i v následujících dekádách [7-10].

■ Elektroanalytická měření za průtoku představují čtyři hlavní kategorie uspořádání:

- (i) kontinuální průtoková analýza (CFA; z angl. "Continual Flow Analysis"), jako základní a zároveň nejjednodušší varianta užití toku nosného elektrolytu a v něm unášeného vzorku;
- (ii) průtoková injekční analýza (FIA; "Flow Injection Analysis"); asi nejfrekventovanější konfigurace, která je také považována za standardní při srovnávání s ostatními režimy;
- (iii) průtoková sekvenční analýza (SIA; "Sequential I. A."); určitá obdoba předchozího, ale s efektivnějším využitím podmínek, které charakterizují měření v průtokovém režimu;
- (iv) sekvenční a průtoková injekční analýza (SaFIA; "Sequential and Flow Injection Analysis"); výhodná kombinace variant (ii) a (iii), ale instrumentálně a logisticky nejnáročnější.

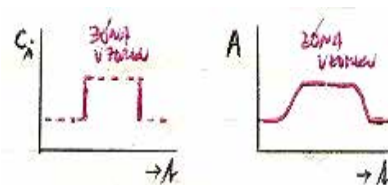
● Kontinuální průtoková analýza (CFA)

• Nejstarší průtokové uspořádání ^{*)}, jehož tradiční sestava je na schématu na **obr. vpravo**. Tento systém lze popsat tak, že jej pohání vzduch; ten je spolu s roztokem (se vzorkem a event. i s činidlem) vháněn do mísící spirály tak, že u série vzorků vzduchová bublina vždy odděluje jeden vzorek od druhého před vstupem do detektoru, neboli jde o diskontinuální tok.



Obr.: CFA v tradiční konfiguraci. Schéma

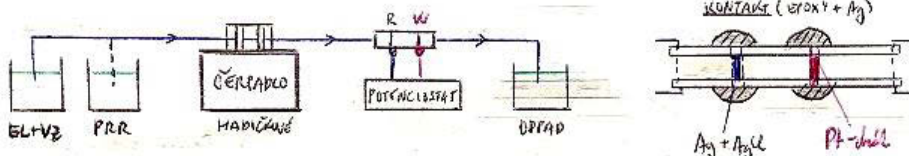
^{*)} Původní verze techniky, známá jako segmentová průtoková analýza (SFA; z angl. „Segmented Flow Analysis“) a navržená v USA již v 50-tých letech min. st. pro analýzu biologických vzorků (viz příslušný odkaz v cit. [10]), využívala fotometrickou či refraktometrickou detekci. Získané odezvy měly typický tvar pulsů resp. segmentů, jak ilustruje **obr. vpravo**, který dal technice i pojmenování. Elektrochemická detekce v proudu roztoku, přerušovaném vzduchovými bublinami, je však problematická, protože hrozí zkratování elektrod.



Obr.: SFA a segmentové odezvy

● Průtoková analýza s nasáváním vzorku (CSFA; z angl. "Continual Sampling Flow Analysis") ...

Je to zjednodušená varianta CFA, kde tok roztoku systémem zajišťuje čerpadlo, a není třeba tlakového vzduchu. Jak ukazuje schéma na **obr. dole**, vzorek je přítomen přímo v nasávaném elektrolytu, který je hadičkovým čerpadlem nasáván ze zásobní nádoby a veden do průtočného detektoru, v tomto případě se dvěma elektrodami, umístěnými za sebou uvnitř dutiny a obě napříč proudící tekutině; **obr. uprostřed**.



Obr.:

CSFA. vlevo: celkové schéma, vpravo: detail průtočného detektoru.

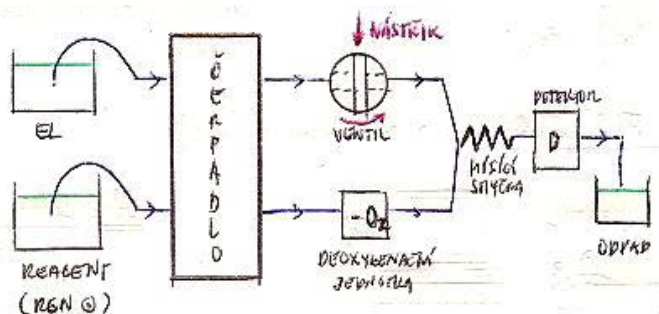
EL+VZ: elektrolyt se vzorkem
PRR: (další) promývací roztok

• U tohoto uspořádání je velmi důležitá spolehlivá funkce čerpadla a jeho konstantní výkon. Toto v praxi zajistí jen pomalejší průtoky, které sice prodlužují analýzu, ale jsou výhodné v tom, že proudění má prakticky laminární charakter a zóna vzorku, procházející detekční celou, je tak velmi dobře definována. Případná regenerace elektrod(y) je proveditelná po výměně roztoku vzorku (a oplachu vodou) za roztok promývací. Konečně důležitá je i těsnost v bezprostředním okolí vpichu obou drátkových elektrod, které jsou v plastové trubičce zasunuty a poté přilepeny speciální vodivou směsí, která zároveň slouží jako elektrický kontakt (k přichycení krokodýlků s vodiči).

● **Průtoková injekční analýza (FIA)**

Rovněž uspořádání pro tento druh průtokové analýzy (viz obr. vpravo) využívá čerpadlo, které ze zásobních lahví nasává analyzované, popř. regenerační roztoky. Oproti CFA jsou zde dva principiální rozdíly: (i) vpravení vzorku zabezpečuje **dávkový smyčka**, popř. **otočný ventil** a (ii) celý systém opět **nevyužívá žádný vzduchový pohon**. Naopak **přítomnost vzduchových bublinek**

v proudících kapalinách je **nežádoucí** a v sestavě toto zabezpečuje speciálně zařazená **odplyňovací (deoxygenační) jednotka**; viz opět obr. Mísící smyčka je však opět zapotřebí, aby došlo k potřebné homogenizaci proudícího elektrolytu a nastříknutého vzorku.



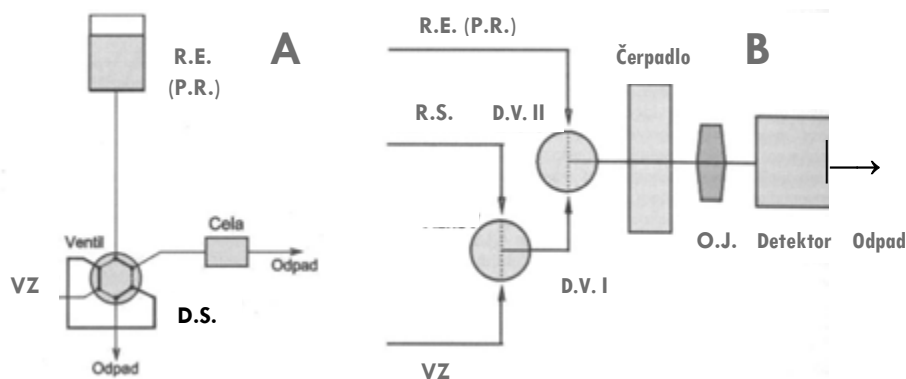
Obr.: Uspořádání pro FIA. Celkové schéma

Pozn.: Literatura zaměřená na průtokovou analýzu (např.[10]) uvádí pro FIA dvě různé modifikace podle typu použitého čerpadla: (A) **FIA s hydrostatickým čerpadlem** (viz příslušné schéma na obr. dole uprostřed) a (B) **FIA s peristaltickým čerpadlem**, tj. s jedním z typů (a) či (b) popsaných v předchozím odstavci (obr. dole vpravo). Konstrukčně mnohem jednodušší je konfigurace "A", kde se pro dávkování vzorku využívá vícecestná dávkovácí smyčka, ale bezpochyby dokonalejší řešení představuje sestava "B", pro kterou se využívají dva solenoidové ventily (na obr. I a II). Oba se dají ovládat elektronicky, včetně potřebného přepínání, např. při použití promývacího roztoku. Pomocí PC a zvoleného programu lze potom dávkovat i roztoky standardů a tak automaticky provést celou kalibraci detektoru.

Obr.:

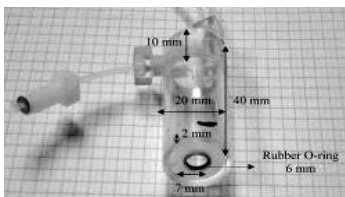
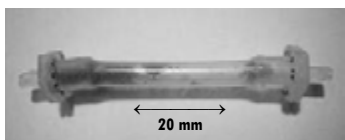
Dvě různé sestavy pro průtokovou injekční analýzu

(podrobnosti v textu a v legendách pod oběma schémata)



Legenda: R.E., roztok elektrolytu; P.R., proplachovací roztok; VZ ... vzorek; D.V.; dávkovácí smyčka

Legenda: R.E., P.R., VZ, viz legenda "A"; R.S., roztok standardu; O.J., odplyňovací jednotka; D.V. I a II, dva dávkovácí ventily (často konstrukčně identické).



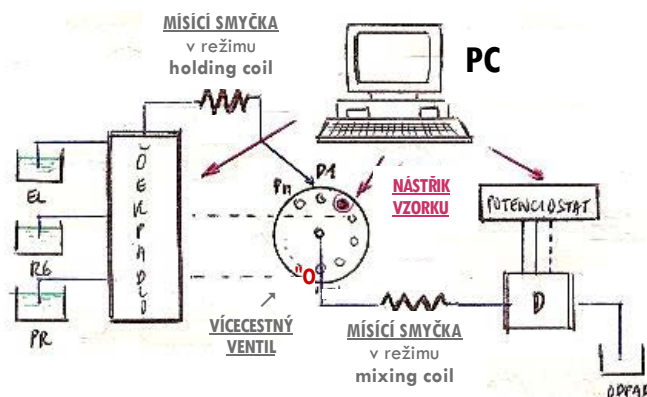
- Základní uspořádání ve FIA má jen omezené možnosti v praktické (elektro)analýze a proto se objevují i četná **přídavná zařízení**, mezi jinými: (i) **speciální chemické reaktory** [viz obr.], (ii) **preextrakční a dialýzní jednotky**, (iii) **komora k rozkladu UV-zářením**, (iv) **adaptace detekční cely ke sledování kinetiky reakcí** a také (v) **specifické imuno-reaktory**.

Je však nutno dodat, že většina z těchto periférií byla navržena pro analýzu biologicky aktivních sloučenin s detekcí na neelektrochemických principech. Proto taková zařízení již nebudou dále uvažována.

◀ Obr.: Dvě možné konstrukce přídavných chemických reaktorů pro FIA nahore ... jednoduchá, dole ... s protichodem (možnost chlazení)

● **Sekvenční injekční analýza (SIA)**

K zavedení této konfigurace vedla snaha odstranit některé nevýhody FIA. Pro sekvenční uspořádání, neboli v dané posloupnosti, jsou tak typické: (i) **úspora pracovních roztoků a reagentů**, méně manuálních zásahů a tím i (ii) **vyšší míra automatizace** a (iii) **časová úspora**. Určitou daní za tato zlepšení jsou **sestavy SIA** obecně **složitější**, v nichž je základem **vícecestný ventil** a **dvojice mísících smyček** (viz obr. vpravo).



Legenda: EL ... nosný elektrolyt; RG ... roztok činidla; PR ... promývací roztok; P₁, P₂ až P_n ... pozice přepínání vícecestného ventilu; D ... detekční cely; PC ... počítač, i-pod.

Obr.: Uspořádání v SIA. Celkové schéma ►

Pozn.: Průběh analýzy v uspořádání SIA lze přiblížit na následujícím sledu kroků: **0** ... výchozí postavení aparatury (pozice ventilu "0"), **1** ... transport / tok nosného elektrolytu (pozice "P₁"), **2** ... nástřik vzorku (pozice "P₂"), **3** ... transport reakčního činidla (pozice "P₃"), **4** ... převedení do prostoru detekční cely (pozice "P₄"), **5** ... regenerace pracovní elektrody a systému jako takového (pozice "P₅"), atd.

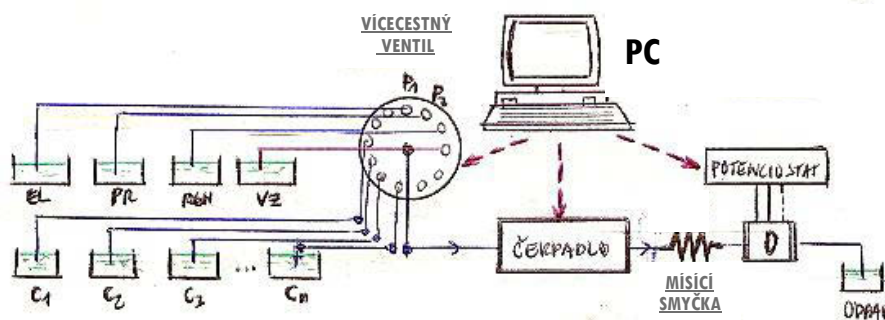
● **Sekvenční a průtoková injekční analýza (SaFIA; někdy také hybridní systém SIA / FIA)**

Od předchozí sestavy SIA se toto uspořádání liší v tom, že **čerpadlo** je umístěno až **za vícecestný ventil** (srovnej obr. vpravo a nahoře) a odpadá tak nutnost používat dvojici mísících smyček, ale postačí jen jedna, která je nezbytná před vstupem proudícího média do detektoru. Dá se říci, že systémy SaFIA připomínají plně automatizované verze průtokových aparatur typu SFA.

Obr.:

Uspořádání pro hybridní SaFIA

Celkové schéma



Legenda: EL, RG, PR, D a PC... viz legenda u předchozího schéma; VZ ... roztok vzorku; C₁, C₂ až C_n ... sada kalibračních standardů.

Pozn.: V sestavě SaFIA na obr. nahoře je nepřehlédnutelná **sada kalibračních roztoků** se standardy C₁, C₂ až C_n (kterou lze samozřejmě doplnit i o slepý pokus, "C₀"), což je další **rozdíl** od předchozích uspořádání pro CFA, SFA, FIA a SIA. Tato sada totiž může sloužit jako **náhrada za automatické (mikro)byrety** (viz obr. vpravo), které se pro dávkování standardních roztoků normálně používají a jež často představují nejnákladnější část elektrochemických automatizovaných systémů.

Obr.: Automatická byreta, typický model. Ilustrační foto ►



■ **INSTRUMENTACE** ... Ačkoli sestavy pro průtokovou analýzu nepředstavují nijak složitá zařízení, kvalita instrumentace je zásadní. Jak již vyplynulo z výše uvedených schémat, hlavní stavební prvky všech průtokových systémů jsou: (i) čerpadlo + sada trubiček patřičné délky a průměru, (ii) dávkovací smyčka / ventil(y) a směšovač(e), (iii) detektor a elektrodová cela, (iv) ovládací jednotka (PC, i-pod, dálkový ovladač) plus (v) další výbava [sada nádobek pro nosný elektrolyt, promývací roztoky a odpad(y), popř. vzorek a kalibrační standardy].

● **Čerpadla s příslušenstvím** ... Jedná se o běžné konstrukce, používané v laboratořích. Převažují peristaltická čerpadla ^{*)}, které nabízejí stabilní režim a při práci vykazují jen minimální pulsování, které je obecně nežádoucí. Spolehlivé jsou i proto, že průtoková rychlost je nastavitelná v širokém rozmezí a zároveň s velkou přesností. V poslední době se doporučují i výkonnější pístová čerpadla, především pro uspořádání SIA a SaFIA.



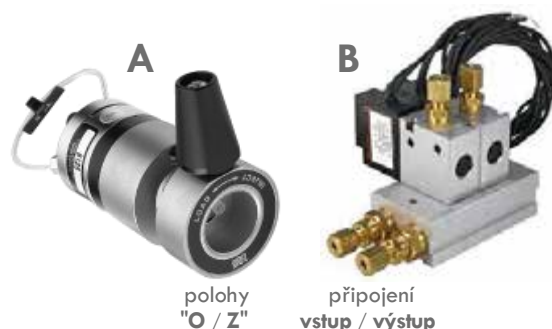
Obr.: Dva různé typy moderních hadičkových čerpadel

● V průtokové analýze jsou s oblibou používána peristaltická hadičková čerpadla (viz obr. vlevo). Jednodušší konstrukce a dovolí zařadit i několik proudů, ale průtoková rychlost je stejná pro všechny, i když je k dispozici velký rozsah průtoků ($0,1 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ až $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Naproti tomu konstrukce b již dovolí přečerpávat zároveň sérii roztoků o několika různých rychlostech průtoku nezávisle na sobě; díky přítomnosti více pracovních komor s rotačním bubnem. Jako hadičky slouží trubičky z odolných plastů, což je většinou Teflon®; průměry bývají v rozmezí 0,3 až 3 mm, nejčastěji však 0,5 nebo 1 mm.

*) Termín "peristaltický" vyjadřuje vlastnost systému se pozvolna, ve stálém rytmu, pohybovat podél stěn dutých objektů za účelem posunování obsahu přítomného v dutině požadovaným směrem.

● **Dávkovací smyčky a ventily** ... Opět více či méně standardní konstrukce, použitelné např. v kolonové chromatografii. Jednotlivé polohy na starších typech se přepínaly manuálně (viz obr., foto A), současné smyčky a solenoidní ventily jsou již plně ovládané elektronicky, prostřednictvím příslušného software v PC (foto B).

Obr.: Dávkovače pro FIA a SIA. Ilustrační foto ►



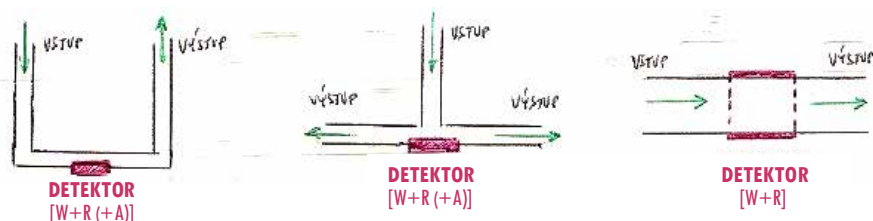
polohy "O / Z"

připojení vstup / výstup

● **Detektory a elektrodové cely** ... Vzhledem zaměření tohoto textu jsou v tomto odstavci uvažovány pouze detekční jednotky na elektrochemických principech. Ale i pro ně platí, že jejich odezvu spoluručují specifické hydrodynamické podmínky při proudění dutým tělesem.

Pozn.: Na prvním místě je třeba vzít v úvahu, že odezva detektoru je závislá na čase, podle obecného vztahu $A_D = \varnothing(t)$, a příslušná zóna nabývá maxima až po určité době, přičemž se dále opožďuje s klesající rychlostí průtoku. Tento jev vyjadřuje kvantitativně veličina, zvaná zpoždění detektoru, $\tau_D = \tau_M + \tau_S$, kde " τ_M " reprezentuje mrtvý čas a " τ_S " čas stabilizace, přičemž platí uznaná volba, $\tau_S = 4 \cdot \tau_M$. Oba uvedené vztahy se určují empiricky a obě veličiny, τ_M a τ_S , zohledňují i při použití metody kalibrační křivky.

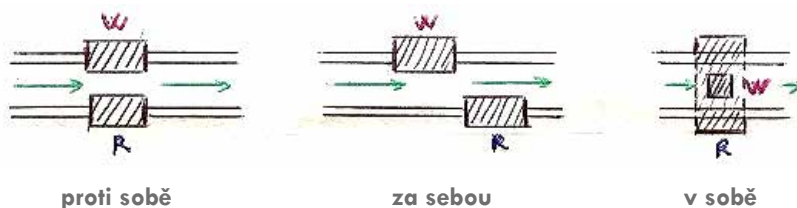
■ Přes značnou diverzitu u konstrukcí elektrochemických cel vystihují jednotlivé typy tři hlavní skupiny, jejichž schematické nákresy jsou uvedeny na následujícím obr. Ve všech případech představují detekční jednotky s příslušnými elektrodami nedílnou součástí celkové konfigurace.



Obr.:
Základní konstrukční typy elektrochemických detekčních jednotek

Legenda:
W ... pracovní, R ... referenční resp. A ... pomocná elektroda

Pozn.: Z těchto základních konstrukcí v současnosti převládá první typ — historicky nejstarší je "Wall Jet", na schématu uprostřed — a tuto skutečnost potvrzuje to, že tubulární průtočné detektory mívají další možné varianty, u nichž se liší umístění jednotlivých elektrod; viz trojice schémat na obr. dole. Rozdíly ve funkci nebývají velké, ale aktuální geometrie odráží výsledný tvar odezvy. To však nebývá na překážku u měření, založených na vzájemném srovnávání odezev na téže detektoru, tj. při stanovení metodou kalibrační křivky, jako nejběžnějšího postupu kvantitativní analýzy v CFA, FIA, SIA a SaFIA.



Obr.:
Tři různá postavení elektrod v detektorech pro měření v průtoku

Legenda:
W, R ... viz předchozí obrázek

■ Elektrochemická detekce ... Využívá principů prakticky všech elektroanalytických měření, což již bylo zmíněno v samém úvodu. Uvedený přehled je však nutné ještě přiblížit a uvést, jaká jsou specifika jednotlivých typů, ale i možnosti použití v praktické elektroanalýze.

● Amperometrická detekce (AD) ...

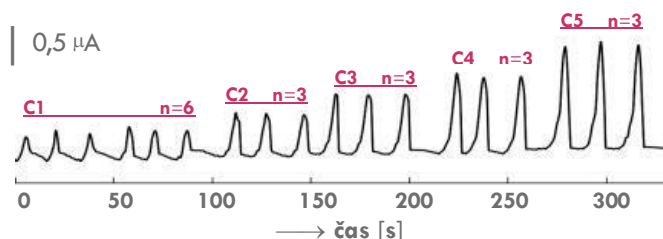
V praxi jde o nejběžnější elektrochemický detektor; důvodem je jak snadná obsluha, tak interpretace signálu, a v neposlední řadě i spolehlivost měření. Detekuje se okamžitý faradický proud, I_{ACT} , s daným zpožděním τ_D , jako odezva na konstantní potenciál; podmínkou je, aby při něm daná elektrodová reakce proběhla kvantitativně a s příznivou kinetikou ($s \rightarrow \infty$). Konstrukce závisí na typu použité pracovní elektrody, ale většinou odpovídá některému z výše popsaných typů.

Tab.: Definiční vztahy pro proudové odezvy amperometrických a voltametrických detektorů ve třech tradičních konfiguracích

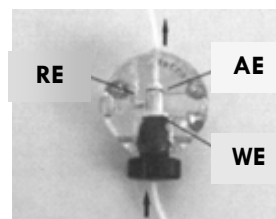
Elektroda	Obr.	Definiční rovnice (s tradičními symboly)
Hg-kapka (HMDE, SMDE)		$I_{ACT} = \text{Konst} \cdot nF \cdot D_x^{\frac{2}{3}} \cdot v^{-\frac{1}{3}} \cdot v_i^{\frac{1}{2}} \cdot (\frac{2}{3}R)^{\frac{1}{2}} \cdot C_i$
Me-disk (Au-, Pt-, GCE)		$I_{ACT} = \text{Konst}' \cdot nF \cdot D_x^{\frac{2}{3}} \cdot v^{-\frac{1}{3}} \cdot v_i^{\frac{1}{2}} \cdot (\frac{1}{2}\pi R)^{\frac{1}{2}} \cdot C_i$
Me-disk (rotovaný)		$I_{ACT} = \text{Konst}'' \cdot nF \cdot D_x^{\frac{2}{3}} \cdot v^{-\frac{1}{3}} \cdot \omega^{\frac{1}{2}} \cdot (2\pi r) \cdot C_i$

kde: Me ... kov resp. grafit, ACT ... aktuální, Di ... difúzní koeficient, vi ... rychlost proudění, ω ... rychlost otáček, ν ... viskozita, R ... průměr, r ... poloměr disku.

● Typický záznam z měření FIA-AD je na obr. vpravo dole. Znárožňuje kalibrační měření při postupných nástřicích, kdy je odezva na každý standardní roztok "Ci" kontrolován i z pohledu stability signálu, a jde-li o nejnižší koncentrace v daném intervalu, počet opakování bývá i větší; viz popisky u grafu s šesti opakováními pro první roztok a se třemi pro ostatní.



● **Voltametrická a coulometrická detekce** ... Další dvě možnosti, kdy se registruje faradický proud, často na detektoru téže konstrukce (viz **obr.** vpravo). Ve voltametrickém módu se na elektrody aplikuje potenciál v rozmezí **E1** až **E2** a vyhodnotí maximální proud, I_{max} , naměřený v tomto intervalu. Jinou možností je postup, kdy se stanovovaná látka při potenciálu **E1** nejprve vyloučí na povrchu pracovní elektrody v podobě tenoučkého filmu, čemuž odpovídá hodnota $I(t_1)$. Poté se skokem změní potenciál a při **E2** je vyloučeny povlak zpětně zoxidován / zredukován, čímž se rozpouští, a to až k hodnotě $I(t_2)$. Celý proces se snímá jako závislost "I(t) vs. t" a lze vyhodnotit i celkový prošlý náboj, $Q_i = \int I(t) dt$, takže detekce je ve své podstatě coulometrická.



Obr.: 3-elektrodová cela pro detekci faradického signálu

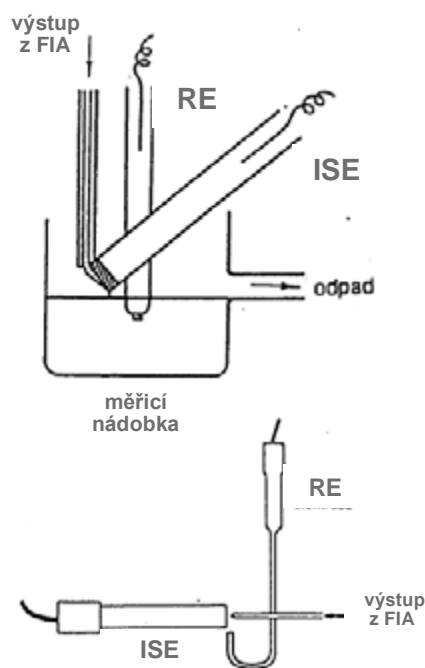
kde: WE, RE a AE ... pracovní, referentní, pomocná elektroda (převzato z literatury, cit. [10])

● **Potenciometrická detekce** ... Podobně jako u systémů, s nimiž se detekuje proud, také indikace (rozdílu) potenciálu vyžaduje určité podmínky. V první řadě je to volba článku, který tvoří indikační iontově-selektivní elektroda (ISE) s těmito vlastnostmi: (i) odolnost membrány v hydrodynamickém režimu, (ii) dostatečná citlivost (s LOD min. 1-10 μM), (iii) dlouhá životnost a (iv) spolehlivá (re)kalibrace.

Pozn.: K těmto požadavkům patří i pokud možno (v) rychlá odezva, ale zde je nutno uvážit, že u některých systémů, především u rovnováh iontových forem biologicky důležitých látek, může ustálení potenciálu trvat i desítky sekund a někdy se zcela rovnovážného stavu na mezifázovém rozhraní nedosáhne vůbec. Toto však nebývá na závadu, protože naměřené hodnoty se zaznamenávají za stejných podmínek a případné chyby při indikaci neustáleného potenciálu se tak navzájem vykompenzují.

● Použitá referentní elektroda (RE) může být některý standardní model, např. chloridostříbrná, 3.5M KCl/Ag/AgCl, kompatibilní s konstrukcí cely a se způsobem, jak je v ní potenciál článku snímán.

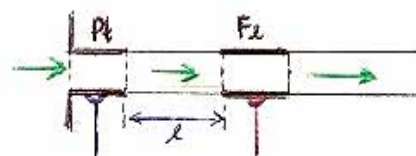
● Potenciometrická detekce se používá nejvíce v režimu FIA, kdy se roztoky vzorků a standardů (obojí o stejném objemu) po nástřiku mísí ve směšovací segmentu s nosným elektrolytem, popř. i dalšími činidly, a poté vedou na detektor. Jeho podobu vystihují v podstatě dvě různé konstrukce, schematicky znázorněné na dvojici **obr.** vpravo. V obou případech jde o laboratorně sestavené cely, ale existují i komerčně dostupné, kompaktní detektory od specializovaných výrobců.



Obr.: Konfigurace potenciometrických článků pro indikaci v průtoku

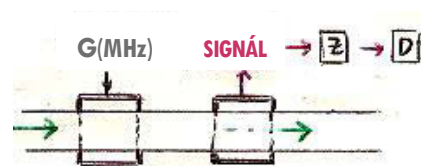
nahoře ... sestava s obtékáním elektrody
dole ... s usměrněním kolmo na elektrodu

● **Konduktometrická detekce** ... Analýzu proudících roztoků, obsahujících čtené ionty, lze provést i pomocí měření vodivosti. Konfigurace takové cely je schematicky znázorněna na **obr.** vpravo; sestává se ze dvou kovových prstenců, kterými roztok protéká a jež jsou umístěny v určité, definované vzdálenosti, l . V současnosti tyto detektory využívá velmi rozšířená iontová chromatografie (viz také text v odst. dole).



Obr.: Konstrukce konduktometrické cely

● Přehled nejběžnějších typů elektrochemických detektorů lze doplnit o příležitostně používané detekční systémy v režimech (ϕ) chronoamperometrie, (γ) chronopotenciometrie a (η) vysokofrekvenční konduktometrie s bezkontaktním snímáním (viz schéma na **obr.** vpravo, kde: "G(MHz)" označuje vysokofrekvenční generátor, "Z" zesilovač a "D" detektor zesíleného signálu).

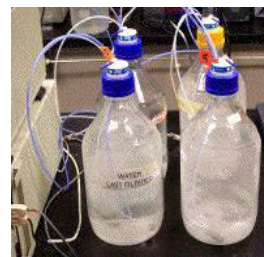


Obr.: Systém na principu vf-konduktometrie

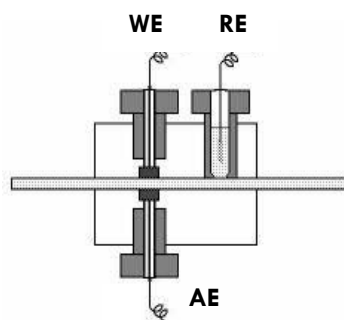
■ **Elektrochemická detekce v kapalinové chromatografii a kapilární elektroforéze** ... Detektory tohoto druhu jsou zvláštní kategorie, která bývá součástí samostatného oboru *Analytická separace látek*. Vzhledem k některým principiálním podobnostem i shodám s detekčními systémy pro CFA, FIA, SIA a SaFIA, základní informace alespoň o detektorech pro HPLC budou podány i zde.

■ **Elektrochemické detektory** ... Používají se pro detekci látek, které jsou elektroaktivní na fázovém rozhraní "elektroda | mobilní fáze", kterou představuje buď — a to s velké většiny — (i) organické rozpouštědlo, popř. (ii) směs rozpouštědel, méně často pak (iii) vodný roztok, obsahující nosný elektrolyt společně se stanovovanými látkami, obojí ve formě rozpuštěných iontů, A^+ a B^- .

• Právě časté používání organických rozpouštědel (např. MeOH, EtOH, ACN a hexan; viz obr. vpravo) je asi nejvýraznější zvláštnost detekce v HPLC a vyžaduje elektrodové materiály rezistentní k takovému prostředí. Naštěstí víceméně všechny elektrody používané ve CFA, FIA, SIA a SaFIA, tj. kompaktní uhlík, platina, zlato či měď (a v minulosti rovněž rtuť jako visící kapka) takové požadavky splňují. Totéž platí i o konstrukci referenčních elektrod, kdy lze použít standardní typy, ale jejich vnitřní roztok musí být stejné povahy jako mobilní fáze, tj. na bázi příslušného rozpouštědla.



Obr.: Organická rozpouštědla jako mobilním fází pro HPLC. Ilustrační foto ►



Obr.: Schéma ECLC-detektoru

Legenda: WE, RE a AE ... pracovní, referenční a pomocná elektroda.

• Na obr. vlevo je schematicky znázorněn detektor typu EC-LC, což je všeobecně rozšířené označení kombinace kapalinové chromatografie s elektrochemickou detekcí. U jednotlivých konstrukcí je zapojení elektrod většinou stejné, liší se však jejich geometrické uspořádání. U konfigurace na obr. mobilní fáze omývá povrch pracovní elektrody a v tomto případě elektrodová reakce probíhá pouze ve velmi tenké vrstvě, kdy příslušná redoxní přeměna na povrchu elektrody probíhá max. z 10 %. Pro průtokové cely v HPLC se stále více prosazuje trend miniaturizace pro práci mikrokolonami, kdy vnitřní objem průtokových cel pro takové systémy může mít i kolem 0,001 ml, tj. v řádu nanolitřů.

• Co se týče měřicího módu, nejpoužívanější je amperometrický, méně častý voltametrický či coulometrický a spíše raritou potenciometrický. V HPLC se prakticky nepoužívá vodivostní detekce, ale tu poměrně často využívá kapilární elektroforéza a již zmíněná iontová chromatografie.

• **Nežádoucí jevy u EC detektorů** ... Zvláště v prostředí agresivnějších organických rozpouštědel se povrch pracovní elektrody poměrně intenzivně zanášá, což vyžaduje pravidelné přečištění. U starších typů detektorů přicházelo v úvahu (i) mechanické očištění, a to po demontáži cely, novější typy se už (ii) čistí elektrochemicky (jmenovitě obrácením polarity elektrod, cyklováním mezi dvěma potenciály s opačným znaménkem nebo vkládáním střídavých pulsů). Výkon pracovní elektrody negativně ovlivňuje možné (spolu)vylučování nečistot v mobilní fázi či nežádoucí sorpce, což jsou jevy, které mohou výrazně měnit výsledný analytický signál.

• **Další charakterizace a specifika elektrochemické detekce v HPLC** ... Elektrochemické detektory dosahují vysoké citlivosti a jsou srovnatelné i s citlivostí fluorimetrických detektorů, jejichž detekční schopnosti jsou pověstné. Detekce EC-LC je kompatibilní jak s normálními, tak i obrácenými (reverzními) fázemi. Jelikož mobilní fáze musí být vodivá, využívají se EC-detektory zejména u separací na obrácených (polárních) fázích. Požadována je vysoká čistota mobilních fází (vadí např. i stopy těžkých kovů a rozpuštěný molekulární kyslík, který lze odstranit buď odvdzdušením, nebo přidáním malého množství siřičitanu či dithionititanu). Z aditiv pro mobilní fáze jsou vhodné fosfáty, octany a citrany, vodivost se může zvýšit přidávkou chloristanu. Samozřejmě má vliv rovněž aktuální pH mobilní fáze, které rozhoduje jak o míře separace analyzovaných látek, tak i kvalitě jejich detekce; volba optimálního pH bývá často kompromisem.

■ **PŘEHLED** ... Zvláštní postavení technik s elektrochemickou detekcí v proudících kapalinách **APLIKACÍ** je do značné míry reflektováno i v jejich využívání, které sice pokrývá obvyklé kategorie elektroanalýzy, ale v každé z nich má svoji specifickou podobu.

(i) **Oblast teoretického výzkumu a modelových měření** ... Zahrnuje vývoj a testování nových elektrodových materiálů v hydrodynamickém režimu, mnohdy v rámci ověřování možností pro detekci v separačních technikách, totéž se pak týká samotných konstrukcí detekčních jednotek;

(ii) **Oblast kvantitativní analýzy** ... Databáze metod a často adaptované osvědčené postupy tradiční elektroanalýzy, ke stanovení nejrůznějších látek anorganického, organického i biologického původu a použitelných příležitostně, za podmínek nepříznivých pro zavedené způsoby měření.

(iii) **Oblast rutinní analýzy** ... Zavedené metody pro pravidelné analýzy většího množství vzorků a kontinuální monitorování vybraných látek v životním prostředí *) nebo v klinických laboratořích. Míra zastoupení takových rutinních měření je obecně vyšší než v běžné elektroanalýze a důvodem jsou hlavně (i) větší míra automatizace a (ii) snazší obsluha, ale i potřebná (iii) flexibilita příslušných postupů.

*) Typickým příkladem jsou kontrolní stanice, kde se používají celé sestavy průtokových analyzátorů, některé také na principu elektrochemické detekce (viz obr. vpravo), ke stanovení důležitých environmentálních polutantů, včetně plyných látek.



Obr.: Pohled na vybavení monitorovací stanice s řadou průtokových analyzátorů (převzato z literatury, cit. [10])

- Jednotlivé látky či skupiny látek, jakožto i typické vzorky analyzované pomocí FIA, SIA a SaFIA, lze představit jako souhrnný přehled, kde jsou uvedeny konkrétní příklady (dle cit. [3,8,10]):
- **Anorganické ionty, komplexy a molekuly** ... **Ionty těžkých kovů** (Zn, Cd, Pb a Cu), **vysoce toxických (polo)kovů** (As a Se, Hg, Tl a In), **kovů skupiny železa** (Fe, Co, Ni, Cr a Mn); **anionty** (Cl^- , Br^- a I^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- a NO_3^-) a **molekuly** (O_2 a NH_3). Vzorky: přírodní a odpadní vody.
- **Organické sloučeniny** (syntetické látky a environmentální polutanty) ... **Formaldehyd**, nitrované a amino- **polyaromatické uhlovodíky** (NPAH a APAH), **pesticidy** (polyhalogenované aromáty, karbamáty, organofosfáty) a **barviva**. Vzorky: přírodní vody, technologické lázně, půdní výluhy.
- **Biologicky důležité sloučeniny a farmaceutické preparáty** ... **Alkoholy** (MeOH, EtOH a PrOH), **thiolové aminokyseliny** (cystein, homocystein, glutathion), **kyselina askorbová** (AA), **sacharidy** (glukóza), **enzymy** (ALP), **léčiva** (antibiotikum *Tetracyklin*). Vzorky: biologické tekutiny a tkáně.

■ LITERATURA:

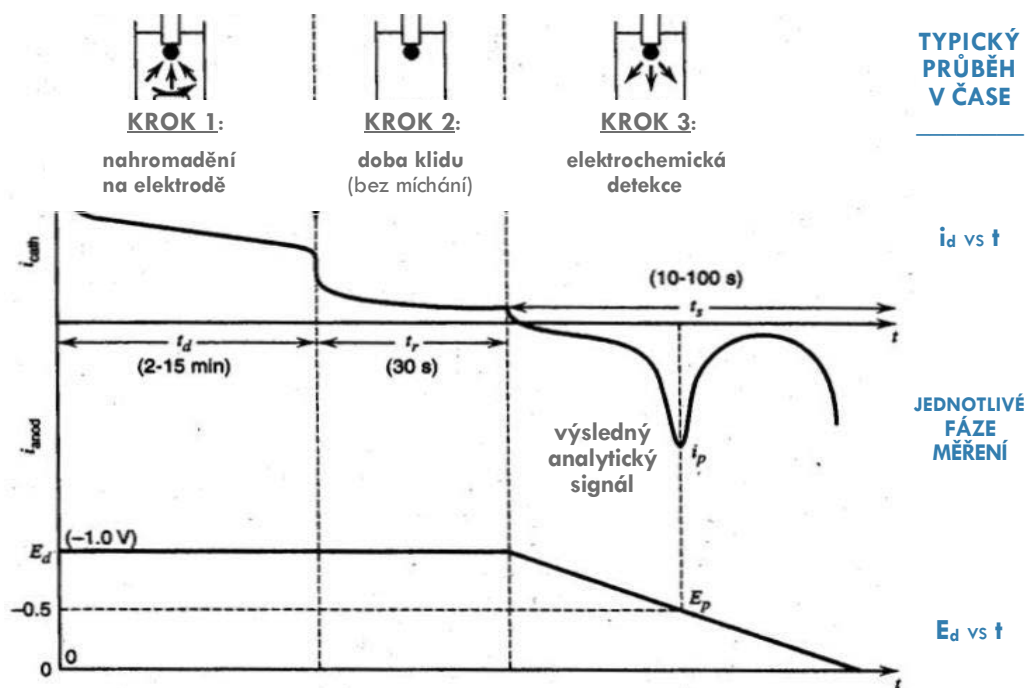
1. Růžička, J.; Hansen, E.H.: **Flow Injection Analysis. Part I: A New Concept of Fast Continuous Flow Analysis.** *Anal. Chim. Acta* **78** (1975) 145–157.
2. Růžička, J.; Hansen, E.H.: **Flow Injection Analysis. Principles, Applications, and Trends (A Review).** *Anal. Chim. Acta* **114** (1980) 19–44.
3. Štulík, K.; Pacáková, V.: **Elektroanalytická měření v proudících kapalinách.** SNTL Praha, 1989.
4. Wang, J.: **Modified electrodes for electrochemical detection in flowing streams.** *Anal. Chim. Acta* **234** (1990) 41–48.
5. Luque de Castro, M.D.; Izquierdo, A.: **Flow Injection Stripping Analysis (A Review).** *Electroanalysis* **3** (1991) 457–467.
6. Wang, J.: **Electrochemical Detection for Microscale Analytical Systems: A Review.** *Talanta* **56** (2002) 223–231.
7. Perez-Olmos, R.; Soto, J.C.; Zarate, N.; Araujo, A.N.; Montenegro, M.C.B.S.M.: **Sequential Injection Analysis Using Electrochemical Detection: A Review.** *Anal. Chim. Acta* **554** (2005) 1–16.
8. Trojanowicz, M.: **Recent Developments in Electrochemical Flow Detections, Part I. Flow Analysis and Capillary Electrophoresis; A Review.** *Anal. Chim. Acta* **653** (2009) 36–58.
9. Trojanowicz, M.: **Recent Developments in Electrochemical Flow Detections, Part II. Liquid Chromatography; A Review.** *Anal. Chim. Acta* **688** (2010) 8–35.
10. Beinrohr, E.: **Přetokové elektroanalytické metody v praxi.** 2 Theta, Český Těšín, 2013.

ELEKTROCHEMICKÁ STRIPPING ANALÝZA

■ **DEFINICE** ... Speciální oblast elektroanalýzy, využívající kombinované postupy, v nichž podstatnou roli hrají elektrochemická měření se širokým uplatněním v anorganické, organické i biologické analýze, a to pro všechny typy vzorků; viz také literatura, cit. [1-5].

■ **Elektrochemická stripping analýza (ESA)** zahrnuje skupinu elektroanalytických technik, kterým je společné, že se skládají ze tří návazných kroků, přičemž ten úvodní má povahu cíleného nakoncentrování látky z roztoku; viz schéma na **obr. dole**.

Pozn.: V českém odborném názvosloví je doporučený termín "elektrochemická rozpouštěcí analýza (ERA)". Protože je poplatný době vzniku, kdy existovala prakticky jediná varianta ESA a dnes již zdaleka nevystihuje mnohé další děje doprovázející poslední krok (fázi), je v tomto textu upřednostněn původní anglický výraz "stripping", což lze v daném kontextu přeložit doslovně jako "svlékání". Tento termín je v současnosti používán prakticky ve všech jazycích. (Starší literatura ze zemí Střední Evropy a bývalého SSSR užívala alternativní název "inverzní elektrochemická analýza", který akcentoval rozdíl při směřování potenciálu u závěrečné fáze analýzy a svým způsobem byl rovněž výstižný; nicméně vyjma uvedeného regionu se nikde jinde neujal.)



Obr.: Schematický průběh tří základních fází elektrochemické stripping analýzy (ESA)
Legenda: i_p ... registrovaný proud, E_d ... potenciál (napěťové rampy), t_i ... čas příslušné fáze analýzy; i_p a E_p ... kvantitativní a kvalitativní ukazatele píku (intenzita a poloha)

(1) **Prekoncentrační krok (nahromadění, akumulace)** ... slouží k nakoncentrování stanovované látky, jako např. kation, anion, sraženina, komplex, iontový asociát či neutrální molekula (v principu i více částic najednou), z analyzovaného roztoku na povrch resp. do nitra pracovní elektrody (WE; z angl. "Working Electrode") za přesně definovaných podmínek, především po určitou dobu (v řádu desítek sekund až minut), za daného potenciálu aplikovaného na elektrody a obvykle při intenzivním míchání (podrobnosti dále v textu).

(2) **Doba klidu** (ustavení rovnováhy) ... navazuje (bez přerušení) na prekoncentrační krok a při totožném potenciálu probíhá již v nemíchaném roztoku v řádu sekund až desítek sekund, přičemž její zařazení je nutné pro ustálení fyzikálních poměrů v analyzovaném systému s WE.

(3) **Rozpouštěcí krok** (fáze "stripping") ... operační potenciál je programově změněn a následuje (většinou opět za klidu) elektrochemická detekce látky nahromaděné na pracovní elektrodě. V této fázi identifikace a stanovení analyzované látky lze sledovat změny proudu v závislosti na aplikovaném potenciálu, popř. také změny potenciálu v čase; zde za předpokladu, že elektrický okruh je rozpojen a systémem neprochází proud. (Obě tyto možnosti detekce analyzovaných látek, jsou i klíčem ke třídění technik a metod ESA, jak dokládají následující odstavce.)

■ **Klasifikace a základní principy technik ESA** ... V podstatě existují dvě základní varianty, z nichž každá má své vlastní modifikace:

(i) **Stripping voltametrie (SV)** je v praxi nejvíce používanou variantou ESA, založenou na vnučování vnějšího, časově řízeného potenciálu, jenž vyvolá u nakoncentrované látky požadovanou (elektro)chemickou přeměnu, vedoucí k průtoku proudu. Celý proces se pak zaznamenává jako závislost proudu na vkládaném potenciálu, I_p vs E_R (význam obou použitých indexů je uveden v legendě předchozího obr.)

(ii) **Stripping potenciometrie (SP)** se odlišuje tím, že se měřený proces iniciuje automatickým odpojením systému z elektrického okruhu, kdy měrný článek s pracovní elektrodou při nahromadění vyvedený z rovnováhy začne měnit svůj potenciál, aby se do rovnováhy opět dostal. Vše se registruje jako změna potenciálu v čase, " E_{el} vs. t ", nebo v počítačem upravené podobě, " dt/dE_{el} vs. E ".

Pozn.: Dle způsobu provedení prekoncentrace lze rozlišit několik variant stripping analýzy, jejichž základem jsou různé fyzikálně-chemické principy; důležitá je i volba pracovní elektrody. Historicky první a dosud velmi frekventovaná varianta je (i) anodická stripping voltametrie (ASV); z angl. "Anodic Stripping Voltammetry"), která využívá (i) elektrolytické nahromadění za předem zvoleného a většinou konstantního potenciálu (tj. elektrolýzu), kdy pro redukci iontu kovu, Me^{n+} , jakožto typické stanovované látky. Pro tři různé, v současnosti nejpoužívanější pracovní elektrody lze potom psát,



kde uvedené zkratky reprezentují jednotlivé elektrody, o nichž bude ještě pojednáno v dalším textu. V jednotlivých případech se na dané elektrodě vytváří: (a) pevný povlak vyredukovaného kovu na povrchu, (b) rtuťový amalgám v povrchové vrstvě (popř. také v celém objemu u elektrod velmi malých rozměrů), a (c) kompaktní slitina v povrchové vrstvě. Následná voltametrická detekce s programovou změnou potenciálu směrem ke kladnějším hodnotám vyvolá opačné děje – reoxidace neboli zpětné oxidace:



Celý proces se sleduje jako závislost " i_p vs. E_d " a v momentu reoxidace se objeví příslušný analytický signál, v tomto případě voltametrický pík; viz také předchozí obr.

- Méně běžná, ale příležitostně využitelná je (ii) **katodická stripping voltametrie (CSV; z angl. "Cathodic Stripping Voltammetry")**, u níž je podstatou akumulace stanovované látky potenciostatická oxidace buď volného iontu, nebo i neutrální molekuly, tj.:



přičemž u všech tří typů uvedených elektrod dochází víceméně k totožnému nahromadění oxidované formy v podobě tenkého povlaku na povrchu elektrody.

- Naproti tomu velmi rozšířená a z pohledu dosavadních aplikací asi nejoblíbenější je (iii) **adsorptivní stripping voltametrie (AdSV; z angl. "Adsorptive Stripping Voltammetry" ^{*)}Pozn.)**, u níž se využívá tvorby komplexu nebo sraženiny v analyzovaném roztoku obsahující příslušné činidlo, které se spontánně adsorbují na povrch pracovní elektrody. Příslušné děje lze vyjádřit následujícím dvoufázovým dějem:



kde platí, že " $m = n$ " a index " Ro " znamená "v roztoku" a " EI " potom "na elektrodě". Následující přeměna na adsorbované látky a její elektrochemická detekce může probíhat trojím možným způsobem:



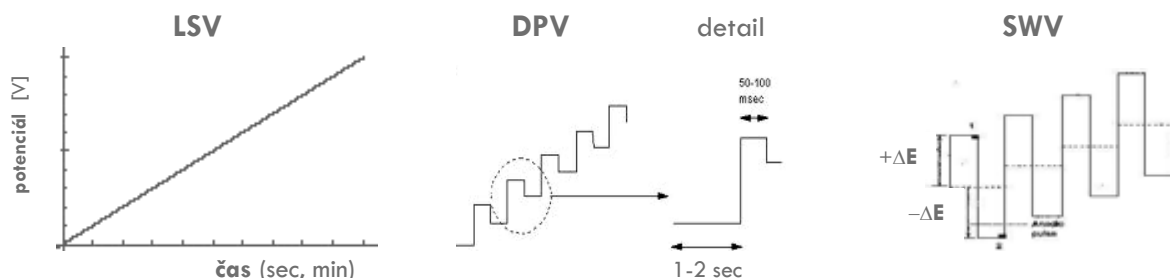
V případě (a) probíhá redukce centrálního atomu / kovu v komplexu přímo na elektrodě a následný rozpad komplexní částice na původní ion a ligand. Možnost (b) zahrnuje příklad redukce centrálního atomu z vyššího na nižší mocenství, což také vede k rozpadu molekuly a přechodu obou dílčích složek do okolního roztoku. Rovnice (c) pak popisuje situaci, kdy celá molekula při jistém potenciálu z povrchu desorbuje a je tímto uvolněna do roztoku. Zároveň znázorňuje dvě různé varianty, protože může jít o komplexy typu $[\text{MeL}_m]$ (d), ale i některé organické molekuly $[\text{Org}]$ (e). U zmíněných komplexů se nabízí i možnost pro nepřímé stanovení některých velmi obtížně redukovatelných atomů kovů, jako K^{I} , Be^{II} , Mg^{II} nebo Al^{III} , kdy se sleduje a vyhodnocuje redukce organického ligandu a ze známé stechiometrie potom určí i obsah takovýchto kovů.

^{*)} Pozn.: O vznik techniky AdSV a její rozšíření se výrazně zasloužil český elektroanalytik Robert Kalvoda [3].

- Příležitostně se používají i některé **další principy nahromadění**, které na tomto místě mohou být alespoň vyjmenovány a stručně glosovány: (iv) **extrakce**, (v) **tvorba iontových párů a asociátů**, (vi) **iontová výměna**, (vii) **interkalace**, neboli **vmezeření iontu** do dutiny rozměrnější molekuly nebo (viii) **bioafinita** s interakcemi typu "látka–protilátka". Lze snad ještě dodat, že mechanismy (iii), (iv) a (v) probíhají někdy společně a že voltametrická detekce je u všech zmíněných pochodů proveditelná prostřednictvím redukce či reoxidace. Konečně v úvahu přicházejí i (ix) **elektrokatalytické jevy** ve spojení s elektrolytickou transformací během depozice, ale ty bývají běžnější až u detekčního kroku. Z principiálního hlediska se většina uvedených mechanismů uplatňuje také při prekoncentracích, prováděných v režimu stripping potenciometrie s chemickou oxidací nebo s konstantním proudem. Odlišný je samozřejmě detekční krok.

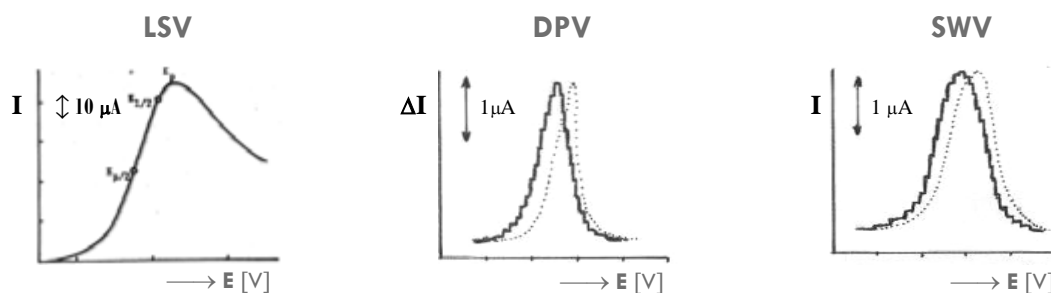
■ Mezi dostupnými variantami voltametrických měření, kde je základní verzí (i) **lineární voltametrie (LSV, z angl. "Linear Scan resp. Sweep Voltammetry")**, mají pro analytické účely význam především dvě pulzní techniky, (ii) **diferenčně pulzní voltametrie (DPV, z angl. "Differential Pulse Voltammetry")** a (iii) **square-wave voltametrie (SWV; "Square-Wave Voltammetry")**, jež v souhrnu představují možná tři čtvrtiny veškerých aplikací v rámci kombinace s ESA.

- V obou případech se napětí vnučené na elektrody lineárně mění v čase — buď klesá, nebo roste — a na tento průběh jsou vkládány pravidelné pulzy; viz obr. dole. U DPV je tato modulace potenciálu, neboli potenciálová rampa, vzorkována v průběhu měření řídicí jednotkou analyzátoru vždy ve dvojici hodnot na začátku a konci pulzu, a pote je příslušný rozdíl, $\Delta E = E_z - E_k$, vynášen vůči měřenému proudu; viz obr. dole.



Obr.: Grafické znázornění průběhu potenciálové rampy a superponovaných pulzů. Použité zkratky v záhlaví a jednotlivých grafech jsou vysvětleny v textu.

- Výsledkem jsou vesměs typické odezvy; u lineární voltametrie je to široký asymetrický pík, jehož náběhová pata je vždy níže než doběhová (viz obr. dole, vlevo), u SW- a DP-voltametrie pak diferenční (derivační) signál, symetrický pík, jejichž výskyt je obrazem elektrochemického chování dané látky, plocha resp. výška udává její množství, zatímco poloha na potenciálové ose přímo souvisí s kvalitativními vlastnostmi; viz obr. dole, uprostřed. (V případech zde neuvedené a jen málo používané AC-voltametrie je původní odezva také pík, ale jeho podstata je jiná – nejde o derivační signál.)



Obr.: Grafické znázornění průběhu výsledných I-E resp. ΔI -E křivek u tří různých voltametrických technik, které se nejčastěji používají pro detekci v ESA (v případě LSV i s charakteristikami píku)

- Volba jedné z těchto pulsních technik pro ESA pak dává danému spojení definitivní název, ve kterém je zřetelný jak způsob nahromadění, tak i voltametrické měření. V běžně používaném označování zkratkami, kde "A" a "C" značí "anodický" resp. "katodický" směr polarizace (tzv. scan) při stripping kroku a "Ad" pak adsorptivní povahu prekoncentrace, pak jde o následující kombinace: (i) SWASV, SWCSV a SWAdSV a (ii) DPASV, DPCSV a DPAdSV.

- Vzájemný vztah DPV a SWV charakterizují dva zásadní rozdíly: (1) ve srovnání s modulací u DPV se jinak na první pohled podobná SW-rampa odlišuje v tom, že každý po sobě jdoucí segment má opačnou polaritu, neboť podstatou je vnučené střídavé napětí (podobně jako u AC-voltametrie) a podobný charakter má i vzorkovaný proud (registruje se dvojice proudových signálů, z nichž každý má opačné znaménko). Při vlastních měřeních se to promítá do podoby (2) odezvy ireverzibilních (zpomalených) dějů, které jsou v režimu SWV obecně hůře zachytitelné a v krajních případech se příslušné signály vůbec neobjeví. Toto sice může být výhodné např. z pohledu potlačení nežádoucí odezvy dvoustepňové redukce kyslíku, která je u DPV příčinou řady problémů, ale nelze stanovovat s potřebnou citlivostí některé organické látky s ireverzibilním chováním. Jinak je výkonnost obou technik prakticky shodná a ve spojení s účinnou prekoncentrací umožňují detekovat látky až na úrovni $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ resp. $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$, což odpovídá koncentracím kolem $1 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. To obě techniky staví mezi nejcitlivější instrumentální měření vůbec.

■ **Techniky stripping potenciometrie** lze v zásadě také rozdělit na dvě základní varianty, tzn.: (i) **potenciometrická stripping analýza (PSA)**; z angl. "Potentiometric Stripping Analysis"), kdy časovou změnu potenciálu pracovní elektrody ovlivňuje přítomný chemický oxidant, jehož reakce s analyzovanými látkami jsou na výsledné křivce zřetelné a charakteristické; (ii) **stripping analýza s konstantním proudem (CCSA)**; z angl. "Constant Current Stripping Analysis"), kde roli chemického činidla přebírá (přístrojem aplikovaný) elektrický proud o intenzitě v řádu μA , jenž — dle zvolené polarity — oxiduje či redukuje přítomné látky. U obou variant jde o závislost "dt/dE vs. E".

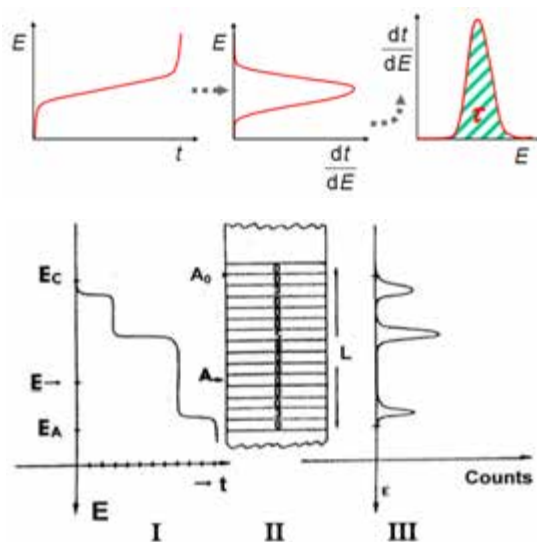
● V PSA se jako chemický oxidant se nejvíce využívají rtuťnaté ionty, Hg^{2+} (popř. částice Hg^0 pro nedisociované sloučeniny jako HgCl_2) jež nabízejí vynikající selektivitu a potřebnou stálost v roztoku; aplikují se v malém množství přímo do analyzovaného roztoku (ale vždy v přebytku alespoň 10:1 vůči stanovovaným iontům). Rtuťnaté sloučeniny lze dobře nahradit ekologicky šetrnějšími bismutité ionty Bi^{3+} popř. Bi^{III} , příležitostně se také osvědčily i některé další: Ce^{4+} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- nebo AuCl_4^- . V roli chemického oxidantu se testoval i molekulární (di)kyslík, O_2 , který bývá rozpuštěn v analyzovaných vodných roztocích, ale problémem se ukázal jeho proměnný obsah, ale i to, že jeho přirozená koncentrace (mezi 5×10^{-4} až $0,005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) je přeci jen příliš vysoká a příslušná měřená pak poměrně málo citlivá (viz také teoretické základy a vztahy v PSA na následující str.).

● V kontrastu s poměrně širokým spektrem možných oxidantů neexistuje alternativa, je-li třeba chemický reduktant. Přes rozsáhlé výzkumy se nepodařilo nalézt ionty či látky — testovaly se např. amalgámy $\text{Na}(\text{Hg})_x$ nebo hydrochinon —, jež by nabízely potřebnou účinnost a přitom zaručily kvantitativní průběh reakcí. Toto poznání bylo také motivací k tomu, proč byla zavedena technika CCSA, kde chybějící redukční činidlo nahrazuje konstantní proud s negativní polaritou, $-\text{I}_{\text{konst}}$.

■ **Klasická versus moderní chronopotenciometrie**

Zavedení technik PSA a CCSA přispělo k renesanci samotné chronopotenciometrie, tradičního měření změn elektrodového potenciálu v čase, což jsou "E-t křivky", známé z fyzikálně-chemických a elektrochemických studií; viz soubor obr. vpravo. Jejich využití v praktické elektroanalýze však bylo minimální, neboť tehdejší instrumentace nedovolila registrovat velmi rychlé a téměř nezřetelné změny potenciálu (v řádu ms až ns) na exponenciálních křivkách v podobě "schodů" u koncentrací nižších než $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($\approx < 1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$).

● Tento problém, v moderní elektroanalýze zásadní, uspokojivě vyřešila až počítačem řízená stripping potenciometrie, u níž byl díky pokročilé elektronizaci a počítačové technice jako takové využít princip virtuálního zpomalení sledovaného elektrodového procesu a ustalování rovnováh, zaznamenávaných v podobě E-t křivek jako funkcí frekvence, $f = dE/dt$. Tato úprava umožnila registrovat mimo reálný čas i takové děje, jež probíhaly ve zlomcích sekund a které byly vyvolány látkami o koncentraci pod $1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($c_1 < 1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$). Pak již nic nebránilo, aby se chronopotenciometrie „v moderním kabátě“ začala prosazovat i v elektroanalýze. Její rozkvět nastal v letech 1975 až 1980 a své místo mezi technikami pro ryze praktickou analýzu si udržuje dodnes.



Obr.: Klasická chronopotenciometrie vs. stripping potenciometrie ve výsledných záznamech

nahore: vlevo ... klasická E-t křivka, uprostřed ... derivovaná křivka, vpravo ... derivovaná a invertovaná křivka "τ" ... přechodový čas (kvantitativní parametr)

dole / **Legenda:** I ... Závislost potenciál vs. čas ("E-t křivka") se signály reoxidace tří různých kovů v rozmezí potenciálů E_c až E_A ; II ... PC-sekce: ukládání dat v adresářích A_0 až A_1 , s načítáním pulsů pro počítačové zpomalení sledovaného děje v součinnosti se zabudovanou vysokofrekvenční rampou (až 90 kHz); III: záznam "E vs. f (dt/dE) [s^{-1}]".

● **Přehled teoretických vztahů v PSA a CCSA** (zpracováno dle cit. [4]) ... K patřičnému využití obou technik v kvantitativní elektroanalýze je nezbytné znát i základní vztahy mezi koncentrací a měřeným signálem, kterým je původně transitní čas, τ_i (v sec.) a po počítačovém zpracování počet impulsů vysokofrekvenční rampy (v angl. "Counts"; viz obr. na předchozí str.), resp. jejich derivovaná podoba, tzn. veličina dt/dE.

● Uvažuje-li se nejběžnější reakční systém v PSA, což je oxidace iontu daného kovu rtuťnatou solí (viz rovnice s-1b), která je také určující z pohledu rychlosti reakce, lze po dosažení do Nernstovy rovnice psát:

$$E_{WE} = E^0_{(Me^{n+}/Me^{m+})} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{[Me^{n+}]_o}{[Me(Hg)_x]_m} \right) \quad \text{kde: spodní index "o" ... v blízkosti elektrody} \quad \text{"m" ... na mezifázi 'elektroda / roztok'} \quad \text{(s-5a)}$$

$$E_{WE} = E^0_{(Me^{n+}/Me^{m+})} + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{2 \cdot I_{MFE}}{\pi \cdot \sqrt{D_x}} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{\sqrt{t}}{\tau - t} \right) \quad \text{Závislost} \quad \text{E vs. t} \quad \text{(s-5b)}$$

kde: " I_{MFE} " ... tloušťka rtuťového filmu u elektrody typu MFE, " τ " ... transitní čas, potřebný k rozpuštění deponovaného kovu jako amalgamu $Me/(Hg)_x$, " t " ... čas trvání změny potenciálu v daném intervalu; ostatní symboly mají obvyklý význam.

● Pro transitní (přechodový) čas, což je i plocha píku " p " v souřadnicích " dt/dE vs. E " (viz obr. na předchozí str.), byl odvozen poměrně jednoduchý vztah:

$$\tau_p = \frac{z_i \cdot c(Me^{n+}) \cdot D_x(Me^{n+})}{2 \cdot c(Hg^{2+}) \cdot D_x(Hg^{2+})} \cdot t_d \quad \text{Závislost signálu v PSA na koncentraci stanovovaného iontu a} \quad \text{koncentraci oxidantu} \quad \text{kde: } t_d \dots \text{ doba nahromadění / depozice} \quad \text{(s-5c)}$$

Rovnice (5c) dokládá velmi důležitou skutečnost, a to že v PSA je transitní čas nepřímo úměrný aktuálnímu obsahu chemického oxidantu v roztoku a tedy s rostoucí koncentrací Hg^{2+} resp. Hg^0 výsledný signál klesá.

● Obdobné vztahy byly odvozeny pro experimenty, v nichž se uvažuje klidový režim (5d) resp. míchání (5e) a kde je údajně nutno uvažovat i velikost pracovní plochy elektrody, " A_{MFE} ", a objem difúzní vrstvičky, " V_{dl} ", přičemž koncentrace stanovované látky platí pro původní vzorek, před elektrolytickým nahromaděním:

$$\tau_p = \frac{0,31 \cdot D_x(Me^{n+})^{2/3} \cdot c(Me^{n+})^*}{k_o \cdot A_{el}^{2/3} \cdot V_{dl}^{1/3} \cdot c(Hg^{2+})^2} \cdot (t_d)^2 \quad \text{Režim PSA: Závislost "}\tau_p \text{ vs. } t \text{" pro měření za klidu} \quad \text{(s-5d)}$$

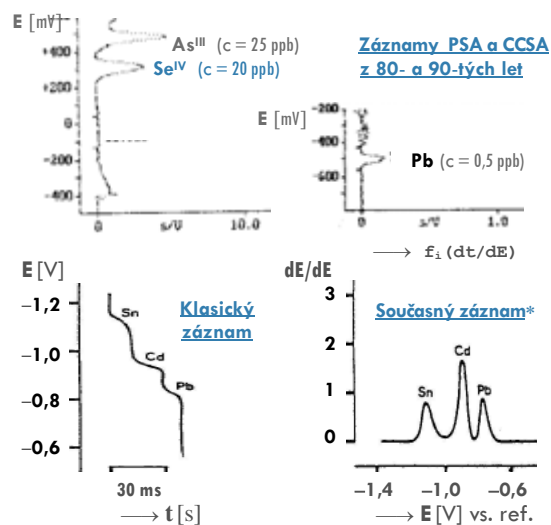
$$\tau_p = \frac{0,99 \cdot D_x(Me^{n+})^{2/3} \cdot c(Me^{n+})^*}{k_o \cdot c(Hg^{2+})} \cdot (t_d)^2 \quad \text{Režim PSA: Závislost "}\tau_p \text{ vs. } t \text{" pro měření za míchání} \quad \text{(s-5e)}$$

● Konečně ještě jednodušší vztah pro tranzitní čas a jeho přímou závislost na látkovém množství Me^{n+} byl definován pro režim s redukcí konstantním proudem, I_{konst} ,

$$\tau_p = \frac{z_i F \cdot D_x \cdot n(Me^{n+})}{I_{konst}} \cdot t_d \quad \text{kde: } n = m_{Me} / M(Me) \quad \text{Režim CCSA: Závislost "}\tau_p \text{ vs. } t \text{"} \quad \text{(s-5f)}$$

Také v této rovnici je vzájemný vztah transitního času a redukujícího proudu nepřímý a opět platí, že čím vyšší aplikovaný proud, tím nižší stripping signál pro stejný obsah stanovovaného iontu či látky. Toto se musí respektovat i při optimalizaci podmínek daného měření a často je nutno zvolit kompromis mezi citlivostí detekce a úrovní koncentrace oxidantu resp. intenzity proudu.

● Série obr. napravo zobrazuje typické stripping potenciogramy ve třech rozdílných modifikacích, se kterými se lze u technik PSA a CCSA setkat. Vedle klasických a dnes již takřka nepoužívaných $E-t$ křivek to jsou záznamy v inverzní podobě souřadných os, kde potenciál byl vynášen na pořadnici y . Toto se nakonec ukázalo jako méně praktické a analyzátoři poslední generace zobrazují křivky podobně jako stripping voltamogramy s osou x se škálou potenciálu. Ale i symetrické a ostré píky se však vyhodnocují jako předtím, tzn. jako plocha " A_p " a nikoli výška " I_p ", jak to bývá obvyklé ve voltametrii.



Obr.: Různé formy registrace stripping potenciogramů
*) Závislost " dt/dE vs. E " je preferována také proto, že formálně odpovídá DPV- a SWV-křivkám " ΔI vs. E ".

● **Některá specifika PSA a CCSA** ... Obě techniky má význam srovnávat hlavně se stripping voltametrií, neboť spektrum jejich aplikací je velmi podobné, minimálně v anorganické analýze.

(i) **Vysoká selektivita měření změn potenciálu** ... Tento rys zdůrazňuje již objevitel PSA Jagner ze Švédska, a i někteří další propagátoři (např. Ostapczuk, jenž obě varianty používal i v rutinní analýze, v rámci programu *Environmental Specimen Bank* ve KFA Jülich, SRN). Jedná se o to, že na rozdíl od intenzity proudu, který se měří ve voltametrii a jenž může mít nejrůznější podobu (faradický, kapacitní, ohmický aj.) ale i příčiny vzniku (elektroaktivní nečistoty, nabíjení elektrod, elektrický šum), je **změna elektrodového potenciálu** spojena pouze s měřeným systémem a tak nevedí ani přítomnost jiných elektroaktivních látek či další zmíněné jevy.

(ii) **Samozastřovací efekt** (angl. "Self-Optimisation Effect") ... Nárůst potenciálu s časem a jeho **změna dE/dt** je **minimální v zóně**, kde nedochází k redoxnímu ději. Tím se průběh případných skoků samovolně odděluje a zaostřuje, což se projeví v lepším rozlišení dvou sousedních signálů a v tom, že lze rozeznat oba signály i tehdy, když se koncentrace příslušných látek velmi výrazně liší, třeba i řádově.

(iii) **Nezávislost na ploše a geometrii elektrody** ... Ze vztahů (5c) a (5f) vyplývá, že **velikost stripping signálu** nezávisí na geometrii elektrody, tj. na jejím tvaru i velikosti pracovní plochy.

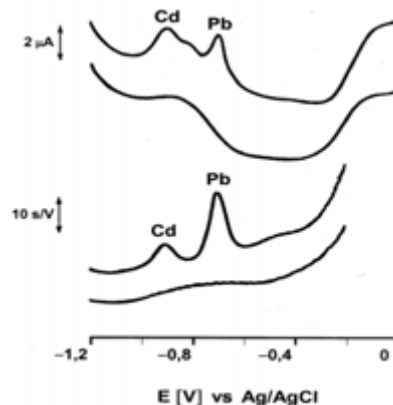
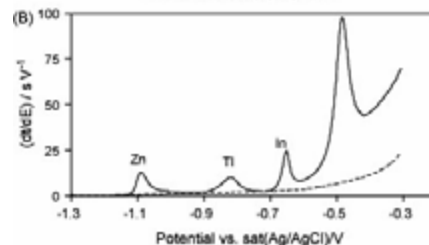
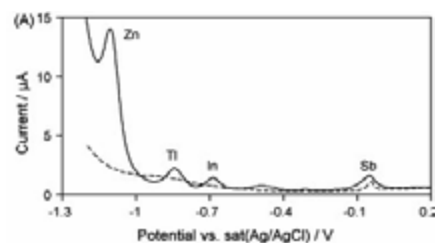
(iv) **Odstraňování kyslíku** ... Při chemické oxidaci ruší kyslík rozpuštěný v analyzovaných roztocích a musí být bezpodmínečně odstraněn. Četné pokusy prokázaly, že **doba probublávání** by měla být minimálně **5 min**.

(v) **Instrumentální výbava** ... V počátcích používání PSA a CCSA bylo zapotřebí **speciální, jednocelová sestava**. Také nyní nemusí být u některých analyzátorů tento režim měření součástí základních modulů, což platí hlavně pro **zjednodušené verze** miniaturních přenosných přístrojů.

● Mnohdy až překvapivě rozdíly v záznamech stripping technik s oběma typy detekce lze demonstrovat na dvojici konkrétních příkladů, které znázorňují i obr. v pravém sloupci.

Př. 1: Dvojice obr. nahoře srovnává techniky **SWASV a PSA** a je z nich dobře patrné, že stripping potenciometrie poskytuje lepší výsledky, a to jak u stripping signálů pro Zn, Tl a zejména In, tak i z pohledu průběhu **základní linie** (křivka ----). Výraznější je také rozlišení všech tří píků. Na druhé straně je méně výhodné, že měření v režimu PSA dává poměrně velký rozpouštěcí signál pro Sb, jenž u voltametrické detekce bývá obecně velmi malý.

Př. 2: Ještě názorněji rozdíly mezi **DPASV a PSA** ukazuje soubor křivek na dolním obr. Tento sled dvou voltamogramů a dvou potenciogramů zároveň dokládá užitečnost stripping potenciometrie **při analýze vzorku se složitou maticí**. Tu reprezentovala surová ropa, rozložená po emulzifikaci ultrazvukem a následné mikrovlnné mineralizaci ve směsi 65% HNO₃ + 30% H₂O₂ (viz ilustrační snímek uprostřed). Zatímco detekce Cd a Pb v režimu DPV nebyla prakticky možná, protože základní linie vykazovala velký rušivý signál neznámé povahy právě v oblasti potenciálů píků obou stanovovaných kovů, záznam z PSA poskytl mnohem příznivější výsledek. K provedení experimentu je však nutno dodat, že oba těžké kovy byly do reálné matrice přidány, protože jejich původní obsah se v analyzovaném mineralizátu prokázat nepodařilo. (Vzorkem byla ropa původně ze sibiřských nalezišť, o níž bylo zjištěno, že anorganické ionty obsahuje jen v nepatrném množství.)



Obr.: Záznamy z analýzy vybraných kovů technikami stripping voltametrie a stripping potenciometrie

nahoře ... SWASV vs. PSA v analýze některých iontů těžkých kovů na elektrodě s filmem antimonu

uprostřed ... Rozklad ropy mikrovlnnou mineralizací. Ukázka surové ropy a čtyř testovacích fází

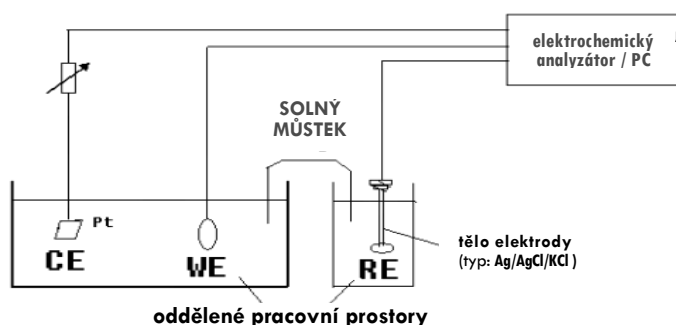
dole ... DPASV vs. PSA při analýze dvou iontů těžkých kovů na elektrodě se rtuťovým filmem (MFE)

• **Možné využití PSA a CCSA ...** Podobně jako techniky stripping voltametrie, tak i u PSA a CCSA jsou v praktické elektroanalýze doménou environmentálně významné **těžké kovy (Zn, Cd, Pb, Tl, Cu a Hg)** a dva toxické **polokovy (As a Se)**, a to především při stanoveních velmi nízkých koncentracích na úrovni $\mu\text{g.l}^{-1}$ resp. $\mu\text{g.kg}^{-1}$ nebo dokonce i pod touto hranicí.

• V souvislosti s praktickou elektroanalýzou nabízejí PSA a CCSA ve srovnání se stripping voltametrií jednu nespornou výhodu. Tou jsou **reálné vzorky se složitější matricí** a jejich **přímá analýza**, protože stripping potenciometrie je jen **minimálně citlivá** na přítomnost doprovodných složek, jaké obsahují např. silně znečištěná odpadní voda, víno, pivo, extrémně kyselé roztoky mineralizovaných materiálů, nebo obecně biologické tekutiny (krev, moč a mozkomíšní mok). Zatímco u stripping voltametrie jsou v těchto případech prakticky nevyhnutelné **speciální úpravy a izolační kroky**, při měřeních v režimu PSA a CCSA často postačí takové vzorky jen **naředit a upravit pH**.

• K výkonnosti jednotlivých postupů potom přispívají vedle moderní počítačem řízené instrumentace také **osvědčené elektrody**, zejména **kovové filmové elektrody** s povlaky ze rtuti, zlata a nově i bismutu (viz příslušné odst. v kap. "Voltametrie").

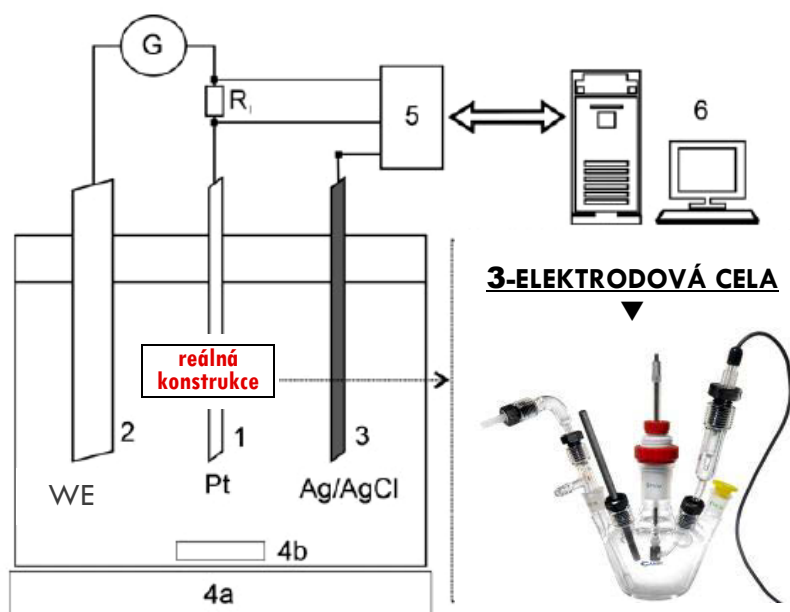
■ **Základní sestavy pro ESA ...** Jednou z výhod elektroanalytických měření je poměrně **jednoduchá a finančně dostupná výbava**, což platí i pro ESA. V zásadě stačí **konfigurace se 3-elektrodovou celou**, u níž je nutná kvalitní **kontrola potenciálu a měřeného proudu**; viz **obr.**



Obr.:

Schéma 3-elektrodové cely se dvěma samostatnými prostory pro pracovní (WE) + pomocnou (CE) a srovnávací elektrodu (RE), které odděluje běžný solný můstek

Pozn.: Na obr. je konkrétně znázorněna Pt-elektroda z lesklého Pt-plíšku a ref.el kalomelová s nasyceným roztokem KCl.



Legenda:

- G ... galvanometr (s kontrolou veličin E a I),
- R_i ... odpor (v řádu $10 \text{ M}\Omega$),
- 1) pracovní elektroda, WE,
- 2) pomocná Pt-elektroda,
- 3) srovnávací chloridostříbrná elektroda,
- 4a,b) míchačka a míchadlo,
- 5) analyzátor + řídicí sekce,
- 6) centrální ovládní (PC) + výstup (na monitoru)

Detail:

Moderní konstrukce 3-elektrodové cely kde je užita další alternativa, vertikální míchačka, a přívod pro inertní plyn a přístup (otvory) k dodatečnému dávkování.

Obr.: Schéma instrumentálního uspořádání s 3-elektrodovou celou pro elektrochemickou stripping analýzu. **Detail:** Reálný pohled na moderní elektrodovou celu s dodatečným příslušenstvím

● Prakticky u všech technik ESA je výše zmíněná 3-elektrodová cela jedním z klíčových požadavků pro spolehlivá měření. Funkci a charakterizaci a jednotlivých elektrod lze popsat následovně:

(i) **pracovní elektroda (WE;** z angl. "Working Electrode") ... Podobně jako v klasické Heyrovského polarografii je v ESA technicky zajištěno, že potenciál této elektrody odpovídá vkládanému napětí a tím i příslušné proudové odezvě; obojí se pak zaznamenává v podobě závislosti " I_p vs. E_e ", v případě již popsaných pulzních technik v derivačním tvaru „ dI_p/dE_e vs. E ". Pracovní elektroda je bezesporu nejdůležitější součástí elektrodové cely, protože se na ní odehrávají veškeré měřené pochody.

(ii) **srovnávací / referenční elektroda (RE;** "Reference Electrode") ... Její funkce je patrná již ze samotného názvu – jejím stěžejním úkolem je udržovat stálý potenciál vůči měřenému potenciálu na WE (a tedy i konstantní rozdíl, $\Delta E = E_{WE} - E_{RE}$). V metodách ESA se používají naprosto stejné RE jako např. v potenciometrii, i když poslední dobou je zvýšená poptávka po zmenšených konstrukčních variantách. V zásadě je použitelná

(a) chloridostříbrná elektroda (resp. „argentchloridová“, Ag/AgCl; většinou s nasyceným roztokem KCl) nebo také tradiční (b) nasycená kalomelová elektroda, SKE. V současné době první výrazně převládá; jednak je konstrukčně jednodušší a snadno miniaturizovatelná, jednak neobsahuje ekologicky závadnou rtuť, ani její sloučeniny. Jiné srovnávací elektrody se v ESA již téměř nepoužívají.

(iii) **pomocná elektroda (CE** popř. **AE;** "Counter resp. "Auxiliary Electrode") ... Je základem 3-elektrodového systému a její funkce vychází z charakteristického průběhu ESA, kdy při prekoncentraci za intenzivního míchání protékají obvodem (tedy i roztokem) značně vysoké proudy, v řádu až desítek mA. Např. v polarografických měřeních s dvěma elektrodami za takových proudů již proběhne polarizace srovnávací elektrody s nežádoucí změnou potenciálu. Proto je u 3-elektrodové verze v hlavním elektrickém okruhu zapojena pouze dvojice WE + CE, zatímco RE samostatně (viz **obr.** na předchozí straně), čímž je zajištěna její ochrana. Pro funkci CE nejlépe vyhovují **Pt-elektroda** jako platinový plíšek, nebo **C-elektroda** (roubík z tvrdého grafitu); oboje upevněné ve skleněné či plastové trubičce s elektrickým kontaktem.

■ **Pracovní elektrody v ESA** ... Jak již bylo nejednou zdůrazněno, kvalitní a spolehlivá pracovní elektroda (WE, z angl. "Working Electrode") je v elektroanalýze zcela zásadní a sebelepší instrumentace či zkušená obsluha nevyváží používání problematicky fungující WE.

• Více jak půlstoletí ESA v elektroanalytické praxi ukázalo, které druhy a konstrukční typy se staly tradiční součástí výbavy a zasluhují si pozornost i dnes, ačkoliv některé již nevyhovují současným potřebám a přísným požadavkům na ekologicky šetrné materiály. Zároveň se objevovaly stále nové či inovované konfigurace jako alternativa stávajících elektrod, nebo jako další možné typy pro víceméně speciální aplikace.

● Vzhledem k tomu, že pracovní elektrody pro měření za průchodu proudu byly již probrány v předchozím textu (zejména v rozsáhlém přehledu v kap. *Voltametrie*), postačí je na tomto místě jen heslovitě připomenout. (**Tučným** písmem jsou označeny ty, které lze považovat za převažující konfigurace, zatímco *kurzívou* pak typy, které jsou nové a dosud časem neproověřené.)

- **visící rtuťová kapková elektroda (HMDE)**
- **rtuťová filmová elektroda (MFE)**
- **elektroda ze skelného uhlíku (GCE)**
- **platinová a zlatá disková elektroda (PtE, AuE)**
- elektrody z ušlechtilých kovů (AgE, CuE a TaE)
- elektroda z pyrolytického grafitu (PyGE)
- **uhlíková pastová elektroda (CPE;** viz cit. [5])
- *uhlíkové tištěné elektrody (SPCE)*
- amalgamové elektrody (MAE)
- **bismutová filmová elektroda (BiFE)**
- *elektrody z nových forem uhlíku (grafenu, GrE; a uhlíkových nanotrubiček, CNTE)*

Tento přehled ještě doplňují speciální konfigurace, jež se liší geometrií, velikostí či prací ve zvláštním měřicím režimu:

- **rotovaná disková elektroda (RDE)**
- mikroelektrody (μE) a jejich soubory
- soubory ultramikroelektrod (UME)
- duální elektrody (např. RRDE)
- elektrody s přídatnými membránami (např. Nafion® či z polykarbonátu)
- rotovaná disková elektroda (RDE)
- speciální pracovní elektrody v celách (detekčních jednotkách) u FIA a LC-EC.

■ **Instrumentace v ESA** ... V současnosti se téměř výhradně používají univerzální elektrochemické analyzátory stavebnicového charakteru, kdy některé moduly pro speciální druhy měření je možno pořídit zvlášť, často i dodatečně.

● Typické analyzátory, ať již plně vybavené verze určené pro výzkum (viz obr. dole, snímek vlevo), nebo i miniaturizované a obvykle zjednodušené sestavy pro terénní analýzu (fotografie vpravo nahoře), obsahují v podstatě tytéž základní součásti:

(i) Funkční systém / výbava ... představuje jakési „vnitřnosti“ přístroje, se kterými uživatel nepříjde běžně do styku, ale pro funkčnost aparátu jsou nezbytné, jmenovitě: (i) transformátor pro převod síťového napětí a (ii) modulační jednotka umožňující úpravy napětí na požadované potenciálové rampy, což u moderních aparátů provádí operační zesilovač s kladnou zpětnou vazbou, (iii) potenciostat + galvanostat k udržování a stabilizaci pracovního proudu a napětí, veškeré (iv) elektrické vedení, a (v) stínění a uzemnění.



Obr.: Komerční sestavy elektroanalytických analyzátorů. vlevo ... Standardní model poslední generace (v měřítku 1:10); vpravo nahoře ... přenosný minianalyzátor + periferie (i-pod) (cca 1:3); vpravo dole ... pro porovnání klasický analogový přístroj (detaily, viz cit. [2]).

(ii) Řídicí systém / operační jednotka ... ve výše použitém přiblížení jakýsi „mozek“ celého zařízení, kde operuje (i) vzorkovací jednotka s časovací a diferenciací sekcí, (ii) programový modul, pomocí kterého lze navolit konkrétní průběh a podmínky u víceokrové analýzy, tedy i ESA; (iii) jednotka pro ovládání přídatných zařízení a dodatečných, stavebnicových modulů, např. měření pH během analýzy, režim míchání, průběh probublávání roztoku apod. a (iv) sekce pro zpracování a vyhodnocení signálu, jež umožní všechny potřebné početní úkony, sestavování grafů a regresních závislostí se základní statistickou analýzou.

(iii) Ovládací (čelní) panel ... Zatímco u analogových aparátů předchozích generací bylo možno na předním panelu nalézt desítky přepínačů, spínačů a otočných knoflíků (viz opět obr., vpravo dole), současné přístroje jsou plně ovládány přes PC a příslušného software a jejich čelní deska slouží už jen pro pohodlné připojení elektrodové cely, míchadla, přídatných modulů či různých periferií.

(iv) Elektrodová cela a stojan ... v přeneseném slova smyslu „srdce“ každého elektrochemického analyzátoru, kdy všechny základní informace jsou podány v souvislosti s popisem elektrod. Na tomto místě je dlužno dodat, že někteří výrobci elektrochemické instrumentace elektrodové cely ani stojany nedodávají, jelikož si je s oblibou sestavují sami uživatelé, a to přesně podle geometrie a rozměrů používaných elektrod i další výbavy. Naproti tomu výrobci často nabízejí některé důležité doplňky, jako je (i) elektromagnetická míchadlo s míchacími tyčinkami resp. vrulková míchačka, (ii) probublávací jednotka, nebo také (iii) automatické dávkovače; vše kompatibilní a ovladatelné s příslušnou instrumentací.

• **Automatizace v ESA ...** Na obr. je ukázána jednoúčelová sestava pro PSA, jež byla ve své době možná jediným plně automatizovaným analyzátozem v elektrochemii. Díky zařazení otočného zásobníku s roztoky vzorků, případnými regeneračními činidly a třemi automatickými dávkovači, pracovalo toto uspořádání dle předem navrženého programu bez jakékoli obsluhy, až po tisk výsledků. A to i tehdy, kdy pracovní postup zahrnoval i některé diskontinuální operace, jako např. oplachování elektrod.



Obr.: Příklad přístroje pro stripping potenciometrii v kompletní výbavě pro automatizovaná měření. Model PSU® fy Radiometer

■ **Možnosti ESA v anorganické analýze ...** Příslušnými technikami lze analyzovat téměř všechny přirozeně se vyskytující prvky periodické soustavy (viz tabulka na obr. dole), i když řadu z nich pouze nepřímou. Vybrané elementy či jejich sloučeniny lze detekovat s citlivostí od $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ resp. $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$) až na úroveň ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ resp. $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

1 I A	2 II A	3 III B	4 IV B	5 V B	6 VI B	7 VII B	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 I B	12 II B	13 III A	14 IV A	15 V A	16 VI A	17 VII A	18 0
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	104	105	106	107	108	109	110	111	112						
Lanthanoidy		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Aktinoidy		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		

Legenda:

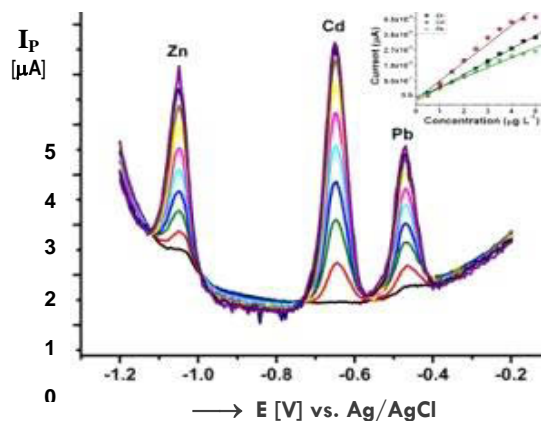
Xy	prvek a/nebo jeho sloučeniny stanovitelné technikami ESA	Xy	prvek a/nebo jeho sloučeniny stanovitelné nepřímou	Xy	prvek a jeho sloučeniny dosud nestanovovaný
Xy (elementy vtištěné tučně) ... stabilní / přírodní izotopy; Xy (elementy normálně) ... radioaktivní / syntetické izotopy					

Obr.: Možnosti ESA při identifikaci a stanovení jednotlivých prvků periodického systému

• **Přehled využití ESA při stanovení anorganických iontů a molekul ...** V následujících příkladech budou stručně představeny některé typické, ale i méně běžné aplikace ESA, na nichž je doložena jak variabilita, tak možnosti jednotlivých druhů měření v analytické praxi.

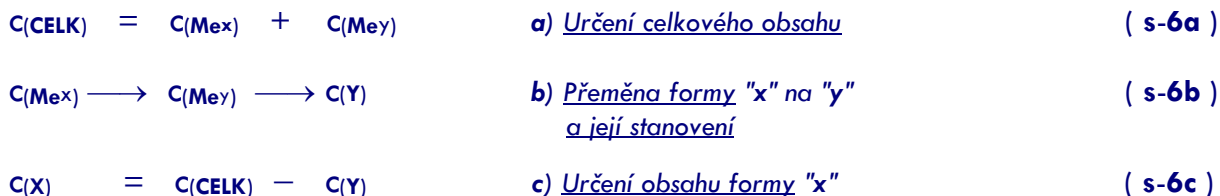
• **Environmentální analýza stopových koncentrací iontů těžkých kovů ...** Od samých počátků existence ESA až po dnešek jde o dominantní oblast, kde se nejlépe uplatňují všechny osvědčené pracovní elektrody, především HMDE, MFE, Pt-RDE, ale i AuFE, BiFE či CPE. Z jednotlivých technik to potom jsou DPASV a SWASV, DPAdSV a SWAdSV, a pěkud méně PSA s chemickou oxidací a CCSA.

• Co se týče konkrétní metod, řada z nich nabízí i možnost pro simultánní stanovení, jak to dokazuje i soubor voltamogramů na **obr.** vpravo, doplněný o příslušné kalibrační závislosti. Častým předmětem zájmu bývá právě **triáda Zn²⁺, Cd²⁺ a Pb²⁺**, přičemž kadmium a olovo lze vedle sebe stanovit i na úrovni $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, ale i níže. (Na elektrodách ze rtuti je to díky vysoce efektivní amalgamací během nahromadění). Tyto kovy se stanovují v přírodních a odpadních vodách, v půdě, ale i v potravinách či biologických materiálech. Zbývající těžké kovy, Cu, Hg, Tl, Sb, Bi, Sn, In a Ga, jsou také předmětem zájmu četných metod, a to jak kvůli jejich již prokázané škodlivosti pro životní prostředí, tak pro rostoucí význam v moderních technologiích, hlavně v elektronickém průmyslu.



Obr.: Stanovení Zn, Cd a Pb pomocí DPASV

● **Možnosti chemické speciace v ESA** ... Ačkoli svojí výkonností pro speciaci není srovnatelná s iontovou chromatografií, IC, či s tandemem HPLC / ICP-MS a HPLC / NAA, patří ESA mezi instrumentální měření, která v principu rozlišování více forem téhož chemického prvku umožňují. Složitější speciace, tj., rozlišení více forem stejné látky (iont kovu o jedné či více valencích, **Me^N** a **Me^M**, jeho různé komplexní formy, **MeL_n**, ale i neutrální molekuly typu **MeA⁰**) není obvykle možná, ale diferenciace, jako odlišení dvou různých částic, bývá u řady postupů s ESA poměrně úspěšná. To se nejprve stanoví suma obou forem (tzn. celková koncentrace), a poté se jedna z nich chemicky či elektrochemicky přemění na jinou — většinou onu druhou — formu a ta se stanoví zvlášť. Na závěr se zastoupení první a původní formy zjistí jako aritmetický rozdíl. Takový postup vystihuje schéma:

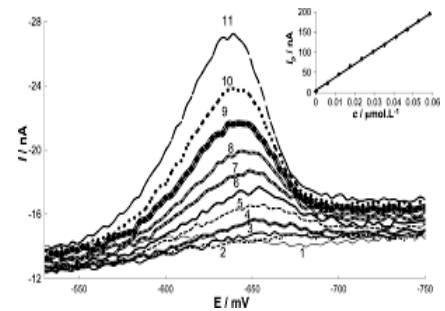


• Z dosud navržených postupů diferenciace lze např. uvést stanovení Cr^{VI} vedle Cr^{III} (a vzorky: odpadní vody, černý čaj) $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ a $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^+$ (říční voda, extrakty z hub) $\text{Hg}^{2+} + \text{Hg}_2^{2+}$ a $\text{As}^{\text{V}} + \text{As}^{\text{III}}$ (zdroje znečištěných vod z okolí dolů). Dosud popsané metody speciace více částic potom reprezentují metody pro rozlišení trojice $\text{Hg}^{2+} + \text{HgCl}_3^- + \text{HgCH}_3^+$ (mořská voda, rybí maso) nebo IO_3^- , I_2 a I^- (kuchyňská sůl).

● **Některé další aplikace** ... Jiné kovové elementy se stanovují pomocí AdSV na HMDE, mimo jiné **Fe, Co, Ni a platinové kovy**. Kombinované varianty FIA-ESA resp. SIA-ESA jsou použitelné i pro nepřímou detekci iontů lehkých kovů, jako **Na⁺, K⁺ či Be²⁺ a Ca²⁺**, poměrně dobře stanovitelné jsou rovněž některé molekuly, např. **NH₃, N₂H₄, SO₂, H₂S, Cl₂, O₂ a H₂O₂**.

■ **Možnosti ESA v organické analýze** ... Rozpracovány jsou hlavně postupy využívající AdSV v kombinaci s HMDE, kdy během rozpouštěcího kroku probíhá katodická redukce. Naproti tomu použití ASV ve spojení s pevnými elektrodami, jako jsou Pt-E, GCE či další uhlíkové elektrody pro anodické oxidace při detekčním kroku je méně běžné. Totéž lze říci i o použití PSA a CCSA, kdy se jedná spíše o příležitostné aplikace.

● Co se týče analytů, mezi typické organické látky analyzovatelné v režimu ESA patří sloučeniny, které patří do kategorie **environmentální polutanty** a jež se řadí do těchto skupin: (i) polyaromatické uhlovodíky (PAH, z angl. "Polyaromatic Hydrocarbons"), (ii) nitro-, nitroso- a aminoderiváty polyaromatických uhlovodíků (NPAH a APAH, viz obr.), (iii) pesticidy (herbicidy a insekticidy, chemicky: (poly)halogenované aromáty, (di)thiokarbamáty a organofosfáty), popř. i některá (iv) syntetická barviva (azolátky, nitro-deriváty, substituované heterocykly). Pozn.: Ostatní organické látky spadají do kategorie biologicky aktivních látek, jež poslední dobou bývají vyčleňovány zvlášť.



Obr.: Ukázka stanovení NPAH* s využitím DPAdSV na Ag/Hg-E

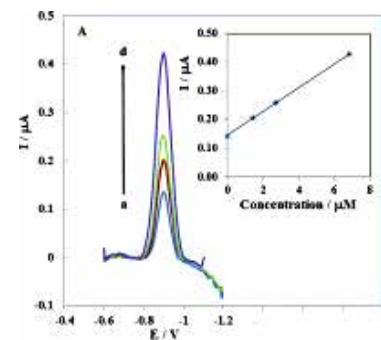
*) 9-nitro anthracen, C₁₄H₉O₂N

Pozn.: Ve srovnání s anorganickou analýzou je využívání ESA pro analýzu organických látek skromnější, protože mnohé organické sloučeniny se stanovují přímo, bez nutnosti využívat prekoncentrační krok a tím i celý stripping režim. Důvodem je skutečnost, že v řadě reálných vzorků bývají analyty přítomny na vyšších koncentračních úrovních, často mezi 1×10^{-6} až 0,001 mol.l⁻¹, a citlivost přímé voltametrické detekce v režimu DPV či SWV je mnohdy dostačující.

■ **Možnosti ESA v analýze biologicky důležitých sloučenin** ... Pokud je využití ESA v organické analýze přeci jen méně běžné, platí to dvojnásob pro biologicky aktivní látky, kde přímá detekce dominuje, ať již voltametrická nebo amperometrická, kterou reprezentují hlavně biosenzory a elektrochemické detektory v HPLC a CE.

● Výjimku představuje farmaceutická (a klinická) analýza, tzn. oblast, kde se stanovují léčiva (viz obr. dole), různé podpůrné preparáty (včetně omamných drog), a vitaminové doplňky. V těchto případech již byly popsány elektroanalytické metody pro stovky látek, přičemž celá řada z nich spadá i do měření v režimu ESA.

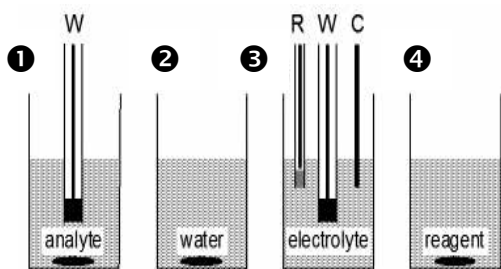
● Většinou se jedná o analýzy materiálů s extrémně složitou maticí, jako jsou vzorky biologických tkání (řezy ze svalů, štěpy z jater či ledvin) a tekutin (moč, krev; mléko, míšňí mok), společně jako biologické materiály. Příslušné metody tak dokládají nemalé možnosti ESA i z pohledu selektivity; která dosahuje parametrů chromatografických separací. Citlivost používaných postupů je již vcelku druhořadá, protože vzorky obsahují účinné látky v poměrně vysokých a tak i spolehlivě detekovatelných množstvích; řádově v mg.kg⁻¹.)



Obr.: Stanovení léčiva Benzodiazepam v moči pomocí AdSV s BiFE ▶

■ **BONUS: Některé zvláštní postupy v ESA** ... Vedle standardních podob měření v režimu ESA, popsané v předchozím textu, existují i specifické úpravy, jejímž cílem je další zvýšení selektivity i citlivosti stanovení u analýz některých reálných vzorků. Jsou to např.:

(i) Úprava pracovní elektrody přidavnou membránou ... představuje poměrně jednoduchý a tím i značně oblíbený způsob eliminace vlivu povrchově aktivních látek, které jsou součástí mnohých průmyslových vzorků a jež mohou důkladným pokrytím povrchu elektrod zcela vyřadit měrnou celou z funkce; tenká vrstva polymeru (např. polyfluorovaný derivát, známý jako Nafion[®]) tomuto pokrytí účinně zabrání, zatímco detekované ionty malých rozměrů mohou volně procházet.



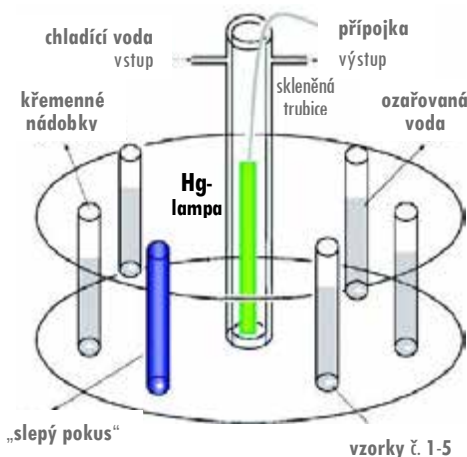
Obr.: Uspořádání experimentu při použití ESA s výměnou elektrolytu a/nebo s otevřeným okruhem

Legenda: ① ... analytická cela (nádobka) pro akumulaci, ② ... cela k oplachování, ③ ... elektrochemická cela, ④ ... cela pro regeneraci elektrod; W,R,C) pracovní, srovnávací a pomocná elektroda (převzato z literatury, cit. [5])

(ii) **ESA s výměnou elektrolytu v otevřeném cyklu** (angl.: “Medium Exchange“ resp. “Open Circuit“), kdy se prekoncentrační krok provádí v jednom roztoku a po opláchnutí elektrod se nahromaděná látka měří v prostředí jiného média. Takovýto postup pomůže tehdy, pokud složky původní matrice interferují s elektrochemickou detekcí. Schéma na obr. vlevo ukazuje provedení, kdy se akumulace na elektrodě provádí tzv. v otevřeném obvodu, kdy pracovní elektroda (W) není připojena k elektrickému okruhu. Jde o vysoce selektivní postup, kdy nahromadění není elektrolýza, ale fyzikálně-chemický proces (adsorpce, extrakce či párování iontů), jehož následná detekce není rušena signály faradického původu.

(iii) **Stripping analýza v průtokovém uspořádání** ... Zcela odlišný způsob, jak lze využít výhody výměny elektrolytů a tím se eliminují problémy s interferencemi složek matrice, spočívá ve spojení ESA s průtokovým režimem. Příslušné aparatury totiž dovolí pohotově zařadit proud nového roztoku, a to hned po nahromadění požadovaného analytu na pracovní elektrodě, a tím následující „stripping“ / rozpuštění do čistého elektrolytu bez původní matrice. Existují i jiné výhody takové kombinace, ale těm se již věnovala speciální kapitola „Elektroanalýza za průtoku“ v předchozím textu.

(iv) **Kombinace s UV-zářením nebo ultrazvukem** ... Oba způsoby šetrnější úpravy vzorků se využívají z podobných důvodů, jako v předchozím případě, tzn. kvůli efektu matrice. Pokud je třeba rozložit některé složky v analyzovaném vzorku typu přírodní vody, lze použít ozařování UV-lampou (viz obr.; v řádu desítek min. až několik hod.), přičemž celkovou efektivitu lze zvýšit přidáním H_2O_2 , jehož rozkladné produkty, radikály $\cdot OH$ a $\cdot O$, působí destruktivně na některé rušící makromolekuly. Je-li třeba vzorky vody upravit jen menší měrou, např. zbavit zákalu, nebo odstranit rozpuštěné plyny, je pak vhodná ultrazvuková lázeň, která však nedokáže rozložit případné komplexy, do nichž se váží prvky či látky, určené k analýze. Potom je nutno sáhnout k účinnější úpravě UV-zářením, nebo i k důkladnému rozkladu v mikrovlnných mineralizátorech.



Obr.: Schéma jednoduchého aparátu pro ozařování vzorků vod UV-lampou

■ LITERATURA:

1. Vydra, F.; Štulík, K.; Juláková, E.: **Rozpuštěcí polarografie a voltametrie**. SNTL, Praha; 1977.
2. Wang, J.: **Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Applications**. VCH Publishers, Deerfield Beach (FL, USA); 1985.
3. Kalvoda, R.: **Review of Adsorptive Stripping Voltammetry: Assessment and Prospects**. *Fresenius J. Anal. Chem.* **349** (1994) 565–570.
4. Estela, J. M.; Tomás, C.; Cladera, A.; Cerdà, V.: **Potentiometric Stripping Analysis: A Review**. *CRAC – Crit. Rev. Anal. Chem.* **25** (1995) 91–141.
5. Švancara, I.; Kalcher, K.; Walcarius, A.; Vytřas, K.: **Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes**. CRC Press, Boca Raton (FL, USA); 2012.

ELEKTROCHEMIE PEVNÉ FÁZE

■ **Elektrochemie pevné fáze (SSE, z angl. "Solid State Electrochemistry")** ... Jde o **speciální obor elektrochemických měření**, který vzniknul na přelomu 60-tých a 70-tých let min. st., a i přes jistý útlum v posledních dvou dekádách nachází své uplatnění i dnes.

■ Zpočátku byl obor poznamenán nejednotností v terminologii, což dokládají literární odkazy na pojmy, jako "**elektrochemie pevných látek**" (v angl. "Electrochemistry of Solids"), "**voltametrie pevné fáze**" ("Solid State Voltammetry"), "**voltametrie s elektroaktivními elektrodami**" ("Voltammetry with Electroactive Electrodes") aj.

● Vznik a vývoj SSE do značné míry reagoval na stále vyšší poptávku v oblasti instrumentálních měření, známé jako **analýza pevných vzorků**, jež se jako samostatná disciplína postupně vyčlenila s rozvojem měřících technik, schopných analyzovat látky **v pevném stavu / skupenství**; viz **obr. vpravo**.

● Celý obor je také znám jako **prvková analýza**, neboť cílem příslušných rozborů bývá **identifikace chemických elementů**, zatímco přesné určení jejich obsahu v analyzovaných materiálech je druhořadé; mnohdy postačují jen orientační hodnoty. V prvkové analýze prozatím dominují rentgenové techniky XPS, XRF a XRD.



Obr.: Práškovitý materiál jako vzorek (ilustrační foto)

■ **Elektrochemie pevné fáze** ... V zásadě existují **dvě základní uspořádání**, které mají společné to, že **pevná látka** je převedena na **jemný prášek**. Pak je možné postupovat takto:

(i) V přebytku přimíchat **práškový uhlík + malé množství** vysoce koncentrovaného roztoku **minerální kyseliny či alkálie** (např. konc. H_2SO_4 , $HClO_4$ nebo 2M NaOH). Ten sloužící jednak jako pojivo, jednak jako silný elektrolyt, jenž jako kapalná fáze umožňuje realizovat příslušné elektrochemické děje. Jinými slovy – získá se speciální **elektrodový materiál heterogenní povahy**, v němž je přidán vzorek — zároveň i studovaná látka —, mechanicky rozptýlena v celém objemu. Pro tuto metodu převažuje pojmenování **voltametrie pevné fáze, SPV**.

(ii) Na povrch kompaktní elektrody z uhlíku (např. z pyrolytického grafitu nebo skelného uhlíku) se aplikuje **tenká vrstva směsi**, specifikované v předchozím odstavci. U tohoto přístupu je však možné nanést **pouze studovaný materiál** — opět v práškovitém stavu —, tj. **bez elektrolytu a jeho adhezi na povrch elektrody podpořit lehkým mechanickým stlačením**. Zde povrch elektrody vystupuje nejen jako styčné místo, ale i jako **tuhý vodivý substrát**. Tato technika si získala velkou oblibu a má i svoje zvláštní pojmenování – **abrazivní voltametrie, AbV**.

■ Vlastním principem měření jsou polarizační **I-E křivky**, registrační technikou pak **lineární voltametrie (LSV; z angl. "Linear Sweep Voltammetry")**, popř. **cyklická voltametrie (CV)**, kdy se při zvoleném rozsahu a průběhu aplikuje vnější potenciál a snímají **proudové signály** jako příslušné **píky**.

● Oproti tradičnímu provedení LSV a CV je u technik SSE jeden zásadní rozdíl, neboť **elektrodové reakce probíhají v definovaném objemu tenké vrstvy** (viz **obr.**) na povrchu heterogenního materiálu u metody (i), popř. **přímo v tenké vrstvě** přitlačeného prášku při postupu podle (ii). Také proto mohou být protékající proudy vyšší, ale jejich intenzity obvykle bývají kompenzovány velmi malým množstvím analyzovaných látek, v řádu jednotek až desítek mg.



Obr.: Jedna z tradičních konfigurací tzv. uhlíkové pastové elektroaktivní elektrody (CPEE)

■ U obou metod (i) a (ii) je konfigurace pro měření v podobě: **pracovní elektroda s pevným vzorkem (WE+S)** a běžné **referenční elektrody (RE)**, vodivě spojené jak s WE+S, tak s venkovním elektrickým okruhem, včetně měřicího přístroje, což je standardní potenciostat a nověji univerzální elektrochemický analyzátor. V některých případech může měření probíhat rovněž ve vsádkovém systému – v nádobce s roztokem, jehož složení však musí být stejné, jako u použitého pojiva.

■ **Využití SPV a AbV v elektroanalýze ...** Přes atypické až extrémní podmínky měření v koncentrovaných kyselinách a loužích je u varianty SPV a zčásti i AbV experimentální prostředí překvapivě vhodné a schopné odhalit jak elektrochemické chování s oxidačně redukčními přeměnami, tak i některé fyzikální a fyzikálně-chemické děje. V souvislosti s těmito procesy lze uvést i některé podrobnosti, jež možnosti obou technik ilustrují nejlépe:

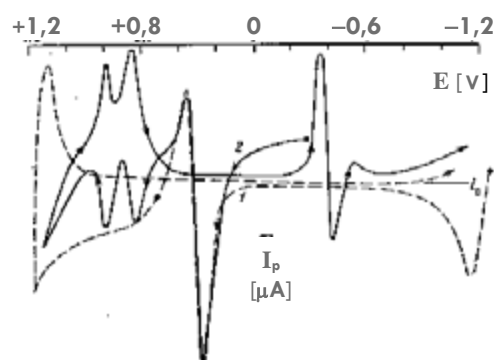
(a) oxidace / redukce daného atomu ve studované látce či směsi látek, (b) stechiometrické poměry; (c) stálost / nestálost jednotlivých mocností, (d) identifikace fází v amorfním resp. krystalickém stavu, včetně případných poruch ve stavbě mřížky; (e) adsorpční a katalytické děje a v neposlední řadě také (f) morfologické charakteristiky, např. geometrická povaha částic a jejich celková distribuce, či tvorba kompaktních vrstev a různých 3D-aglomerátů. V současné době často doplňují výše uvedená měření (g) doprovodné povrchové studie, kde se uplatňují moderní mikroskopické techniky, mj. elektronová mikroskopie (SEM), tunelová mikroskopie (STEM) a mikroskopie atomových sil (AFM).

● **Technika SPV ...** Umožňuje studovat anorganické sloučeniny, a to jak samostatně nebo i ve směsích. Za všechny lze jmenovat: (α) prvky v elementárním stavu, např. Se a As, viz **obr.** vpravo; (β) oxidy, hydroxidy a sulfidy kovů, např. $PbO + PbO_2$, $FeO + FeO(OH) + Fe_3O_4$; (γ) tradiční barviva (sraženiny), $PbSO_4$ nebo $CuHASO_3$ *), nově syntetizované (δ) katalyzátory na bázi Pt, Pd-Rh a V_2O_5 , popř. i některé (ε) polovodiče typu Se^{IV} , Ge^{IV} a In^{III} . Využití SPV již bylo doporučeno pro reálné vzorky, jako např. horniny a nerosty, materiály ve stavebnictví, surové produkty chemického průmyslu, syntetická barviva, apod.

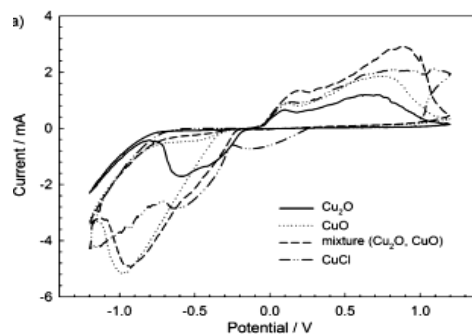
*) V Československu, za první republiky, známé pod lidovými názvy „Plavajz“ (z něm. „Blei Weiß“) a „Svinibrodská zeleň“.

● **Varianta AbV ...** Popsané metody obvykle doplňují měření SPV všude tam, kde by smíšením studovaných látek s koncentrovanými kyselinami a alkáliemi mohlo vzorek výrazně pozměnit či úplně znehodnotit; neboť vlastní experimenty v režimu AbV probíhají jen se samotnou látkou a v pevném stavu. Dokumentuje to i záznam na **obr.** vpravo a pokusná analýza malířských barev, používaných dobovými umělci při jejich tvorbě. Podobné metody v současnosti aspirují na využití jako příležitostně použitelná v rámci forenzní analýzy k identifikaci pravosti uměleckých děl, což se dosud provádí především s využitím technik elektronové spektrometrie (rentgenová analýza, popř. Mössbauerova spektra).

Pozn.: V současnosti je vyvíjena nová varianta techniky, známé jako elektrochemické mikrovážení na křemenném krystalu (EQCM), která se používá jako doplňek elektrochemických studií pomocí CV. Nová varianta zahrnuje nanášení práškových materiálů na krystal a po úpravě příslušná elektroda — speciální 3-elektrodová cela — funguje jako obdoba tradiční SPV, obohacená o měření úbytku hmotnosti a tím i možnost určit zároveň i počet zúčastněných elektronů.



Obr.: Přeměny amorfního arsenu při studiu pomocí voltametrie pevné fáze



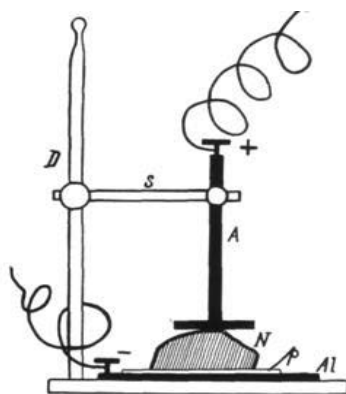
Obr.: Analýza barev na bázi sloučenin mědi ve vzorku vrstvy ze starého obrazu.

ELEKTROGRAFICKÁ ANALÝZA

■ **DEFINICE** ... Elektrografie je speciální elektroanalytická technika, kterou lze považovat za první elektrochemická měření se vzorky v pevném stavu a tím i za jakousi předchůdkyni až mnohem později navržené elektrochemie pevné fáze (SSE; z angl. "Solid State Electrochemistry"). Základem měření je jednoduchá sestava nazývaná elektrograf; klasická verze uspořádání je uvedena na **obr.** dole vlevo, poněkud modifikovaná na schématu vpravo.

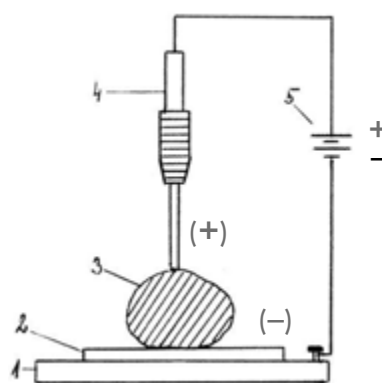
● **Pohled do historie** ... O zavedení elektrografické techniky a její počáteční rozvoj se zasloužil sovětský chemik *Glazunov* [1], který ji koncem 20-tých let min. st. navrhnul jako jednoduchou a rychlou metodu ke zkoušení složení kovů a slitin. Některé zdroje uvádějí, že nezávisle na něm objevil měření na prakticky stejné bázi také německý chemik *Fritz*, jenž je popsal pod názvem "Elektro-Tüpfelmethode" (neboli „Elektrotečkovací metoda“ [2]). Pro svoji jednoduchost i flexibilitu se technika brzy rozšířila a nové aplikace se začaly objevovat v řadě evropských zemí (Anglie, Belgie, Polsko, Španělsko a Švýcarsko), ale i jinde ve světě (USA, Austrálie). Z jednotlivců na tom měl zřejmě největší zásluhu *Feigl* z vídeňské univerzity, jeden ze zakladatelů klasické (mikro)analýzy na bázi tečkovacích reakcí [3]. Elektrografie se tak dostávala i do širší praxe, mj. se osvědčila při zkoušení kvality povrchové struktury kovů nebo k důkazům různých kovů ve slitinách a dalších kovových výrobcích; např. pro pohotovost odlišení pochromovaného a poniklovaného plechu.

V zemích bývalého Československa postupy elektrografie nejvíce rozpracoval *Jirkovský* (ÚTH Příbram), který ji jako vůbec první začal používat k rozboru minerálů a hornin [4] a navrhl i řadu postupů pro potřeby hutnictví a slévárenství [5]. Na možnosti elektrografie v mikroměřítku pro analýzu nerostů umně navázal *Rost* z PŘF UK Praha [6]. Postupně se přidávali i další popularizátoři; např. *Okáč* z brněnské a *Hovorka* z pražské techniky, kteří ji zavedli do vysokoškolských laboratorních cvičení a/nebo propagovali ve svých učebnicích [7,8]. Byli tu i uživatelé z výzkumné praxe, přicházející s dalšími úpravami původního experimentálního uspořádání, včetně sestav pro terénní analýzu. Poslední dobou se využití elektrografie objevuje už jen výjimečně; příkladem je slovenský pedagog *Tomeček* (z VŠ Banská Bystrica), který ji na síti doporučuje k didaktickým účelům – pro laboratorní výuku studentů středních i vysokých škol [9].



Obr.: Experimentální uspořádání pro elektrografii. Varianta 1 (schéma dle Jirkovského [4,5])

Legenda: D ... stojan, S ... svorka pro uchycení kovové anody (+); A ... anoda, N ... testovaný materiál (kusový kov resp. minerál); P ... filtrační papír nasycený roztokem činidla; Al ... hliníková katoda (-). (Pozn.: Zvolené symboly pocházejí z původního nákresu, zveřejněného v práci [5]).



Obr.: Experimentální uspořádání pro elektrografii. Varianta 2 (schéma podle Tomečka [9])

Legenda: 1 ... hliníková destička, sloužící jako katoda; 2 ... filtrační papír (čtverec 2×2 cm); 3 ... analyzovaný vzorek (vodivý materiál); jako anoda; 4 ... konektor (měděný kolík a plastová izolace), zprostředkující elektrický kontakt anody; 5 ... baterie (zdroj vnějšího stejnosměrného napětí).

■ **PRINCIPY** ... Elektrografie je v podstatě **elektrolýza**; tradiční uspořádání pak reprezentuje (a) **vnější elektrolýza**, se zapojenou baterií v obvodu (případ obou schémat na předchozí str.); možná alternativa je (b) **elektrolýza přes voltaický článek**, jenž se vytváří tehdy, pokud **jednu z elektrod tvoří záměrně zvolený vysoce ušlechtilý materiál**.

■ **Sestavy fungující na principu vnější elektrolýzy** ... Jako (-) **katoda** vystupuje nejčastěji (i) **hliníková destička***, na níž je položen (ii) **filtrační papír** a ten zvlhčuje (iii) **roztok elektrolytu** (např. KNO_3 či K_2SO_4), obsahující dané (iv) **čínidlo**. Vlastní článek dotváří kombinovaná (+) **anoda**, neboli samotný (iv) **vzorek v pevném stavu** (např. kus kovu, slitiny nebo studovaný nerost) plus (v) **dodatečný kontakt**, zprostředkovávající propojení s elektrickým okruhem.

*) Jak uvádí *Jirkovský* ve svém rozsáhlém referátu [5], první uspořádání, s nimiž experimentoval *Glazunov*, obsahovala namísto hliníkových desek malé železné desky. Ty se však pro svoji náchylnost k oxidaci povrchu a rychle postupující korozi neosvědčily a český průkopník elektrografie, jenž se sovětským kolegou spolupracoval, používal sám pouze desky z odolnějšího hliníkového plechu.

● Po zapojení stejnosměrného napětí nastává **anodické rozpouštění vzorku**, kdy **kationty přecházejí do roztoku elektrolytu na filtračním papíru** a ihned **zreagují** s přítomným **analytickým činidlem**, což se projeví příslušnou barevnou změnou. **Jednotlivé pochody** pro (i) **modelový kov**, resp. (ii) **minerál** lze znázornit následujícími úhrnnými rovnicemi, např.:



● Po přerušení vnějšího zdroje napětí a tím i orůtoku proudu lze pozorovat na filtračním papíru **charakteristické barevné skvrny rozpouštěného komplexu (1b)**; viz **obr.** vpravo), popř. **povlaku sraženiny (2b)**, jež dokazují přítomnost testovaného kationtu kovu, Me^{n+} , v analyzovaném vzorku.



Obr.: Elektrografický otisk po analýze rudy s obsahem nikelinu (NiS) ► (Jeho přítomnost byla identifikována reakcí s dimethylglyoximem; přičemž původně růžovočervené skvrny, zobrazující žilkovitou strukturu minerálu v mateční rudě, jsou na černobílé reprodukci patrné jako černé skvrny)

● Vlastní **provedení experimentu v režimu vnější elektrolýzy** víceméně vyplývá z předchozího popisu. Připraví se **hliníková destička** a (kusový) **vzorek**, který musí být dobře vodivý. Na destičku se položí **filtrační papír**, obsahující **roztok elektrolytu a čínidlo**, které dává s ionty kovu požadovanou reakci, a přitiskne vzorek. Jakmile tuto sestavu spojí s elektrickým okruhem **přitisknutý kontakt** (např. běžný konektor ve tvaru banánku; viz obr. na předchozí str. vlevo), **nastává elektrolýza** a obvodem začnou přecházet ionty kovu z anody do filtračního papíru s elektrolytem, kde zreagují dle (1b) resp. (2b) dříve, než mohou dospět k hliníkové katodě. Tím se získá **reálný obraz** o složení studovaného materiálu – věrný **grafický zápis** v místech právě proběhlé reakce elektrolyticky zoxidovaných iontů s činidlem (viz obr. nahoře).

Pozn.: Popsané uspořádání i samotné provedení elektrografie mohou ztráknit některé úpravy používaných komponent a/nebo postupů, aplikovatelné *a priori*, popř. i v průběhu pokusu.

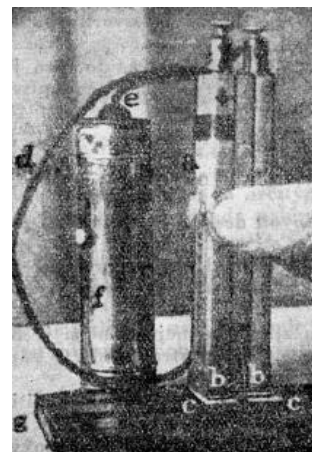
(i) **Náhrady za filtrační papír(y).** Namísto filtračního papíru jsou vhodnější průhledné celofánové fólie. Jsou elektricky propustné, tj. dovolují pronikání iontů, mohou být důkladně nasyceny činidlem, a jako takové dobře přilnou k povrchu testovaných předmětů. Především však umožňují získat ostřejší obraz, protože na nich nedochází k nežádoucímu rozpíjení skvrn, jako je tomu u pórovitého filtračního papíru. Toto je výhodné např. při elektrografickém snímání jemných povrchových struktur hornin s rozptýlenými materiály. Celofánové fólie, popř. i pergamenový nebo neklížený bankovkový papír, nabízejí i další možnost. Analyzovat lze totiž i otisky vzorků u cenných uměleckých předmětů nebo mincí. V takových případech se celofán celý namočí do roztoku elektrolytu a ještě vlhký se přiloží a přitiskne na zkoumaný předmět. Po elektrolytické expozici se fólie namočí do připraveného činidla a usuší se. Získá se tak opět reprezentativní grafický obraz, tentokrát otisk.

(ii) **Úprava katody.** Normálně používanou hliníkovou destičku někdy nahrazuje plastový proužek obalený hliníkovou fólií (např. známý *Alobal*[®]), čímž se vytvoří dobře vodivé prostředí. (Podobný *Staniol*[®] je již méně vhodný, neboť obsahuje větší množství cínu, jenž se pasivuje a tím zhoršuje vodivostní charakteristiky.)

(iii) **Působení činidla** lze provést rovněž jako nanesení ještě před připojením kontaktu k anodě, pokud není vhodné jej přidávat k elektrolytu. Anodické rozpouštění vzorku může také proběhnout bez přítomnosti činidla, které se přikápně až po určité době expozice analyzovaného vzorku. Konečně třetí doporučovaná varianta je aplikace činidla v podobě „psaní pomocí barevných kovů“, realizovaná tak, že se filtrační papír pokryje specifickým činidlem rovnoměrně a vzorkem se píše po papíru jako tužkou; rozpouštějící se vzorek tak za sebou zanechává odpovídající barevnou stopu.

(iv) **Zobrazování vyloučených iontů v sérii.** Občas je výhodné získat jedinou expozicí obrazy vyloučených kationtů v jedné sérii, na více filtračních papírech, které jsou navrstvené na sobě. Podmínkou je kvalitní ovlhčení všech dílčích vrstev elektrolytem. Jinou úpravou představuje pás filtračního papíru, na němž je nakapáno více činidel navzájem oddělených úzkými zónami (pásky) parafinu. Tento způsob je výhodný např. při multi-elementární (víceprvkové) analýze slitin a minerálů. Opatrným přikládáním s postupnou expozicí vzorku působením jednotlivých činidel se dá účinně provést celkový rozbor a získat společný grafický záznam.

(v) **Kompaktní konstrukce elektrografů.** Byly popsány prototypy nebo i komerčně vyráběné sestavy určené pro speciální využití. Např. snímek na obr. vpravo znázorňuje zařízení, které navrhnul M. Hála, pracovník puncovního úřadu v Praze, ke kontrole pravosti kovových mincí či šperků z pohledu obsahu drahých kovů. (Velmi dobře se např. daly rozlišit zlato a stříbro reakcí s benzidinem za vzniku modrého zbarvení, kdy Au^{III} reaguje již po několika sekundách, zatímco oxidace s Ag^I vyžaduje až 30 s.) Byl sestaven i souprava v přenosné krabici, „*Portable Electrographic Kit*“, vyráběná svého času v USA a obsahující vedle přístroje i pomůcky pro práci v terénu, včetně potřebných standardů. Souprava byla údajně nabízena jako doplněk k Feiglově učebnici tečkovacích reakcí [3].



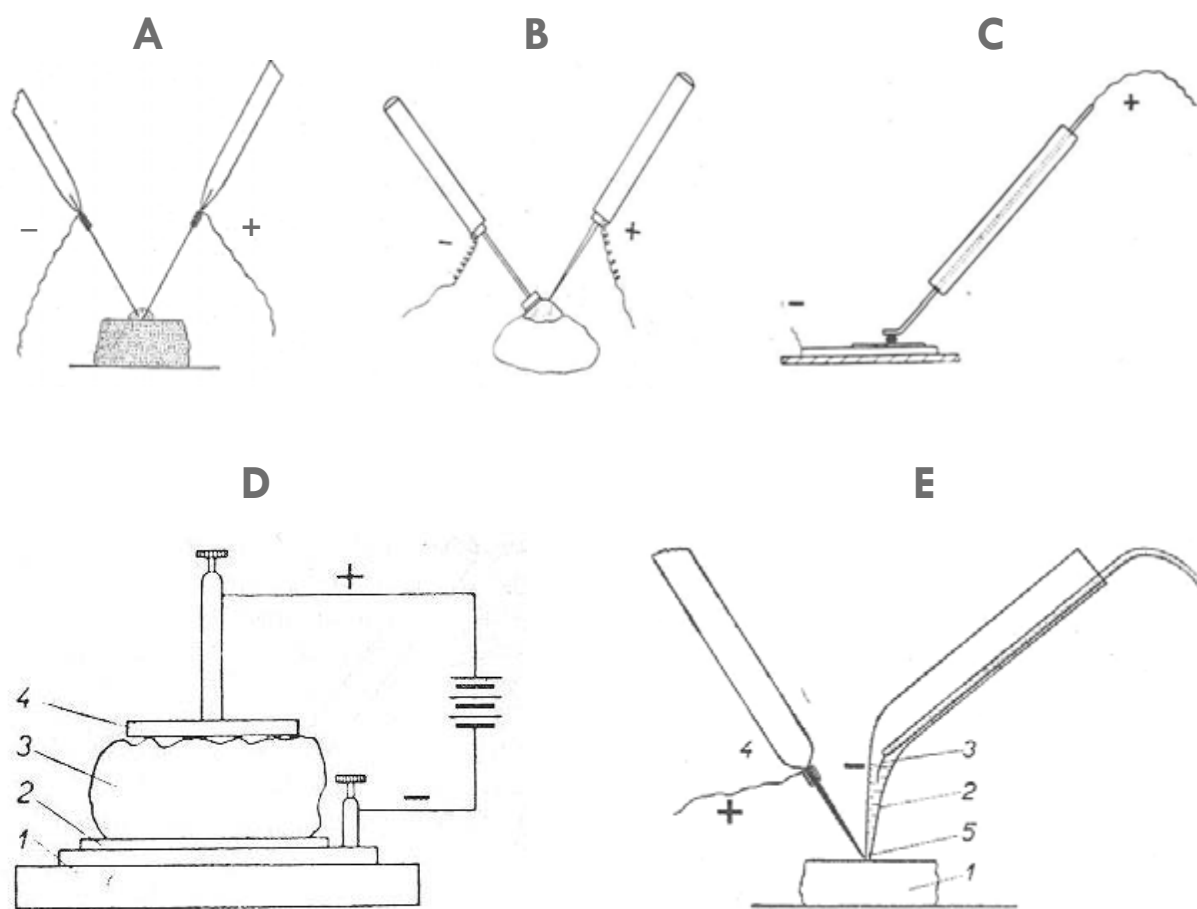
Obr.: Elektrograf pro potřeby puncovního úřadu ke zkoušení na přítomnost drahých kovů (s popisky specifikovanými v původní literatuře [5]) ▶

■ **Sestavy fungující na principu voltaického článku ...** Pokud se mezi (i+ii) dva kompaktní substráty ze dvou různých elektricky vodivých materiálů přitiskne (iii) filtrační papír nasycený elektrolytem (opět KNO₃ nebo Na₂SO₄), získá se elektrochemický článek, kde (-) **katoda** z ušlechtilějšího a (+) **anoda** z méně ušlechtilého materiálu, kterým je (iv) vzorek, vytvářejí proud, jehož intenzitu i směr toku kontroluje (v) citlivý galvanometr zapojený v elektrickém obvodu.

● Používané sestavy obvykle tvoří zlatá resp. platinová katoda, zatímco anoda je výše zmíněný méně ušlechtilý kov nebo podobný materiál, tj. v obou případech analyzovaný vzorek. V úvahu přichází i grafitová katoda, kdy výsledná uspořádání již připomínají pozdější konfigurace z elektrochemie pevné fáze [2,10].

■ **Miniaturizované sestavy** ... 30-tá až 60-tá léta poloviny min. st., kdy elektrografie v českých zemích zaznamenala asi největší rozmach, byla zároveň obdobím, kdy se rozvíjela zajímavá oblast kvalitativní analytické chemie – důkazy prvků a sloučenin v mini- a mikroměřítku a kde bylo využito i principů elektrografie [6,7].

■ Následující série obr. a schémat (A-E) přibližuje uspořádání, u nichž byla taková kombinace elektrografie a mini- resp. mikro-konfigurace využita v praktické analýze. Fungování vesměs jednoduchých sestav je patrné přímo z jednotlivých nákresů, přičemž případná specifikace je uvedena v legendách příslušných obrázků.



Obr.: Elektrografie v miniaturizované podobě v analýze nerostů. Schémata uspořádání (dle [6,7])
A: Elektrolytické rozpouštění na nábrusu v kapce elektrolytu; **B:** Elektrografie kousků nerostu v hlušině;
C: Elektrografie zrnka minerálu; **D:** Elektrografie při analýze nerostů, celkové schéma (1: Al-katoda, 2: filtrační papír napojený elektrolytem, 3: vzorek nerostu, 4: Fe-anoda); **E:** Elektrografie v kapiláře (1: nábrus, 2: činidlo v kapiláře, 3: Pt-drátek jako katoda, 4: Pt-anoda a 5: sraženina jako vzorek).

■ **SPECIFIKA ELEKTROGRAFIE** ... Z pohledu data objevu i následného rozvoje mohou být elektrografická měření charakterizována jako klasická technika anorganické kvalitativní analýzy. Ve srovnání s jinými elektroanalytickými měřeními má některé výhody, které mohou být zajímavé i pro současné potřeby, jak dokládá následující výčet a stručný komentář:

■ **Minimální náklady a jednoduché provedení experimentů** ... Dá se říci, že elektrografie představuje jedno z nejlevnějších a zároveň nejjednodušších instrumentálních měření vůbec. Nicméně i zde platí, že kvalitní provedení elektrografických záznamů vyžaduje určitý cvik a zkušenost.

■ **Minimální úpravy vzorků a možnost analýzy v pevném stavu** ... Již samotný fakt, že se vzorky analyzují v pevném stavu je zvláštnost a většinou i výhoda elektrografie. Není tak třeba mnohdy problematické převádění studovaného materiálu do roztoku, pouze se zbaví povrchových nečistot, popř. i odmastí ve vhodném rozpouštědle. V případě, že vzorek není kompaktní (tj. kusový), je možno jej zvlhčit použitým elektrolytem a připravit soudržnou hmotu, popř. i slisovat do tablet. Důležité je i to, že analýza obvykle probíhá bez porušení vzorků.

■ **Krátká doba analýzy** ... Doba trvání elektrolytické expozice se pohybuje v řádu desítek sekund; samotná analýza pak maximálně v minutách. Složitější mohou být simultánní analýzy, kdy je třeba více analytických činidel naráz nebo používané reakce vyžadují zvláštní režim.

■ **Využívání klasických chemických reakcí** ... Již od prvopočátků existence techniky byly pro identifikaci elektrolyticky vyloučených iontů voleny reakce s klasickými analytickými činidly, a to v celé jejich šíři – od vybraných anorganických iontů, přes typické komplexotvorné látky, až po vysoce selektivní a speciálně volená organická činidla; viz také **DODATEK**.

■ Jsou tu však i nevýhody resp. omezení, vyplývající z minimalistického uspořádání a faktu, že značná část experimentu závisí na subjektivních faktorech, jakými jsou (i) požadavky na manuální zručnost a (ii) vizuální vyhodnocování elektrografických záznamů, které není tak spolehlivé jako standardní elektronické snímače. Značným limitem jsou určitě (iii) malé předpoklady pro kvantitativní analýzu, která je v řadě případů prakticky neproveditelná.

■ **VYUŽITÍ TECHNIKY** ... Jak již bylo nejménou zdůrazněno v předchozím textu, doménou elektrografie je hlavně anorganická kvalitativní analýza.

■ Předmětem zájmu jsou především všeobecně rozšířené kovy, tzn.: Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Al, Sn, Zn, Pb, Cd, Cu a Hg, ale i některé méně běžné elementy, polokovy a drahé kovy nevyjímaje: Bi, Sb, In, Ge, As, Se, Ag, Au a Pt. Vybraná činidla pro identifikaci elektrolyticky vyloučených iontů i některé podmínky pro vyvolávání příslušných elektrografických záznamů shrnuje následující tabulka:

Prvek	Elektrolyt	Činidlo na vyvolávání	Barva
Fe	5% KNO ₃	5% K ₄ Fe(CN) ₆	modrá
Cu	5% KNO ₃	5% K ₄ Fe(CN) ₆	hnědočervená
Cu	5% KNO ₃	benzoinoxim rubeanovodík	zelená zelenočerná
Ni	5% KNO ₃	1% dimethylglyoxin	třešňově červená
Pb	5% KNO ₃	1% K ₂ Cr ₂ O ₇ ; octová 10% KJ	žlutá žlutá
Sn	5% HCl	kakothelin	fialová
Ag	5% KNO ₃	K ₂ CrO ₄	oranž. červená
Al	5% KNO ₃	alizarin, alumon	červená

◀ **Tabulka:**

*Přehled činidel
používaných
v elektrografické
analýze osmi
vybraných kovů
(dle cit. [5])*

■ Mezi analyzovanými materiály a vzorky, které musí být elektricky vodivé, jsou nejčastěji uváděny: (i) kovy (pro určení stop znečištěnin), (ii) slitiny, (iii) minerály a horniny, (iv) mince a kovové šperky, a (v) umělecké a starodávné předměty.

■ Většina experimentů bývala koncipována pro (i) standardní laboratorní podmínky, ale elektrografie z důvodu své jednoduchosti je přímo předurčena i pro (ii) terénní analýzy. Jeden z takových aparátů vyvinul také český lídr oboru, R. Jirkovský, a to v přímé spolupráci s objevitelem techniky Glazunovem; viz **obr.** vpravo a autentická reprodukce snímku.

■ Obvykle byla zdůrazňována (iii) didaktická hodnota elektrografie k laboratorní výuce středoškolských i vysokoškolských studentů, většinou jako doplňek ke cvičením z tradiční chemické analýzy a při dokazování běžných anorganických kationtů a aniontů.



Obr.: Přenosný elektrograf "Glazunov-Jirkovský"

■ **ZÁVĚR** ... Hlavním záměrem tohoto textu bylo hlavně připomenutí elektrografické analýzy jako takové. Tato technika je dnes již téměř zapomenuta, ačkoli se jí v době největšího rozmachu (v dekadách kolem poloviny minulého století) předpovídala v rámci elektroanalýzy slibná budoucnost. Nakonec však musela přepustit pozici obdobným, ale účinnějším postupům elektrochemie pevné fáze (SSE [2]), popř. měřením, kde se používají tzv. elektroaktivní uhlíkové pastové elektrody (CPEE [10]) a některé příbuzné konfigurace.

■ LITERATURA:

- [1] Glazunov A.: *Chemie et Industrie* **21** (1929) 425-430.
- [2] Scholz F., Schröder U., Gulaboski R., Doménech - Carbó A.; Úvodní kapitola v knize: *The Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*, str. 4-6. Springer, Berlin; 2014.
- [3] Feigl F.: *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*, 3. vydání. Springer, Berlin; 1938.
- [4] Jirkovský R.: *Mikrochem.* **15** (1934) 331-336.
- [5] Jirkovský R.: *Vývoj elektrografie a její použití v hutnické praxi*. Písemný přepis přednášky. Vydavatelství Spolku chemikov, skupina ČSCH na Slovensku, Bratislava; 1951.
- [6] Rost R.: *Mikrochemické určování nerostů*, str. 17-31. SPN, Praha; 1961.
- [7] Okáč A.: *Výklad k základním operacím v chemické analýze*, str. 171-172. JČMF Praha, 1946.
- [8] Hovorka V.: *Anorganická chemie kvalitativní*, str. 155-156. Vyd. VŠCHT Praha, 1951.
- [9] Tomeček O.: *Elektrografická analýza*; kapitola v knize: *Kvalitativní chemická analýza*. Vydavatelství FPV Banská Bystrica, 2000.
- [10] Walcarius A.: *Electrochemistry of Solids*; kapitola 7.2., v knize: Švancara I., Kalcher K., Vytřas K., Walcarius A.: *Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes*, str. 158-162: CRC Press, Vydavatelství Taylor & Francis, Boca Raton (FL, USA); 2012.

■ DODATEK: Přehled elektrografických důkazů vybraných kovů

■ V následujících odstavcích jsou shrnuty prověřené důkazy vybraných iontů kovů, které se běžně používají v tradiční chemické analýze a pomocí nichž je možná i identifikace elektrolyticky oxidovaných kovů v elektrografické analýze.

■ Celý výběr i jednotlivé předpisy důkazů byl převzat z učebního materiálu „*Elektrografická analýza*“, který je volně dostupný na Internetu *) a jenž sestavili Tomeček a Lichvárová (Katedra chémie FPOV UMB, Banská Bystrica; Slovensko). Příslušný text byl zrevidován, místy zkrácen a naopak doplněn obrázky, ale jinak byl ponechán v původní jazykové verzi, ve slovenštině.

Důkazy Ag

● Kyselina chlorovodíková, HCl, ako zriedená, dáva bielu zrazeninu chloridu strieborného AgCl. Zrazenina je citlivá na svetlo a biela škvrna na papieriku postupne fialovie až černie v dôsledku prebiehajúcej fotochemickej reakcie rozkladu AgCl a vylučovania striebra. Chlorid strieborný je nerozpustný v zriedených minerálnych kyselinách, ale rozpúšťa sa v zriedenom amoniaku, uhličitan amónnom $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a v tiosírane sodnom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ za vzniku stabilných komplexných zlúčenín.

● Jodid draselný, KI, vyzráža Ag^+ ióny ako žltú zrazeninu, rozpustnú v tiosírane sodnom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a nadbytku jodidu. Pridaním kvapky amoniaku na žltú škvrnu, obelie. Jodid strieborný sa nerozpúšťa v zriedených kyselinách, ani v uhličitan amónnom (rozdiel od AgCl), ani v konc. amoniaku.

● Alkalické chrómany, Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 a $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, dávajú s Ag^+ iónmi červenohnedé zrazeniny. Škvrny tejto farby na papieriku po expozícii a prikvapnutí činidla sa nemenia ani po pridaní koncentrovaného amoniaku, ani v kyseline dusičnej.

■ Príklady využitia: Uvedené reakcie sú vhodné na identifikáciu strieborných predmetov, zliatin a minerálov, ako sú *argentit*, Ag_2S ; *proustit*, Ag_3SbS_3 ; *stefanit*, Ag_5SbS_4 a niektoré ďalšie, obsahujúci stopy striebra.

Důkazy Au

● Mohrova soľ, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; na filtračný papier sa kvapne kvapka roztoku, priloží vzorka a exponuje. Za prítomnosti zlata vzniká typická tmavá škvrna.

● Chlorid cínatý, SnCl_2 ($w = 10\%$ v HCl $c = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$), redukuje trojmocné zlato Au^{III} , kedy vzniká tzv. *Cassiovo purpur*, forma koloidného zlata (**obr.**) Po pridaní činidla a expozícii vzniká ružová až purpurová škvrna.



Obr.: Cassiovo purpur (koloidné Au)
vľavo ... v roztoku pri dvoch rôznych pH
vpravo ... častice zlata pod mikroskopom

● Síran anilínu (nasýtený roztok v kyseline sírovej, $c_M = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$) dáva s trojmocným zlatom modré až zelené zrazeniny. Reakciu dôkazu neruší prítomnosť Ag^+ , Pb^{2+} a Cu^{2+} .

■ Príklady využitia: Popisované reakcie sa uplatnia pri dôkazoch zlata v drahých zliatinách, ale i niektorých mineráloch, jako *sylvanit*, AuAgTe_4 a ďalšie telluridy. Sú rovnako známe špeciálne úpravy elektrografického postupu pri identifikácii zlata vo šperkoch.

*) <http://naturescience.fhvp.unipo.sk/chemia/elgraf.htm>; volně dostupný dokument, staženo: 1. 4. 2017.

- Kyselina askorbová redukuje Au^{3+} ióny. Po expozícii a pridaní činidla sa filtračný papierik vysuší a obzerá pri dobrom svetle. Ružová až fialová škvrna je dôkazom prítomnosti zlata v skúmanej vzorke. Dôkaz ruší prítomnosť striebra.

Dôkazy Cu

- Alkalické hydroxidy, keď pôsobi na exponovaný papierik, vylučujú svetlomodrú zrazeninu hydroxidu meďnatého $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Miernym zahriatím nad plameňom kahana hnedne – tvorí sa CuO . Za prítomnosti kyselín (citrónová, vína) sa hydroxid nevyzráža, vzniká len fialovo-modrý odtieň.

- Amoniak dáva s iónmi Cu^{2+} svetlomodrú škvrnu, ktorá po pridaní nadbytku činidla sa mení na modrofialovú. Vzniká tetraamminmeďnatý komplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (**obr.**), z ktorého sa dá pridaním hexakvanoželeznatanu získať hnedá škvrna.



Obr.: Komplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
vľavo ... po vytvorení v roztoku
vpravo ... vysušený, v pevnom stave

- Jodid draselný, KI , ktorý sa kvapne na roztok Cu^{2+} iónov na papieriku dáva bielu zrazeninu jodidu meďného, Cu_2I_2 . Postupne hnedne od vylučovaného elementárneho jódu. Pridaním kvapky škrobového roztoku škvrna zmodrie. Prikvapnutím roztoku sódy táto škvrna úplne zmizne. Dôkaz rušia prítomné ióny železa.

■ **Príklady využitia:** Reakcie uvedených dôkazov medi sú vhodné na určenie jej prítomnosti v zliatinách (bronz, mosadz) a v sulfidových mineráloch, ako *chalkozín*, Cu_2S ; *covellin*, CuS ; *chalkopyrit*, CuFeS_2 ; *bornit*, Cu_5FeS_4 ; *tetradrit*, Cu_3SbS_3 a ďalšie.

Dôkazy Pb

- Kyselina sírová reaguje s iónmi Pb^{2+} za vzniku bielej zrazeniny. Na exponovaný papierik sa kvapne kvapka zriedenej kyseliny sírovej. Na bielu škvrnu sa kvapne roztok jodidu draselného. Vzniká intenzívne žltá škvrna PbI_2 . Olovnaté ióny sa dokážu rovnako po pridaní síranu olovnatého, chloridu cínatého a jodidu draselného. Vzniká oranžovo-červená škvrna zrazeniny $2\text{PbI}_2 \cdot \text{SnI}_2$.

- Chróman draselný, K_2CrO_4 , vyzráža sýto žltú zrazeninu, nerozpustnú v kyseline octovej a v amoniaku. Rozpúšťa sa v kyseline dusičnej a roztokoch alkalických hydroxidov. Kvapnutím týchto činidiel sa papierik so škvrnkou chrómanu olovnatého PbCrO_4 dochádza k jej rozpúšťaniu a škvrna mizne. Reakcia dôkazu olova chrómanmi je citlivá po dlhšej expozícii vzorky. Ruší prítomné striebro, Ag^+ ióny dávajú hnedočervenú škvrnu.

- Jodid draselný, KI , dáva žltú zrazeninu jodidu olovnatého PbI_2 (**obr.**) Jodid draselný sa môže kvapnúť na papierik. Pri expozícii vzniká okamžite žltá škvrna. Reakcia je špecifická a citlivá zvlášť po dlhšej expozícii vzorky. Podobne reagujú Sb^{III} a Bi^{III} , ale na rozdiel od jodidu olovnatého ich jodidy sú tmavšie a v horúcej vode nerozpustné.



Obr.: Jodid olovnatý v roztoku
vľavo ... zlúčenina v okamihu zrážania
vpravo ... po chvíľke, ako „zlatý dážď“

■ **Príklady využitia:** Olovo sa dobre dokazuje v mineráloch jako *galenit*, PbS a *altzit*, PbTe . Menej citlivé sú dôkazy olova v zložitejších a chemicky stabilných mineráloch, ako *zinckenit*, PbSb_2S_4 ; *boulangerit*, $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$; *burnonit*, PbCuSbS_3 a ďalšie.

Dôkazy Sn

- Sulfán (sulfánová voda) dáva z mierne kyslého prostredia hnedý sulfid cínatý SnS, u ciničitých iónov žltý sulfid ciničitý SnS₂. Obe zlúčeniny sú rozpustné v polysulfide amónnom, kedy sa vytvárajú komplexné formy [SnS₂]²⁻ alebo [SnS₃]²⁻.

- Chlorid železitý, FeCl₃, červenú škvŕnu. Na exponovaný papierik sa kvapne kvapka roztoku chloridu železitého (w = 3%) a kvapka *Seignetovej soli* [vínan sodnodraselný, C₄H₄O₆KNa (10%)]. Za prítomnosti Sn²⁺ iónov vznikne červená škvŕna.

- Chlorid ortuťnatý a anilín. Filtračný papierik sa nasýti koncentrovaným roztokom chloridu ortuťnatého a exponuje. Potom sa prikvapne kvapka anilínu. Za prítomnosti katiónov Sn²⁺ vznikne čierno-šedá škvŕna.

■ **Príklady využitia:** Popisovanými roztokmi sa dokáže prítomnosť cínu v zliatinách, napr. biely plech alebo pájka (oba s obsahom 40-70% Sn a 60-30% Pb). Cín sa dokáže aj v mineráloch, ako napr. *cínovec / kasiderit*, SnO₂; *kolbeckín*, Sn₂S₃; *stanín*, Cu₂FeSn₄ a ďalšie sulfidy cínu.

Dôkazy Sb

- Sulfán, H₂S, či sulfid sodný, Na₂S, v mierne kyslom prostredí vyzráža oranžový sulfid antimonitý, Sb₂S₃, nerozpustný v zriedených kyselinách. Elektrografický dôkaz sa uskutoční najlepšie ak sa vzorka namočí do zr. H₂SO₄ a exponuje dlhšie ako u iných kovov. Na vlastný dôkaz sa použije sulfánová voda (nasýtený roztok sulfánu v destilovanej vode), alebo roztok sulfidu sodného.

- Tiosíran sodný, Na₂S₂O₃ · 5 H₂O, dáva s iónmi Sb³⁺ červenú zrazeninu, tzv. antimónovú rumelku Sb₂S₃ · Sb₂O₃. Elektrografický dôkaz sa uskutoční na filtračnom papierku so zrníčkom činidla a prikvapnutie destilovanej vody. Vzorka ovlhčená HCl sa položí na činidlo a exponuje; po 2-5 sec sa expozícia preruší, vzniknutá žltá škvŕna zahreje nad kahanom; žltá škvŕna sa zmení na oranžovú.

■ **Príklady využitia:** Na elektrografické dôkazy antimónu sú okrem čistého antimónu vhodné minerály: *antimonit*, Sb₂S₃; *allemonit*, SbAs; *tetraedit*, Cu₃SbS₃; *pyrargyrit*, Ag₃SbS₃; *ullmanit*, NiSbS; zo zliatin napr. zliatina s cínom (pre výrobu príborov), alebo olovom (odlievanie brokov).

Dôkazy Bi

- Sulfán, H₂S, v silno kyslom prostredí (pH 1) vyzráža čierny sulfid bismutitý, Bi₂S₃, nerozpustný v zriedených kyselinách, avšak rozpustný v koncentrovanejšom sulfide; vzniká žlkastý BiS₃²⁻. Na elektrografický dôkaz sa použije sulfánová voda (nasýtený roztok) a v druhom kroku roztok (NH₄)₂S.

- Jodid draselný, KI, dáva hnedú zrazeninu jodidu bismutitého, BiI₃. Jodid draselný sa kvapká priamo na papierik a škvŕna vzniká v okamihu. Reakcia je špecifická, ak se pridá nadbytočné množstvo jodidu; najprv sa vytvorí pomerančový BiI₄⁻, ktorý po dokladnom oplachu vodou mení farvu – hydrolýzou sa tvorí hnedý BiOI.

- Tiomočovina, CS(NH₂)₂, sa za prítomnosti iónov Bi³⁺ farbí na tmavožltou. Ako základný elektrolyt sa použije zriedená kyselina chlorovodíková. Na takto navlhčený papierik sa položí zrníčko tiomočoviny. Po jej rozpustení sa exponuje.

■ **Príklady využitia:** Pro elektrografickú analýzu možno voliť minerály: *bismit*, Bi₂O₃; *bismuthinit*, Bi₂S₃; *bismuthit*, Bi₂O₃·BiOHCO₃; *tellurobismuthit*, Bi₂Te₃; zo zliatin napr. zmesi Bi+Zn+Sn+Pb, ktoré sú mimoriadne ľahko taviteľné (s teplotou tavenia pod 50 °C) a preto sa používajú napr. do bezpečnostných alarmov.

Dôkazy Fe

- Alkalické hydroxidy a amoniak vyzrážajú hnedú zrazeninu hydroxidu železitého $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Na filtračnom papieriku vzniká hnedá škvrna. Pridaním kvapky zriedenej minerálnej kyseliny (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) sa zrazenina rozpúšťa a škvrna zmizne.
- Tiokyanatan draselný, KSCN , alebo tiokyanatan amónny, NH_4SCN , v slabo kyslom alebo neutrálnom prostredí dávajú so železitými iónmi krvavočervenú škvru na exponovanom papieriku. Reakcia dôkazu je citlivá. Rušia maskovacie činidlá, ako fluoridy, fosforečnany, vínany a oxaláty.
- Hexakynoželesnatan draselný (žltá krvná soľ, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) v neutrálnom alebo slabo kyslom prostredí dáva charakteristickú modrú škvru tzv. *Berlínskej modrej*.
- Príklady využitia: Okrem bežných zliatin, vrátane rôzne ocele, železo sa dá elektrograficky dokázať vo viacerých mineráloch, ako *magnetit*, Fe_3O_4 ; *pyrit* a *markazit*, FeS_2 ; *pyrrhotín*, Fe_5S_6 ; *chalkopyrit*, CuFeS_2 ; *bornit* Cu_5FeS_4 ; a v malom množstve (pod 0,1%) i v iných mineráloch, napr.: *chalkozín*, Cu_2S a *nikelín*, NiAs_3 .

Dôkazy Co

- Sulfán (sulfánová voda) alebo sulfid amónny, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, z neutrálneho roztoku kobaltových solí vyzrážajú čierny CoS . Z kyslých roztokov zrazenina nevzniká; acidita sa otupí octanom sodným. Na filtračný papierik po expozícií sa kvapne octan sodný a činidlo; kobalt identifikuje čierna škvrna.
- Alkalické hydroxidy dávajú modrú zrazeninu hydroxo-solí kobaltu. V nadbytku činidla modrá farba prechádza na ružovú, ktorá postupne hnedne. Reakcia sa urýchli pridaním H_2O_2 ($w = 3\%$).
- Dusitan draselný, KNO_2 , z prostredia CH_3COOH vyzráža žltú zrazeninu, rozpustnú v minerálnych kyselinách. Na filtračný papierik sa kvapne dusitan alebo kyselina octová a dlhšie exponuje. Potom sa pridá zrníčko pevného KNO_2 a kvapka zr. CH_3COOH , po chvíli vzniká žltá škvrna.
- Príklady využitia: Kobalt sa elektrograficky dokáže v mnohých mineráloch, medzi nimi *kobaltín*, CoAsS ; *glaukodot*, $(\text{Co}_2\text{Fe})\text{AsS}$; *linneit*, Co_3S_4 ; stopy kobaltu odhalí napr. *pyrrhotín*, $\text{Fe}(\text{Co})\text{S}$.

Dôkazy Ni

- Alkalické hydroxidy vyzrážajú hydroxid nikelnatý $\text{Ni}(\text{OH})_2$ zelenej farby. Zrazenina nevzniká za prítomnosti organických kyselín (vinná, citrónová a ďalšie), pretože ióny Ni^{2+} sú maskované.
- Amoniak dáva s iónmi Ni^{2+} zelenú zrazeninu, ktorá pridaním nadbytku činidla prechádza na modrofialovú škvru amminkomplexu niklu, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.
- Dimethyldioxím (DMG, Čugajevo činidlo) je najcitlivejším testom na dôkaz niklu (**obr.**) Na filtračný papierik sa kvapne nasýtený roztok hydrogenfosforečnanu, Na_2HPO_4 (činidlo, ktoré viaže rušiacie katióny). Po expozícií sa prikvapne činidlo DMG a odymí amoniakom. Už za prítomnosti stôp Ni^{2+} iónov škvrna ružovie. Reakcia je špecifická a dôkaz citlivý len v neutrálnom alebo alkalickom prostredí. Prítomnosť iónov Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} neruší, ale znižuje citlivosť dôkazu a postup je nutné ďalej upraviť (použiť špecifické maskovanie).



Obr.: Komplex $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$
vľavo ... po vytvorení v roztoku
vpravo ... vysušený (ako prášok)

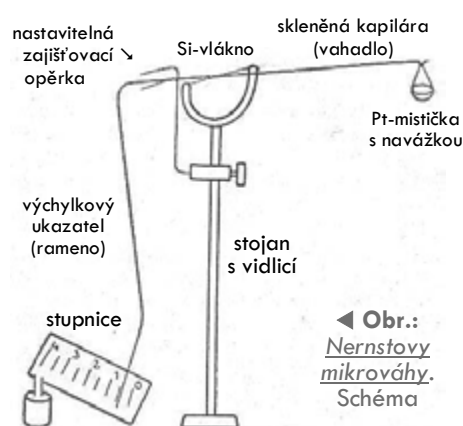
- Príklady využitia: Nikel možno elektrograficky identifikovať v mineráloch (napr. *nikelín*, NiAs_3 ; *millerit*, NiS); stopy niklu v mnohej železnej rude dovoľí uzrieť klasická reakcia s DMG.

MIKROELEKTROANALÝZA

■ **DEFINICE** ... Speciální oblast elektroanalytických měření, kterou lze rozdělit na tři různé, **A KLASIFIKACE** víceméně samostatné obory, u nichž každý reprezentuje prefix "**mikro** (μ)" poněkud jinak, přičemž důvodem je jejich specifický vývoj, jmenovitě:

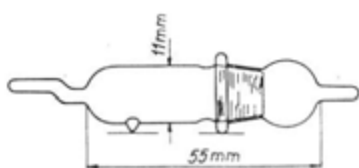
(a) **Mikroelektroanalýza jako součást mikroanalýzy** ... Společným jmenovatelem všech mikroanalytických měření, ať už klasických na principu chemických reakcí, nebo s instrumentální detekcí / indikací, jsou mikrogramová nebo i sub-mikrogramová množství vzorků, které se analyzují. Příslušné vybavení je adekvátně zmenšeno, ale nemusí nutně jít o konstrukce v mikroměřítku, což se týká i elektrod a dalšího příslušenství pro elektrochemická měření.

● **Pohled do historie** (dle cit. [1-5]) ... Počátky mikrochemie jako takové sahají do druhé poloviny XIX. století, tedy do období, kdy se teprve formovaly jednotlivé fyzikálně-chemické a chemické disciplíny. Nejvýznamnějšími představiteli vrcholné éry oboru (20-tá až 40-tá léta XX. století) byli rakouští chemici *Emich* (Univerzita Karla Františka Graz) a *Pregl* (Univerzita Innsbruck), který založil i úspěšnou školu organické mikrochemie. Za zmínku stojí, že analýzou látek ve velmi malých množstvích se zabýval i německý fyzik *Nernst*, jedna z vůdčích osobností evropské elektrochemie počátku minulého století. Mimo jiné navrhl a zkonstruoval vlastní prototyp torzních vah pro miligramové vzorky, a to s citlivostí až 0,05 mg; viz **obr.** (Takové navážky mu sloužily např. pro určování hustoty par za vysokých teplot.)



● Za zakladatele československé mikrochemie bývá pokládán *Bořický* (se zaměřením na mineralogii a působící již v raných dekádách), kdy se tato disciplína se rozvinula nejprve na brněnské technice (*Dubský a Okáč*) a poté i v Praze (*Komárek a Rost*). Není bez zajímavosti, že o obor se zajímal i objevitel polarografie *Heyrovský*, který dokonce krátce působil v čele nově ustanovené *Československé mikrochemické společnosti*.

● Metody analýzy velmi malých množství vzorků, ať již klasickou cestou, nebo s využitím jednodušších přístrojů, charakterizovaly mnohdy unikátní experimentální sestavy a pracovní postupy, ale i značné požadavky na manuální zručnost při zhotovování potřebné výbavy. Elektrochemická měření zastupovaly různé úpravy potenciometrických titrací nebo klasických metod z elektrogravimetrie a polarografie.



Obr.: Speciální navážovací nádoba (tzv. prasátko)

Ještě v 50-tých letech min. st. byla mikrochemie vydávána za perspektivní, ale předpovědi se nenaplnily a obor postupně skomíral, až se stal okrajovou specializací. Dnes lze jen spekulovat, co bylo příčinou, ale svoji úlohu určitě sehrály zmíněné nároky na provedení i pořízení množství speciálního vybavení (viz také **obr.** vlevo). Ale především tu byl razantní nástup instrumentálních technik z oblastí spektrometrie a analytických separací, které byly schopny provádět složité rozborů spolehlivě a rychle, a to i s velmi malým množstvím vzorku.

(b) **Elektrody a soubory elektrod miniaturních rozměrů v elektroanalýze** ... Již krátce po objevu prvních mikroelektrod a podobných konfigurací se tato kategorie vyčleňuje zvláště, přičemž důvodů je několik. Vedle samotné velikosti, kdy příslušný rozměr aktivní plochy (průměr nebo poloměr) jsou řádově μm či dokonce desítky až stovky nm, to určitě jsou (i) specifické chování elektrod, splňujících kritéria μ -elektrod, potom povětšinou (ii) atypické až kuriózní uplatnění v elektroanalýze, a v neposlední řadě i poměrně (iii) úzký okruh odborníků, který se této problematice věnuje.

● **Průkopnické konstrukce mikroelektrod** (dle [6,7]) ... Prvopočátky ale i objev(y) mikroelektrod nejsou datovány jednotně. K prvním konstrukcím určitě patří kapilární skleněná (mikro)elektroda ($CG_{\mu E}$; z angl. "Capillary Glass Electrode") k indikaci pH v buňkách rostlin, navržena již ve 20-tých letech min. st. Zřejmě vůbec první, cíleně zhotovený soubor mikroelektrod (MEA; "Micro- resp. Multielectrode Arrays") pak pochází z 50-tých let, soubory ultramikroelektrod (UME; "Ultramicroelectrode Ensembles") nastupují ještě o dvě desetiletí později.

(c) Elektrochemické systémy typu "Lab-on-a-Chip" ... Další pozoruhodné směřování, na němž je názorně doložena kompatibilita elektroanalýzy s nejnovějšími technologiemi a trendy, mezi které nepochybně patří (i) miniaturizace, (ii) elektronizace a digitalizace, či (iii) volba nových materiálů. Výsledkem jsou pak (a) kompletní elektrodové cely, popř. i (b) celé měřicí jednotky a segmenty, jejichž velikost se pohybuje v řádu jednotek až desítek milimetrů.

● **Historické souvislosti zavedení termínu "Lab-on-a-Chip (LOC)"** (dle [8-10]) ... Elektroanalytická mini-zařízení typu LOC jsou nedílnou součástí dnes již rozvětvené rodiny instrumentálních minisystémů poslední generace, nazývané nejprve celé mikroanalytické systémy (μ -TAS; z angl. "Micro Total Analysis Systems"), popř. elektromechanické mikrosystémy (MEMS; "Micro ElectroMechanical S."). Pocházejí opět z poloviny minulého století a objevují se souběžně s tím, jak se začaly ve velkém vyrábět elektronické integrované obvody, nyní nazývané "**čipy**" (angl. "Chips"), které znamenaly revoluci v rozvoji analytické instrumentace.

● Pojmenování "**Lab-on-a-Chip / LOC**" (čili přeneseně „celá laboratoř na jednom čipu“) se údajně objevuje poprvé v podobě konfigurace, jež fungovala jako miniaturní chromatograf. Z řady definic lze sestavit společné znění, že tento termín reprezentuje "miniaturní sestavy integrující funkce několika na sobě víceméně závislých laboratorních jednotek nebo operací". Prakticky všechna zařízení typu LOC jsou vyráběna lit(ho)ograficky, tj. strojním napařováním jednotlivých prvků a mikrovrstev na vhodné substráty, kde konkrétní materiály vystupují polovodiče, různé kovy, keramické materiály a křemíkové matrice. Konfigurace LOC jsou schopny pracovat v režimu HPLC, kapilární elektroforózy, imunoanalýzy nebo extrakce. Elektroanalytická měření pak zastupují průtokové minisystémy s amperometrickou či vodivostní detekcí. O popularitě celého oboru svědčí i to, že už řadu let má svůj stejnojmenný časopis, "Lab on a Chip" (viz [10] a obr. vpravo).

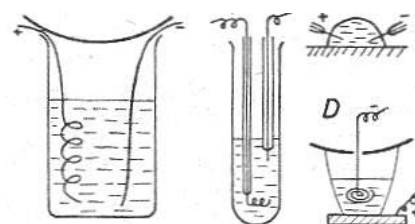


Obr.: Obálka časopisu "Lab on a Chip". Repro

■ **Mikroelektroanalýza: Přehled možností techniky (do poloviny min. st.)** ... Jak akcentují dobové práce a přehledné referáty, byly to především (i) rychlost, (ii) komfortní provedení a v řadě případů také (iii) vysoká selektivita, které přivedly četné autory k přizpůsobování elektroanalytických měření pro analýzy miligramových vzorků.

■ Z retrospektivního pohledu se zdá, že zásadní roli v rozhodování, která elektrochemická technika je pro mikrochemickou adaptaci vhodná, sehrál tehdejší stav instrumentace. Elektroanalytické mikrochemické postupy tak reprezentovaly hlavně (i) elektrolytické depozice v režimu elektrogravimetrie, (ii-a) přímé potenciometrické indikace a (ii-b) potenciometrické titrace, v pozdějším období i (iii) polarografie. Právě z těchto tří hlavních oblastí si lze představit některá vybraná měření a příslušné minisestavy poněkud podrobněji.

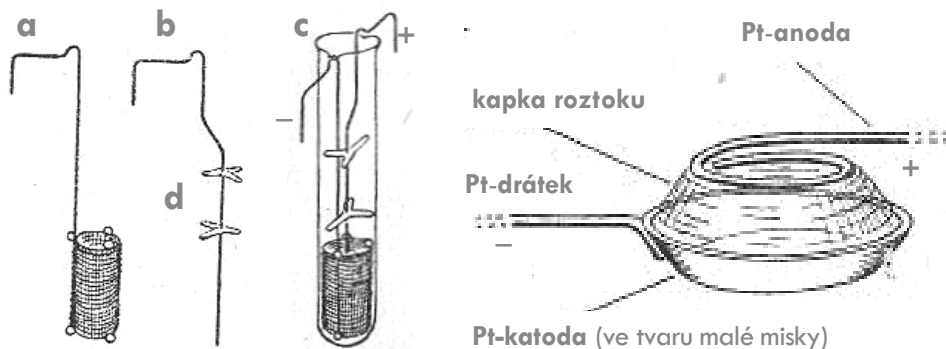
● **Mikroanalýza na principu elektrolýzy** ... Metodám mikrometrického stanovení předcházely jednoduché experimenty (viz obr.), kde elektrolýza vodných roztoků doplňovala důkazové reakce iontů kovů. Při použití dostatečně malých elektrod byly elektrolyzovány i roztoky velikosti kapky (vpravo nahoře), čímž bylo možné odhalit i sub-mikrogramová množství dokazovaných iontů.



Obr.: Různé aparátky pro kvalitativní elektrolýzu v malých objemech ►

(převzato z literatury, cit. [3])

■ V kvantitativní mikroanalýze byly takřka pokaždé voleny postupy s elektrodepozicí, aby bylo možno stanovované složky zvážit, tj. v podstatě miniaturizovaná elektrogravimetrie. Dvě možné sestavy pro tyto experimenty znázorňuje sled na **obr. dole**. Zcela vlevo jsou výrazně zmenšené Winklerovy elektrody: **(a) katoda** v tradiční podobě válcovité platinové síťky a **(b) anoda** ve tvaru drátku se dvěma skleněnými kolíčky k vycentrování uvnitř košíčku katody a jako ochrana proti spojení nakrátko (tzn. proti zkratování obou elektrod). Samotná elektrolyza se prováděla v malé zkumavce (pro objemy do 5 ml) a v tomto uspořádání byly vzorky elektrolyzovány při napětí vnějšího zdroje, $E_{vn} = 2\text{ V}$, přičemž vylučování depositů trvalo 10 až 20 minut.



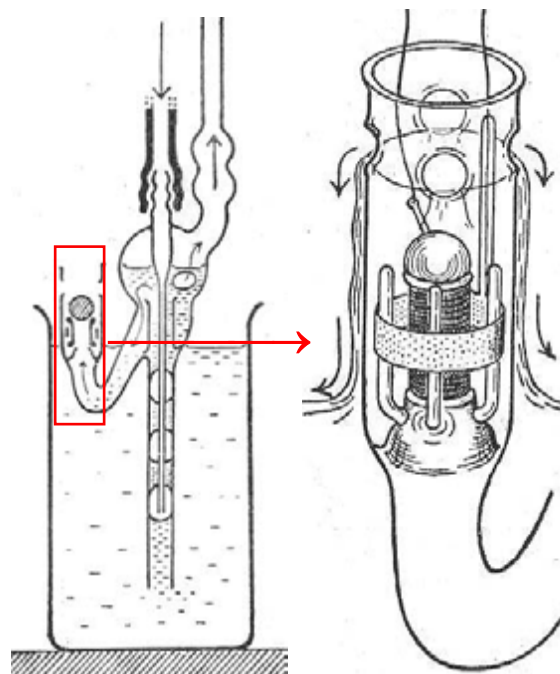
Obr.:
Mini-aparatura pro elektrolyzu v malé zkumavce a v kapce roztoku (podle [4])

Legenda: a ... katoda, b ... anoda, c ... kolíčky ze skla, d ... zkumavka, **uprostřed a vpravo:** kompletní uspořádání

Na **obr. vpravo** je pak načrtnuta a popsána aparaturka (cca 10× zvětšená), s níž se prováděla elektrolyza v kapce roztoku (s objemy kolem 0,1 ml). Umožnila ji platinová mistička s nakápnutým roztokem, kdy na vršek vzniklé kapky byla opatrně přitlačena ležatá spirála z platinového drátku. V tomto případě probíhala elektrolyza tak, aby proud nepřesáhl 2-3 mA po dobu až do 30 min.

■ Možnosti elektrolytických metod lze ještě demonstrovat na třetí ukázce, která znázorňuje opak předchozího přístupu a zároveň ukazuje, jak se tehdy prováděla stopová analýza. Taková měření umožnila elektrolyza velmi zředěných roztoků v aparátu na **obr. vpravo**, jež musela umožnit odebrat k analýze na poměry jiných mikrochemických experimentů až nebývalé velké objemy vzorků.

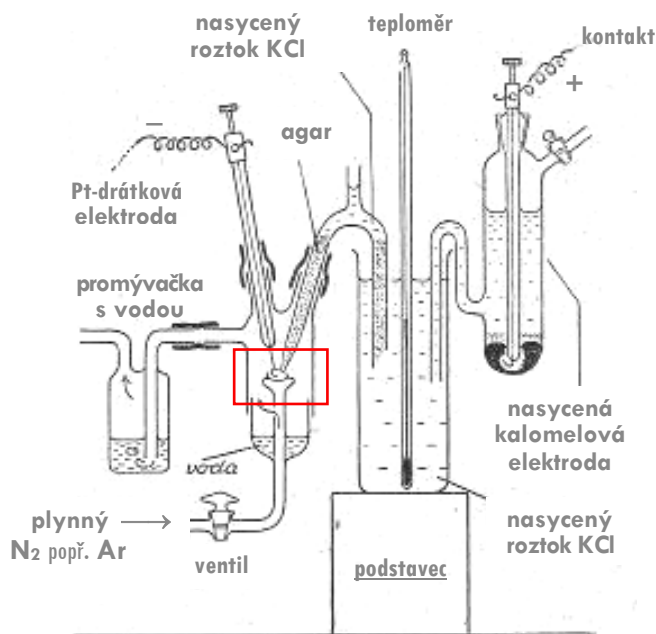
• Celý systém si vypomáhal tlakovým vzduchem, čímž proces elektrolyzy probíhal v mírně proudící kapalině, kterou vzduchové bubliny postupně protlačovaly skrz síťkovou katodu. Po vyloučení analytu se zvednutím kuličky vyčerpaný elektrolyt vytlačil přepadem zpět do okolního roztoku, otvor se kuličkou opět uzavřel, a vzduchem dopravil další podíl roztoku k elektrolyze. Jelikož pokusy potvrdily, že vyloučená forma látky nebývá čistá, po ukončení elektrolyzy zvoleného objemu se katoda vyjmula, deposit rozpustil ve zředěné minerální kyselině a opětovně vyloučil v malém objemu vhodného roztoku (v řádu jednotek ml). Rovněž takto stručně naznačený postup dokládá, že analýzy s využitím tohoto postupu byly značně pracné a zdoluhavé.



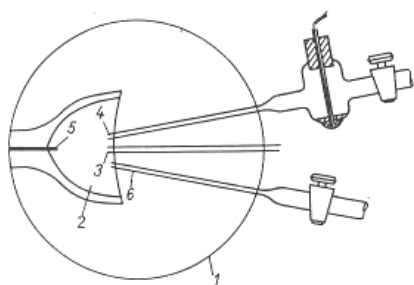
Obr.:
Přístroj k elektrolyze velkého objemu roztoku. **vlevo** ... celkový pohled, **vpravo** ... detail celý (převzato z literatury, cit. [4])

● **Mikroanalýza s potenciometrickou indikací** ... Uspořádání na obr. vpravo je ukázkou využití přímé potenciometrie, v tomto případě pro měření pH. V relativně složitém schématu jsou obsaženy: (i) měřicí mistička se vzorkem (zvýrazněno červeným rámečkem), (ii) indikační chinhydronová elektroda (HChE, s Pt-drátkem ve funkci svodné elektrody u této redoxní pH-měrné elektrody; – pól), klasická konstrukce (iii) referentní SKE (+ pól) a (iv) ostatní příslušenství (U-trubice s KCl v agaru k vodivému spojení obou elektrod ve článku, trubice pro přívod inertního plynu, promývačka, rtuťový teploměr a podstavec).

Obr.: Sestava pro zjištění aktuální kyselosti ► malých objemů roztoku s chinhydronovou elektrodou a SKE (podle literatury, cit. [4])



Pozn.: Výše popsaná aparatura, kterou navrhl Fuhrmann, sloužila pro indikaci pH v objemech 0,2 až 0,3 ml a jako vzorky byly analyzovány také různé biologické tekutiny, jako vaječný bílek, lidská moč nebo krev. Kontaktní Pt-drátek chinhydronové elektrody měl velikost špendlíkové hlavičky. Celá sestava je mimo jiné důkazem flexibility elektrody HCh u potenciometrických měření, kde tehdejší značně robustní konstrukce prvních typů skleněných elektrod nebyly použitelné.



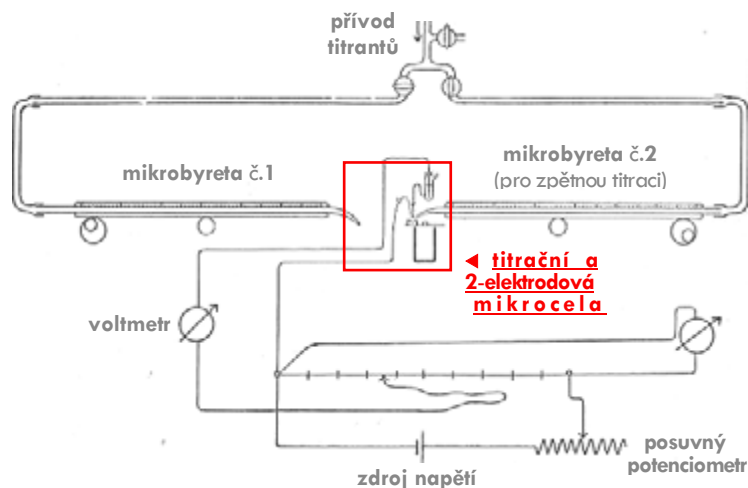
Legenda: 1 ... zorné pole optického mikroskopu, 2 ... titrovaný roztok, 3 ... špička byrety, 4 ... SKE, 5 ... Ag-elektroda, 6 ... přívod inertního plynu.

Pozn.: Autoři sestavy na obr., Zürcher a Höpfeová, uvádějí, že taková úprava argentometrie (včetně zpětné titrace) umožnilo stanovit i několik tisíců mikrogramů stříbra ($\approx 10^{-9}$ g Ag) ve vzorku s přesností až 2% rel.. Pracovalo se zde s jedinou kapkou, promíchávání během titrace bylo znovu zajišťováno dusíkem. (Zobrazené mikrobyrety č. 1 a 2 jsou v podstatě skleněné kapiláry, ovládané speciálním posuvným mechanismem.) Měření napětí zprostředkovával citlivý voltmetr, někdy doplněný i druhým kontrolním přístrojem; viz schéma.

Obr.: Potenciometrická titrace, Schéma II ►

■ Schéma na obr. vlevo ukazuje možné uspořádání pro potenciometrické titrace, zde adaptaci argentometrické titrace s indikační Ag-elektrodou. Funkce sestavy je opět zřejmá z obrázku; zajímavostí je určitě mikroskopické sledování konce titrace, které tenkrát u mikrochemických metod nebylo vůbec běžné. Proto existovala i druhá varianta této konfigurace, znázorněná na obr. dole, kde se již využívalo standardní měření napětí článku.

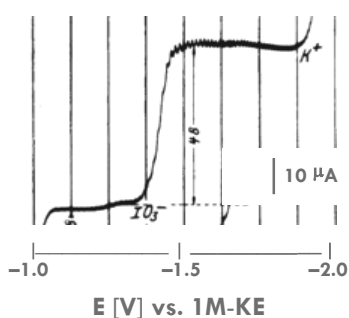
◀ **Obr.:** Uspořádání u potenciometrické titrace, Schéma I.



● **Polarografická mikroanalýza** ... Třetí skupinu adaptací mikrochemie na elektrochemická měření reprezentuje právě **klasická polarografie**. Zde došlo k průniku s mikrochemickými principy přirozenou cestou, protože obě disciplíny — shodou okolností — prožívaly velký **rozmach ve stejné době**, a to v první třetině XX. století.

• Jak již bylo zmíněno v historickém úvodu, sám Heyrovský se o mikrochemii intenzivně zajímal, a na jeho pracovišti byla navržena i některá řešení, která pomohla polarografii převést do podoby mikrochemických stanovení pro **minimální objemy polarografovaných vzorků**. Pro takové podmínky byla např. upravena proslulá *Brdičkova metoda* (její autor byl jedním z nejbližších spolupracovníků Heyrovského ... **Pozn. aut.**), používanou k velmi citlivé detekci thiolových aminokyselin $R(-NH_2)-SH$, a to prostřednictvím reakce s přítomnými ionty Co^{2+} vyvolávající (elektro)katalytickou vlnu vodíku. Mikrochemická varianta metody, **v jediné kapce roztoku** a se rtuťí odkapávanou z miniaturní kapiláry, potom umožnila detekovat až 0,00005 mg cystinu. Podobně citlivé katalytické jevy využíval i *Vavruch*, kdy příslušná polarografická maxima koreloval s přítomností stopových nečistot v analyzovaných vzorcích o objemu cca 0,2 ml.

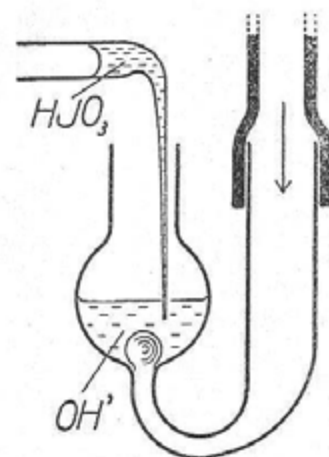
■ Jiné možnosti polarografie v mikrochemické úpravě uvádí ve své dvoudílné monografii *Komárek* (viz cit. [4]), a to v souvislosti se zajímavými metodami, které mají společně to, že jejich finálním krokem je citlivá **polarografická detekce redukce jodičnanu na jodid**, které se účastní šest elektronů: $IO_3^- + 6 e^- \longrightarrow I^- + 3 O^{2-}$; díky čemuž jsou vlny vysoké a dobře vykreslené; viz **obr.** dole vlevo.



Obr.: Polarografické redukce IO_3^-

Pozn.: Uvedenou rovnici 6-elektronové redukce diskutují *Heyrovský a Kůta* v knize "Principles of Polarography" (na str. 242) s tím, že upozorňují na vysokou ireverzibilitu reakce a skutečnost, že hodnoty půlvlnových potenciálů se výrazně mění s hodnotou pH roztoku; v kyselém prostředí 0,1 M $HClO_4$... $E_{1/2} = +0,80$, v neutrálním prostředí 0,1M KCl ... $E_{1/2} = +0,02$, v alkalickém roztoku 0,1 M $NaOH$... $E_{1/2} = -1,21$ V a 0,1 M $LiOH$ (**obr.**) ... $E_{1/2} = -1,42$ V (vše vs. 1M-KE). Na základě četných studií pomocí cyklické voltametrie s pevnými elektrodami se však zdá, že redukce je dvoustupňová: (i) $IO_3^- + 5e^- + 5H^+ \longrightarrow \frac{1}{2} I_2 + 2\frac{1}{2} H_2O$ a následovně (ii) $\frac{1}{2} I_2 + e^- \longrightarrow I^-$, přičemž některé experimenty naznačují i přechodnou tvorbu a reakci jodnanu: (i-b) $IO^- + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow \frac{1}{2} I_2 + H_2O$. V polarografii s kapající rtuťovou elektrodou však jednotlivé kroky rozeznat zřejmě nelze a tak splývají v jeden úhrnný, 6-elektronový proces.

Citlivá polarografická redukce jodičnanu byla využita hned u dvou různých metod: (i) **nepřímé stanovení thorcia**, které vytváří velmi nerozpustný jodičnan thoričitý ($K_s[Th(IO_3)_4] = 1,8 \times 10^{-16}$), kdy sraženinu vzniklou reakcí Th^{4+} s HIO_3 bylo nutno nejprve důkladně promýt, poté odstředit speciální minicentrifugou a pak hydroxidem uvolnit IO_3^- pro polarografickou koncovku. Na základě příslušné stechiometrie, kdy platí relace, že jeden atom thorcia odpovídá 24 e^- , je zajištěna vysoká citlivost stanovení. Schéma na **obr.** vpravo je potom základem druhé metody, kdy se redukce jodičnanu využívalo pro (ii) **určování celkové alkality roztoků o velmi malém objemu**, např. 0,1 ml vody z vodovodu.



Obr.: Adaptér pro stanovení alkality polarografickou cestou

kde: HJO_3 ... standardní roztok, \longrightarrow ... směr proudění vzduchu (převzato z literatury, cit. [4]).

• Obrázek zachycuje situaci, kdy vláskovitý konec pipety je právě ponořen pod hladinu testovaného roztoku a prýští z něj proud roztoku 0,1 M HIO_3 za neustálého míchání proudem vzduchu. Roztok obsahuje acidobazický indikátor, např. *methyloranž*, a výše popsané dávkování kyseliny probíhá až do neutrální reakce. Poté se banička s roztokem opatrně vyjme, přeleje do malé nádobky, zředí roztokem standardizovaného 0,1 M $NaOH$ (5 až 10 ml), a vše se polarografuje.

■ **Mikroelektrody, ultramikroelektrody a jejich soubory** ... Na rozdíl od předchozí mikrochemie, kde řada metod bývala mohla nést trefnější pojmenování „mini“ či „miniaturní“, tak v případě elektrod samotných je předpona „mikro“ zcela namístě, neboť vymezuje danou kategorii.

■ Rozlišování elektrod podle velikosti je jedno z možných kritérií jejich klasifikace. Definují je příslušné rozměry, a to průměr / poloměr aktivní plochy, d_{el} / r_{el} , kdy rozdělení lze provést následovně:

(a) **Makroelektrody:** $d_{el} > 1 \text{ mm}$... tzn. standardní typy jako HMDE, MFE, GCE či Pt-E, jež se uplatňují hlavně v elektroanalýze. Běžně se nazývají jen jako **"elektrody"**.

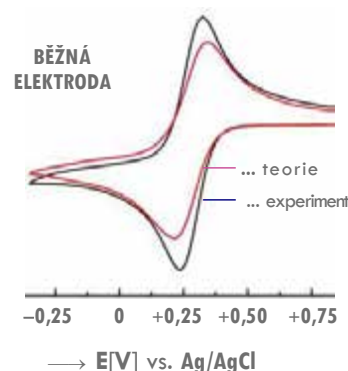
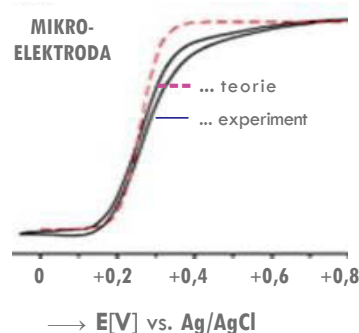
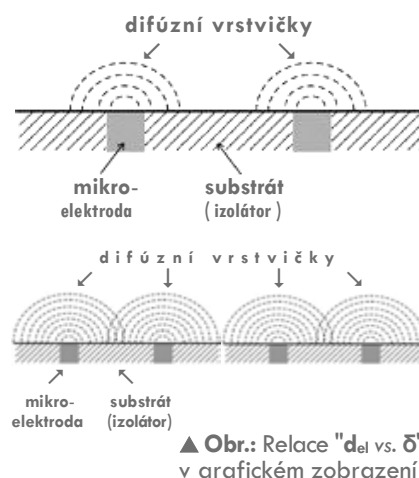
(b) **Minielektrody:** $d_{el} = 0,1-1 \text{ mm}$... Obyčejně laboratorně zhotovené zmenšeniny tradičních konstrukcí, přičemž důvod bývají vesměs technického rázu.

(c) **Mikroelektrody:** $d_{el} \in 1-100 \text{ }\mu\text{m}$... Samostatná kategorie elektrod, jejichž miniaturní rozměry se již přímo promítají do některých specifických vlastností. Zhotovovány bývají jak v laboratořích, tak i komerčními výrobci. Použití je spíše ve výzkumu, než v rutinní elektroanalýze.

(d) **Ultramikroelektrody:** $d_{el} < 1 \text{ }\mu\text{m}$... Opět spíše laboratorní záležitost, s využitím k teoreticky orientovaným výzkumům. Spíše zajímavost, dosud bez většího rozšíření.

• Hranice mezi mikroelektrodami a běžnými elektrodami není jen věc velikosti, ale má i své fyzikálně-chemické souvislosti a důsledky. Konkrétně to, jaký (i) konkrétní tvar aktivní část (m)kroelektrody zaujímá a (ii) v jaké relaci je aktivní průměr / poloměr elektrody, d_{el} / r_{el} , a tloušťka difúzní vrstvičky, δ , která se u každé elektrody nachází v těsné blízkosti (viz **obr.** vpravo nahoře). Svoji úlohu zde sehrává jak typ transportu (difúze, konvekce, adsorpce), tak i faktor času, jde-li o systémy nestacionární.

Obr.: Cyklické voltamogramy na běžné elektrodě a μ -elektrodě ► pro redoxní systém $\text{Fe}^{II/III}$. Teoretický a experimentální průběh



• **Specifické chování mikroelektrod** lze přiblížit na průběhu polarizace během elektrolýzy: na začátku platí, že $\delta \ll d_{el}$ resp. r_{el} , tzn. po určitou dobu od začátku elektrolýzy je tloušťka difúzní vrstvičky podstatně menší než daný rozměr elektrody (viz opět **obr.** nahoře). Za takových podmínek chování elektrody vyhovuje standardním modelům jednorozměrné difúze směrem k povrchu planární (makro)elektrody; výsledkem a zároveň vnějším znakem je běžný cyklický voltamogram (viz záznam CV na **obr.** v pravém horním sloupci, dole).

• Poté se již začíná uplatňovat stav, kdy platí: $\delta < d_{el}$, a rozměry obou parametrů se srovnávají. Důsledkem další polarizace je již limitní stav a rovnost $\delta = d_{el}$, což pro příslušný limitní proud vyjadřuje rovnice

$$I_{lim} = z_i \cdot F \cdot A \cdot D_x / \delta \quad (\text{m-1a})$$

kde faradický signál klesá k nule s růstem tloušťky difúzní vrstvy. (Použité symboly mají obvyklý význam.)

• S postupující dobou elektrolýzy dochází k tomu, že tloušťka difúzní vrstvy značně převýší rozměr elektrody, tj. $\delta > d_{el}$, a tehdy látka difunduje k elektrodě z přibližně polokulové plochy, která je větší než geometrická plocha elektrody. Ta se nyní chová jako sférická, čemuž odpovídá i ustálený a nenulový post-limitní proud:

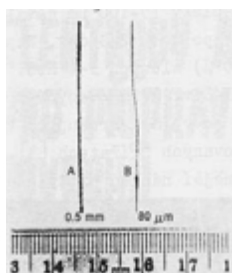
$$I_{p,lim} = z_i \cdot F \cdot A \cdot D_x / \frac{1}{2} d_{el} \quad (m-1b)$$

• Je tedy zřejmé, že čím je rozměr mikroelektrody menší, tím dříve dojde ke splnění podmínky $\delta \ll d_{el}$. Důsledkem popsaných jevů je i odezva v režimu CV – plochá a esovitá I-E křivka i pro reverzibilní děj namísto charakteristické dvojice asymetrických píků u standardních (makro)elektrod; viz opět **obr.** na předchozí str.

■ **Konstrukční provedení μE** (z angl. "Construction" resp. "Design") ... V nejhrubším rozdělení lze jmenovat dvě kategorie: (α) **plošné μE (diskové a páskové)**, jež „nevyčnívají“ do roztoku z roviny nosného izolantu, (β) **prostorové μE (vláknové a sférické)**, z velké části ponořené v roztoku.



Obr.:
Pokusná krysa s μ -elektrodami implantovanými přímo v mozku



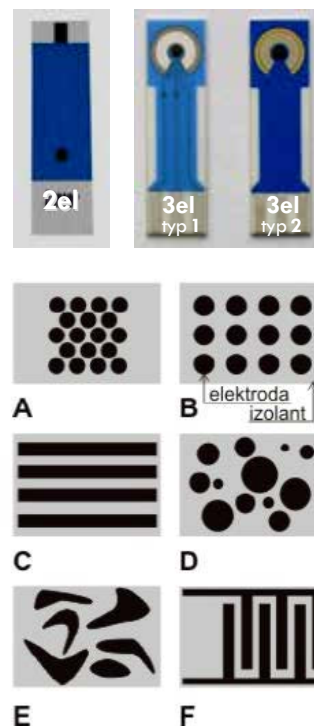
Obr.:
Mikroelektrody pro měření „in vivo“

Pozn.: Možná až drastické využití mikroelektrod v biologickém výzkumu ukazuje **obr.** zcela vlevo. Tzv. elektrochemie mozku (angl. "Brain Electrochemistry") představuje vysoce specializovaný obor, jenž se zabývá se monitorováním nervových vzruchů v živých organismech, které jsou registrovány jako proudové signály v řádu nA, a to s využitím elektrod, jejichž malinké rozměry dokládá i srovnání s částí pravítka. Pracovní uhlíkovou elektrodu (B) doplňuje srovnávací z Ag-drátku s povlakem AgCl (A), kdy jako vnitřní elektrolyt, ale i samotný měřící roztok, vystupuje tekutá tkáň ve snímané části mozku.

• **Soubory mikroelektrod (MEA, z angl. "Microelectrode Arrays")** ... Z historického úvodníku lze zopakovat, že jejich zavedení do elektroanalytické praxe bylo reakcí na nově vyvíjené a zakrátko i masově vyráběné integrované obvody („čipy“), jejichž principiální podstatu i výrobní filozofii kopírovaly: vhodné technologické postupy (např. lisování, galvanická depozice litografie nebo sítotisk) modelují požadované elektrody přímo na vhodném podkladu (křemíkové destičky, keramika, popř. plast).

• Nejprve šlo o jednodušší 2- a 3-elektrodové cely (viz **obr.** vpravo), později se objevily také soubory pracovních elektrod, obsahující desítky až stovky miniaturních elektrod. Uspořádání těchto sestav bylo a je v zásadě dvojí: (1) pravidelně řazené (angl. "Consolidated Arrays") nebo (2) neuspořádané až více či méně náhodně nahloučené ("Unconsolidated" resp. "Random A."). Konkrétní možnosti uspořádání vystihuje šestice různých typů, označených **A** až **F** na dolním **obr.** vpravo.

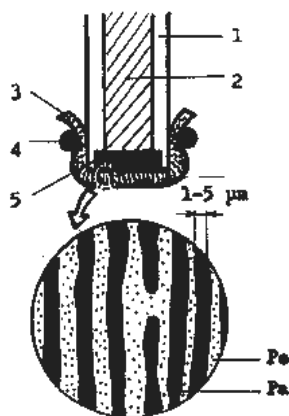
Obr.: Základní typy souborů mikroelektrod. **A, B** ... periodické soubory s mikrodisky, **C** ... soubory páskových elektrod stejných rozměrů, **D** ... náhodné soubory s mikrodisky různých rozměrů, **E** .. soubory zvláštních tvarů, **F** ... soubory s tzv. labyrintovým uspořádáním.



■ Prakticky pro všechny typy MEA jsou charakteristické: (i) rozměry v řádu mm až cm, (ii) planární (rovinná) geometrie a (iii) kompatibilita s moderní elektrochemickou instrumentací, přičemž jejich výsledné chování je v řadě parametrů srovnatelné s osvědčenými (makro)elektrodami.

■ S používáním μE a MEA v elektroanalýze se také objevuje zcela nový pojem: „elektrody / soubory elektrod na jedno použití“ (angl. "Disposable E."), který reflektuje skutečnost, že výroba ve velkém snižuje náklady na jeden kus / sérii natolik, že se nevyplácí použité elektrody / soubory elektrod regenerovat či jinak obnovovat, protože to zvyšuje provozní náklady a prodlužuje čas analýzy.

● **Soubory ultramikroelektrod (UME, z angl. "Ultramicroelectrode Ensembles")** ... Lze je považovat za ještě zmenšenou variantu MEA, protože jde o uspořádání, kde se jednotlivé, již skutečně titěrné elektrody počítají na tisíce. Opět mohou být uspořádány (i) periodicky nebo (ii) náhodně, ale pro obě tyto skupiny platí, že všechna aktivní místa mají takřka identické tvary i rozměry.



Obz.: Náčrt konstrukce UME (význam jednotlivých symbolů je uveden v textu napravo)

Pozn.: U některých typů UME je příznačné, že díky extrémně malým rozměrům jednotlivých elektrod a tomu, že se nacházejí velmi blízko u sebe, dochází k jevu, kdy příslušné difúzní vrstvičky zcela splývají a tak se na povrchu vytváří jakási makrovrstva. Tím dojde ke zdánlivě paradoxní situaci, že výsledná odezva odpovídá běžným (makro)elektrodám.

● Takové uspořádání měly UME, které tvoří velmi jemná uhlíková pasta (Pa). Ta byla namíchána z velmi jemného grafitového prášku (o zrnitosti $0,1 \mu\text{m}$), připraveného drcením běžného komerčního grafitového prášku v malém kulovém mlýnku. Homogenní a velmi tvárná pasta byla poté důkladně napěchována do polymerní membrány s mikrometrovými póry [Po, na obr. vlevo jako (3) plus spodní zobrazení detailu v příčném průřezu] a po opatrném odstranění přebytečné pasty byla naplněná membrána navlečena na konec těla běžné elektrody (2), disku ze skelného grafitu (5) v plastovém těle (1) a upevněna gumovým kroužkem (4). Použitá GCE (5) pak posloužila jako sběrná elektroda, tzv. kolektor, snímající z jednotlivých izolovaných pórů celkový signál UME odpovídající (makro)elektrodě, jak již bylo zmíněno nahoře.

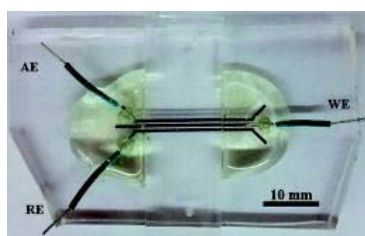
■ Specifické vlastnosti a chování μE , MEA a UME i dalších podobných konfigurací lze na závěr shrnout jako příslovečné desatero pro uživatele mikroelektrod:

- (1) Proud procházející mikroelektrodou je vždy větší, než by v daném čase odpovídalo proudu procházejícímu planární elektrodou o stejné geometrické ploše za podmínek lineární difúze, protože platí: " $\delta \gg r_{el}$ ".
- (2) Proud procházející μE a MEA je větší, než by byl součet proudů u jednotlivých izolovaných elektrod, neboť faradický proud závisí na geometrické ploše celého souboru, zatímco nabíjecí proud jen na aktivní ploše.
- (3) Podíl "signál / šum" roste s klesajícím rozměrem elektrody, neboť faradický proud je přímo úměrný " r_{el} ", zatímco nabíjecí (kapacitní) proud (šum) je přímo úměrný ploše elektrody, tj. " $\pi \cdot r_{el}^2$ ".
- (4) Potenciál mikroelektrod lze rychle měnit (pulsní měření, cyklická voltametrie s rychlým scanem), protože její kapacita je v důsledku miniaturní geometrické plochy velmi malá.
- (5) Mikroelektrodou prochází stacionární proud (tj. ustálená intenzita nezávislá na čase) i při velmi rychlé změně jejího potenciálu (řádově 10^3 až $10^5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, podle rozměru elektrody);
- (6) Měření je možné i v méně koncentrovaných elektrolytech, ale i jiných málo vodivých prostředích (např.: organická rozpouštědla či viskózní roztoky a gely), neboť vlivem průtoku jen velmi malých proudů (v řádu nA či dokonce pA) jsou jen zanedbatelné projevy ohmického spádu " $i \cdot R$ ";
- (7) Detekce je možná i ve velmi malých nebo normálně nedostupných prostorech, čehož se využívá při měření *in vivo* v živých organismech, jak již bylo uvedeno zmínkou o elektrochemii mozku;
- (8) Detekční jednotky typu μE , MEA a UME není třeba regenerovat, standardní je jejich výměna za nové.
- (9) Soubory μE a $U_{\mu\text{E}}$ lze kombinovat s (makro)elektrodami pro jedno a totéž měření (viz příklad s CP-UME);
- (10) Měření s μE , MEA a UME má význam též jako příslušenství přenosných miniaturních analyzátorů, včetně speciálních sestav typu "Lab-on-a-Chip"; viz následující odst.

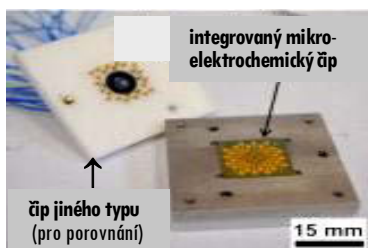
■ **Systemy "Lab-on-a-Chip" v elektroanalýze** ... Prozatím poslední vývojový trend průniku nejnovějších technologií s instrumentální analýzou, který lze vyjádřit přesným českým ekvivalentem „Laborka na čipu“, se pochopitelně projevil i v elektrochemických a elektroanalytických měřeních, ačkoli v menší míře, než např. u separačních technik.

Pozn.: Pokud se do elektrolýzy budou započítávat i amperometrické a potenciometrické biosensory, jež jsou již nějakou dobu součástí zcela samostatného oboru *Biosenzorika*, potom čipové detektory a analytické jednotky na principu těchto specifických elektrochemických měření zaujímají významnou pozici i v rámci konfigurací typu „Lab-on-a-Chip“.

■ Při navrhování systémů LOC byly a stále jsou středem zájmu dvě nejrozšířenější separační techniky, tj. vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC) a kapilární elektroforéza (CE), pro něž se v minulosti osvědčila také elektrochemická detekce (EC). Pokud se uváží frekvence jejich využití jak ve výzkumu, tak i v rutinní praxi, zaujímají kombinace HPLC-EC a CE-EC pomyslnou třetí příčku – hned za spektrofotometrickou a fluorimetrickou detekcí.



Legenda: AE ... pomocná, RE ... referenční, WE ... pracovní elektroda.



• **EC-detektory** v separačních technikách jsou používány z těchto důvodů: (i) vysoká citlivost a selektivita, (ii) využitelnost k měřením v zabarvených a zakalených médiích, (iii) nízká cena a (iv) minimální provozní náklady, (v) vysoká kompatibilita s nejnovějšími technologiemi a v neposlední řadě rovněž (vi) možnost výrazné miniaturizace detektorů (viz **obr.** vlevo), spolu s kontrolní a doplňkovou instrumentací, což předurčuje elektrochemické detekční jednotky k integraci do systémů LOC.

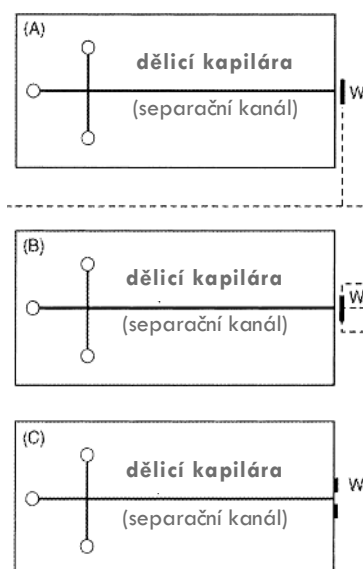
◀ **Obr.:** Ukázky miniaturizace v elektrochemické detekci. **Nahoře** ... konstrukce mikrofluidního detektoru, **dole** ... integrovaný elektrochemický obvod / čip.

■ Poslední aktivity na poli LOC s integrovanými jednotkami EC ukazují, že pro taková spojení je technika CE vhodnější než HPLC. Vysvětlení lze hledat v tom, že u separací HPLC dominují organická rozpouštědla a jejich směsi, které přeci jen představují poměrně nepříznivé prostředí pro pracovní plochu elektrod.

• Naproti tomu separace v režimu CE používají ve větší míře vodné roztoky pufrů, které jsou z tohoto pohledu šetrnější. Většímu rozšíření systémů LOC s integrovanými jednotkami CE-EC přispěly také volitelné detekční módy (viz **obr.** vpravo), neboť výběrem té či oné konfigurace lze celý systém lépe přizpůsobit konkrétnímu experimentu. Schéma ukazuje tři různé varianty, které se liší vzájemnou polohou ústí dělicí kapiláry a styčné plochy pracovní elektrody (W), jak specifikuje i legenda dole.

Pozn.: Integrované obvody simulující funkci běžných chromatografů či zařízení k elektroforéze jsou běžně nazývány mikrofluidní systémy (μFS), což jen podtrhuje skutečnost, že převážná většina LOC pracuje na principu analytické separace, ale s možností volit detekční mód(y).

Obr.: Tři standardní uspořádání elektrod a dělicí kapiláry v CE ▶
A ... tok podél WE, B ... tok kolmo k povrchu, C ... tok skrz elektrodu



Př.: Mikrofluidní systémy na čipu, operující na principech CE-EC, již prokázaly svoji užitečnost v praktické elektroanalýze. Mimo jiné byly takto separovány a stanovovány: (i) organické polutanty v environmentálních vzorcích (např. pesticidy ze skupiny chlorfenolů či organofosfátů), (ii) výbušiny na bázi polynitroaromátů, nebo (iii) některé důležité aminokyseliny a (ii) katecholaminy. Ve stádiu testování jsou také návrhy mikrocestav využitelných v klinické analýze, např. integrované obvody / čipy pro dlouhodobé sledování hladiny těžkých kovů v krvi intoxikovaných pacientů.

■ V elektroanalýze byl koncept “Lab on a Chip” využit při vývoji a testování miniaturního zařízení, na němž by byla plnohodnotně proveditelná tzv. elektrochemická stripping analýza (ESA); viz již uvedená samostatná kapitola téhož jména), která patří bezesporu k nejúspěšnějším oblastem elektroanalýzy posledních dekád.

• Blokové schéma na obr. vpravo představuje takový koncept, uzpůsobený jako stavebnicový model, respektující planární uspořádání jednotlivých částí / segmentů a především transport analyzovaných roztoků v průtokovém režimu. Protože je celá sestava poněkud robustnější a obsahuje i mechanické prvky (segmenty č. 1-5), nejde o LOC v pravém slova smyslu, i když integrované obvody zahrnuje také (viz č. 6 a 7). Spíše ji lze charakterizovat jako přenosný (angl. “Portable”), bateriemi napájený a snadno ovladatelný minianalyzátor pro ESA, jehož nedílnou součástí je elektronický čip a na něm tištěné elektrody (SPE; angl. “Screen-Printed Electrodes”), již při síto-tisku konfigurované jako 3-elektrodová cela; viz opět č. 7.



Obr.: Poslovnost jednotlivých segmentů u mikrofluidního systému pro ► elektrochemickou stripping analýzu v průtoku (převzato z cit. [9]).

Pozn.: Uspořádání na obr. s příslušnými popisky pracuje v módu adsorptivní stripping voltametrie, kdy čidlo slouží k převedení stanovovaných iontů na vhodné sraženiny, popř. cheláty. Ty jsou pak nahromadovány na pracovní elektrodě za kontrolovaných podmínek a poté reduktivně rozloženy při závěrečném stripping kroku. Tento mechanismus dovolí stanovit celou řadu kovů, mj. Cu^{2+} , Pb^{2+} a Cd^{2+} nebo Fe^{2+} , Ni^{2+} a Co^{2+} , ale nepřímou i některé elektrochemicky inaktivní ionty (např. Be^{2+} a Al^{3+}), pokud se sleduje redukce molekuly čidla.

■ LITERATURA:

- [1] Emich, F.: *Lehrbuch der Mikrochemie*. Akademische Verlag, München; 1926.
- [2] Pregl, F.: *Die quantitative organische Mikroanalyse*, 3. Vydání. München; 1930.
- [3] Okáč A.: *Výklad k základním operacím v chemické analýze*. Jednota čs. matematiků a fyziků, Praha; 1948.
- [4] Komárek, K.: *Mikrochemie I. Mikroanalýza kvalitativní*. Melantrich, Praha; 1948 & *ibid.: Mikrochemie II. Mikroanalýza kvantitativní*. Přírodovědecké nakladatelství, Praha; 1952.
- [5] Rost, R.: *Mikrochemické určování nerostů*. SPN, Praha; 1961.
- [6] Wang, J.: *Microelectrodes*. VCH Publishers, Deerfield Beach (FL, USA); 1990.
- [7] Montenegro, I.; Queirós, M.A.; Daschbach, J.L. (Ed.): *Microelectrodes: Theory and Applications*. Springer, Berlin; 1991.
- [8] Herold, K.E.; Rasooly, A. (Ed.): *Lab-on-a-Chip Technology. Volume I: Fabrication and Microfluidics*. Caister Academic Press, Poole (UK); 2009 & *Volume II: Biomolecular Separation and Analysis*. Caister Academic Press; Poole (UK); 2009.
- [9] Wang, J.: Portable Electrochemical Systems, odst. “Lab-on-a-Chip“. *Trends Anal. Chem.* 21 (2002) 229.
- [10] viz: <http://www.rsc.org/journals-books-databases/about-journals/lab-on-a-chip/>; staženo: 10/2/2018. (odkaz na příslušné internetové stránky)

ELEKTROANALÝZA S UHLÍKOVÝMI PASTOVÝMI ELEKTRODAMI

■ **ÚVOD ... Uhlíkové pastové elektrody (CPE; z angl. "Carbon Paste Electrodes")** patří mezi klasické elektrody a uhlíkové pasty jako takové jsou zřejmě nejčastěji zhotovované elektrodové materiály v elektrochemických laboratořích. Svoji podstatou se CPE řadí mezi heterogenní elektrody, neboť je tvoří minimálně dvě komponenty. Jsou to (i) uhlíkový (grafitový) prášek a (ii) kapalné pojivo, často nepolární organická látka nerozpustná ve vodě, jež společně — po mechanické homogenizaci — vytváří kompaktní ale poměrně měkkou a tvárnou hmotu, pro niž byl již od prvopočátků zvolen výstižný název: uhlíková pasta.

■ **Pohled do historie ...** Na sklonku padesátých let minulého století se v odborné literatuře objevilo krátké sdělení s lakonickým názvem "Carbon Paste Electrodes" (viz Literatura; cit. 1). Ani autor onoho článku tehdy nemohl tušit, jak oblíbeným elektrodovým materiálem se jím objevená uhlíková pasta stane a že se posléze zařadí ke klasickým materiálům pro laboratorní zhotovování senzorů nejrůznějších konstrukcí a typů. Než si takovou pozici uhlíkové pasty vydobýly, prošly směsí uhlíkového prášku s vhodným pojivem zajímavými etapami vývoje, během nichž přispěly i k rozvoji elektrochemie samotné. S odstupem času lze dokonce tvrdit, že málokterý obor dokládá vitalitu a perspektivy elektrochemických měření názorněji, než právě elektroanalýza s uhlíkovými pastovými elektrodami. Uplynulá desetiletí existence uhlíkových past v elektrochemických laboratořích je možné ilustrovat na klíčových obdobích a datech, které charakterizují nejen stěžejní oblasti uplatnění, ale i některé nastupující trendy:

- **1958 ...** Je uveřejněna první zpráva o objevu uhlíkové pasty (cit. 1); viz obr.
- **1959-1963 ...** Uhlíkové pasty se zavádějí do elektrochemických laboratoří a objevují se první praktické aplikace. Rané období bylo zcela v režii výzkumného týmu objevitele CPE a jejich zaměření na elektrochemii aromatických sloučenin; práce jiných autorů se objevovaly jen sporadicky (cit. 2).
- **1964, 1965 ...** V těchto letech dochází ještě k dvěma důležitým událostem v Adamsově laboratoři: byly tu vyzkoušeny první modifikace uhlíkových past. Tyto průkopnické práce byly výjimečné tím, že poprvé ukázaly možnost ryze účelových úprav složení CPE požadovanou změnou jejich vlastností (cit. 2,3).
- **1965-1973 ...** Období, jež charakterizuje postupné rozšiřování uhlíkových past ve světě. Postupně se představuje řada dalších uživatelů uhlíkových past.
- **1974 ...** Objevují se uhlíkové pasty s elektrolytickým pojivem; první testy se směsí uhlíkových prášků s roztoky anorganických elektrolytů s přidanou třetí látkou, jejíž vlastnosti jsou zkoumány, lze považovat za prvopočátek hojného využívání CPE v elektrochemii pevné fáze.

● **1978-1987 ...** Éra, jež zrodila chemicky modifikované uhlíkové pasty. Zvláštní povaha uhlíkových past a jejich stále důkladněji popsané elektrochemické vlastnosti (cit. 4) zahájily sérii pokusů s chemicky modifikovanými uhlíkovými pastovými elektrodami, CMCP (cit. 5). Elektrochemiky zaujalo především to, že uhlíkové pasty lze modifikovat celou řadou způsobů, přičemž všechny postupy jsou jednoduché, ale přitom účinné a spolehlivé.

● **1988 ...** Uhlíkové pasty s přimíšenými enzymy jako zbrusu nový typ – CP-biosenzory. Souběžně s rozvojem chemických modifikací (cit. 5-7) byly uhlíkové pasty poprvé vyzkoušeny jako substráty k zakotvení biologických katalyzátorů: enzymů, koenzymů a v případě potřeby i příslušných mediátorů, tj. přenašečů elektronů (cit. 7). Detekční systémy s uhlíkovými pastovými biosenzory, vyvíjené ke stanovení biologicky důležitých sloučenin brzy převzaly otež dominující oblasti elektrochemie s CPE a v této pozici setrvávají až do dnešních dnů 8-10.

● **1991 ...** Rok, kdy začíná soutěž, v níž hlavními protagonisty jsou klasické uhlíkové pasty a tuhé uhlíkové kompozity jako elektrodový materiál pro strojově tištěná čidla. Je to rovněž počátek aktivit, jejichž cílem je zaměna uhlíkových past za kompaktní heterogenní uhlíkové materiály (někdy nazývané "tuhé" uhlíkové pasty), představující senzory poslední generace. V tomto kontextu lze pak uhlíkové pasty považovat za jakýsi přechodový element či testovací substrát při vývoji dané metodiky v laboratoři, zatímco pro konkrétní aplikace poslouží tištěné elektrody (cit. 7,8).

● **1999-2004 ...** Uhlíkové pasty versus nové technologie. Další významný okamžik retrospektivního přehledu je důkazem životaschopnosti elektrod z uhlíkových past na přelomu tisíciletí a reflektuje jejich možnosti při použití materiálů nové generace, včetně nastupujících (a dodnes populárních) nanotechnologií (cit. 9,10). Ambice popularizátorů CPE a CMCP byly nemalé, ale již nejbližší léta ukázala, že nebyly nijak přehnané.



Obr.: První sdělení o uhlíkových pastových elektrodách, zveřejněné v časopise *Analytical Chemistry* '58

● **2005-2015** ... Poslední dekáda je plně ve znamení těchto aktivit. Objevují se zcela nové uhlíkové pasty, kde jak grafitická složka, tak i pojivo postupně nahrazovaly alternativní materiály, především nové formy uhlíku (fullereny, nanotrubičky a grafen) a vodivé organické tekutiny, jako např. aromatické polymery nebo tzv. iontové kapaliny. Zároveň dochází k útlumu tradičních CP-biosenzorů, ale ty jsou v biologické analýze nahrazovány různými "pseudo-" a "quasi-" pastovými kompozity, zatímco osvědčené konfigurace CPE a CMCPE si udržují svoji pozici ke stanovení anorganických iontů a molekul, organických polutantů či farmaceutik.

■ Dá se odhadnout, že tématika elektrochemie a elektroanalýzy s uhlíkovými pastami ve všech svých podobách zahrnuje za celé období existence v letech **1960-2015** cca **3000** původních sdělení (cit. 9,10), zveřejněných v odborných časopisech. Publikční aktivity a jejich intenzita se nesly v několika vlnách, jež odrážely období zvýšeného zájmu či naopak nezájmu o danou problematiku. Během posledních dvou dekád představují každoroční přírůstky v literární databázi 100 až 150 nových prací, jak uvádí bilanční přehled (viz obr.)



Obr.: Výroční referát v *Electroanalysis*

■ Co se týče údajů pro vzájemné zastoupení, zhruba stejně převažují biosenzorika a tématika anorganické analýzy (společně asi 50 %), následují práce věnované různým organickým sloučeninám, farmaceutickým preparátům a biologicky důležitým látkám (40 %), a konečně se stále objevují nové příspěvky z oboru elektrochemie pevné fáze či další zprávy o pokračujících pokrocích na poli využívání výdobytků nových technologií a materiálů (zbývajících 10 %).

■ Nejdůležitější pojmy z elektrochemie s uhlíkovými pastovými elektrodami ...

Uhlíková pasta v tradičním slova smyslu je směs uhlíkového prášku a vhodného pojiva (pastové kapaliny), jež se vyznačuje chováním, odrážející jak typ a kvalitu použitého uhlíku, tak i povahu zvolené kapaliny. Mechanické, fyzikálně-chemické a elektrochemické vlastnosti uhlíkových past mohou elektrody typu CPE přibližovat chováním k příbuzným čidlům z tuhých uhlíkatých materiálů, ale kvůli přítomnému pojivu jsou spíše jedinečné, s řadou zvláštních vlastností. Elektrody typu CPE se dnes řadí mezi heterogenní uhlíkové elektrody.

• K přípravě dvousložkových (nemodifikovaných) uhlíkových past postačí běžně komerčně dodávané spektrální grafitové prášky, které by měly splňovat následující kritéria: (i) velikost zrna v řádu μm , (ii) uniformní distribuce velikosti částic, (iii) snížená sorpční schopnost a (iv) vyšší chemická čistota.

• U binárních (dvousložkových) uhlíkových past je používán pojivo organická kapalina, jejíž hlavní funkcí je mechanické spojení grafitových částic. Vedle toho však kapalná složka rozhoduje o většině charakteristických vlastností past a tak se její volba řídí řadou kritérií. Kapalina, která by bezesbytku splňovala všechny požadavky, neexistuje, nicméně se řada látek v praxi plně osvědčila. Na prvním místě je nutno jmenovat směsi vyšších kapalných uhlovodíků, tzv. parafinové resp. minerální oleje, přičemž nejoblíbenějším zástupcem této skupiny je *Nujol*[®]. Poměrně často používané jsou i silikonové oleje a tuky; příležitostně uplatnění nacházejí organické estery (např. triarylfosfáty) či halogenované uhlovodíky (CHBr_3 , α -brom-naftalen aj.). Samostatnou kapitolu pak tvoří nové typy uhlíkových past, využívající nejrůznější alternativní komponenty.

• Typické parametry pro kapalné pojiva k přípravě uhlíkových past lze pak shrnout do těchto bodů: (i) chemická netečnost a elektroinaktivita, (ii) vyšší viskozita a malá těkavost, (iii) minimální rozpustnost ve vodě, (iv) snížená mísitelnost s organickými rozpouštědly.

• Zvolený grafit se mísí s pastovou kapalinou v poměru, který do značné míry vychází z předchozích zkušeností a doporučení; optimální poměr se obvykle volí v rozmezí: 0,4-0,5 ml pojiva + 1,0 g uhlíkového prášku. Vyhovující poměr obou komponent pomohou ověřit vhodně zvolená testovací měření se sérií CPE, kdy lze využít četných typových experimentů se standardními anorganickými a organickými elektrodovými systémy a výhodné je i porovnání s chováním tradičních tuhých elektrod.

- Pro manuální smíšení grafitového prášku s kapalným pojivem se používá obyčejná porcelánová třecí miska (viz obr. dole), přičemž homogenizace pasty se provádí po několika etapách, kdy se pozvolna vznikající hmota postupně seškrabuje ze stěn misky na její dno, kde lze lépe využít energického tlaku a tření tloučku. Pasta je hotova v několika minutách a může se uskladnit nebo ihned použít k naplnění vhodného pouzdra (viz opět obr.) a tím k přípravě samotné elektrody.



Obr.:

Potřeby a pomůcky nezbytné k výrobě uhlíkových pastových elektrod společně s balením uhlíkového /grafitového prášku a parafinového oleje.

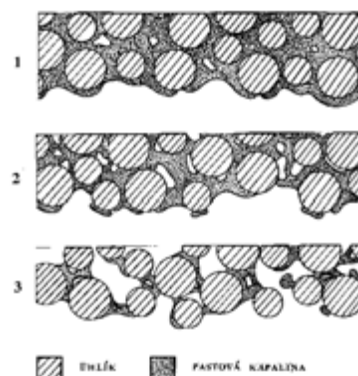
(Ilustrační foto)

- Výsledná sestava je tedy uhlíková pastová elektroda (CPE), která může zahrnovat různé konstrukční varianty: (i) trubičky a pouzdra s dutinami pro náplň uhlíkové pasty, (ii) elektrodová pouzdra s otočným pístem (s velmi jednoduchou obnovou uhlíkové pasty; viz obr.), (iii) uhlíkové pastové mikroelektrody a soubory ultramikroelektrod, (iv) detektory s náplní uhlíkové pasty pro měření v průtoku a (v) speciální konstrukce CPE, např. ve tvaru U-trubice či otáčivá kolová elektroda (RWE, z angl. "Revolving Wheel Electrode") s periodicky obnovovaným povrchem.

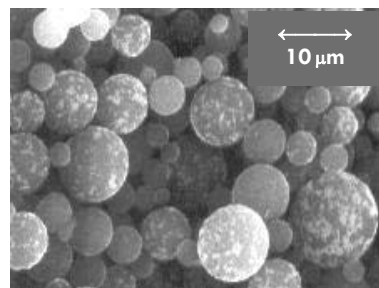
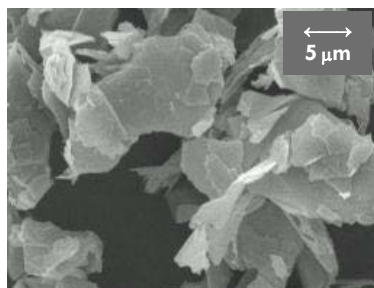
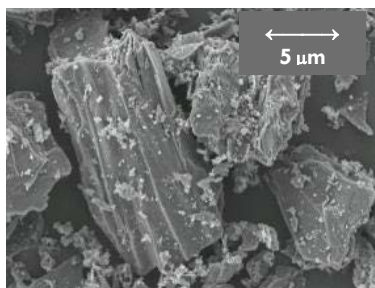
■ Specifické vlastnosti uhlíkových pastových elektrod ... V předchozích pasážích byla pozornost zaměřena na uhlíkové pasty, jakožto elektrodový materiál zvláštní mechanické povahy a specifického fyzikálně-chemického chování. Prolínání jednotlivých vlastností se projevuje u každé CPE trochu jinak, ovlivňuje to zvolený typ použité pasty či konkrétní konstrukční řešení elektrody, ale i na způsobu, jakým je používána při měřeních. Právě tyto aspekty jsou předmětem následujícího stručného pojednání a některých poznámek.

■ Fyzikálně-chemické a elektrochemické charakteristiky uhlíkových pastových elektrod ... Vlastnosti a rysy, jimiž se uhlíkové pastové elektrody nejvíce odlišují od ostatních elektrochemických čidel, ať už jde o tuhé (pevné) elektrody z uhlíku či drahých kovů, varianty rtuťové kapky, či různé senzory s membránami, lze heslovitě popsat následovně:

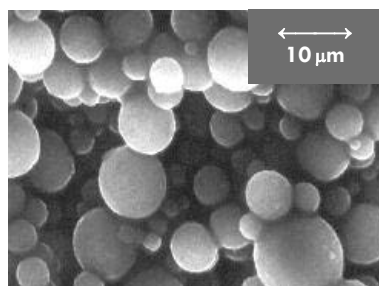
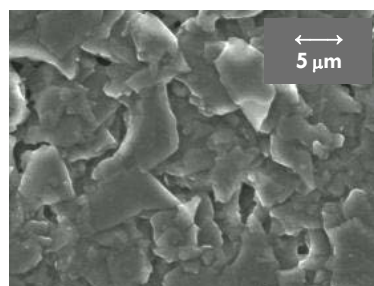
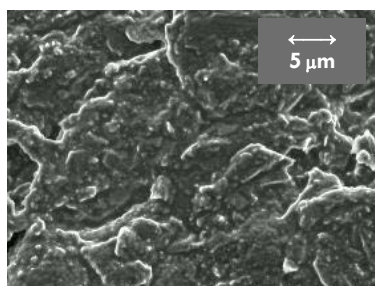
- Specifická (mikro)struktura ... Uhlíkové pasty jsou typické heterogenní materiály a v důsledku přítomného kapalného pojiva mívají zcela charakteristickou strukturu; viz také Fotogalerie na další straně. Již od počátků existence oboru se objevovaly interpretace vlastností a chování uhlíkových past v závislosti na kvalitě a obsahu obou hlavních složek právě přes mikroskopická pozorování. Jedním z prvních takových pokusů byla i představa objevitele CPE, Adamse (cit. 4), znázorněná na obr. vpravo, kde nákrasy (1) až (3) označují struktury s klesajícím podílem pastové kapaliny, obecně pojiva.



Obr.: Struktura uhlíkové pasty v závislosti na poměru obou hlavních složek ►



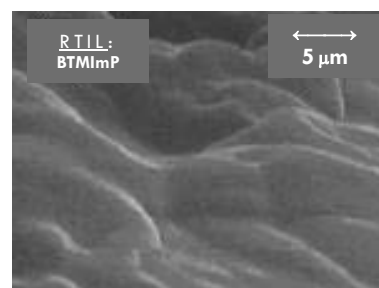
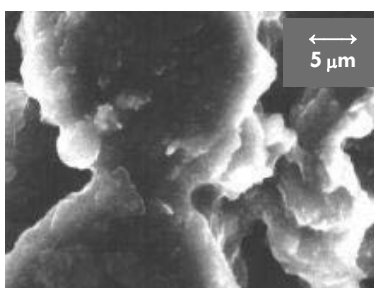
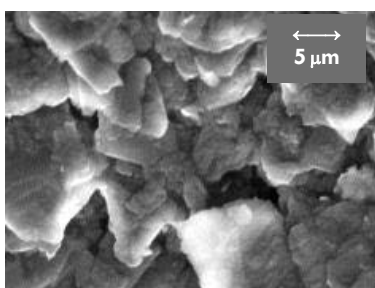
Obr.: Mikrostruktury tří různých uhlíkových prášků, používaných k přípravě uhlíkových pastových směsí
vlevo ... spektrální grafit (syntetizovaný kontrolovanou pyrolýzou vysokomolekulárních uhlovodíků, typ "RW-B");
uprostřed ... přírodní grafit (těžený v grafitových dolech v Českém Krumlově, poté chemicky čištěný, typ "CR-5");
vpravo ... sférický skelný grafit (po tepelné degradaci viskózních pryskyřic, zvláště upravovaný povrch, "Sigradur").



Obr.: Uhlíková pasta typu "RW-B + Nujol® (parafinový olej)"

Obr.: Uhlíková pasta typu "CR-5 + Nujol®"

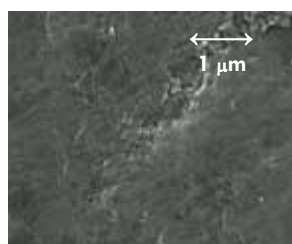
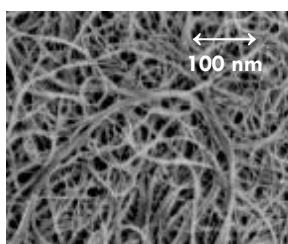
Obr.: Uhlíková pasta "Sigradur K + Uvasol® (parafinový olej)"



Obr.: Uhlíková pasta typu "RW-B + LukoOil (silikonový olej)"

Obr.: Uhlíková pasta typu "RW-B + trikresylfosfát (org. ester)"

Obr.: Uhlíková pasta typu CILE C_{sp} + iontová kapalina"



Obr.: Mikrostruktura uhlíkových nanotrubiček (CNT, vlevo) a příslušné pastové směsi / kompozitu (vpravo)

Pozn.: Při pohledu pouhým okem připomínají nanotrubičky jemný prášek a teprve mikroskopy odhalí jejich typickou strukturu. Příslušné pasty s parafinovými nebo silikonovými oleji jsou velmi kompaktní hmoty a jako takové se používají jen zřídka. Mnohem běžnější jsou tříložkové směsi, kde obsah CNT představuje max. 10-25% a zbytek je tvořen standardním grafitovým práškem a zvoleným pojivem.



Obr.: Skanovací tunelový mikroskop (STEM) se speciálním snímacím (nano)hrotem byl jedním z prvních moderních mikroskopických přístrojů, použitý ke studiu morfologie uhlíkových past.

- **Proměnná konzistence** ... Nezbytný projev rozmanitého složení různých typů uhlíkových past a použitých komponent; klasické uhlíkové pasty bývají obvyčejně měkké a tvárné, zatímco nové typy z alternativních materiálů mohou být blátivé či naopak značně tuhé, připomínající kompaktní kompozity (a proto tak někdy bývají i nazývány).

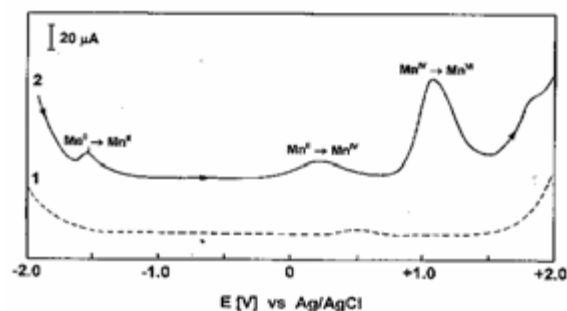
- **Velmi nízký ohmický odpor** ... Běžné směsi s tradičními grafity a parafinovými či silikonovými oleji vykazují odpor v rozmezí 5-15 Ω, což je oceňováno jak ve faradických měřeních (minimální ohmický spád), tak u potenciometrických indikací, kde poskytují rychlou odezvu a stabilní signál.

- **Labilita past v organických rozpouštědél** ... Vzájemná mísitelnost pojiva s mnohými rozpouštědly rezultuje v nevratný rozklad past. Některé směsi jsou však poměrně rezistentní a mohou být použity alespoň ve směsných roztocích.

- **Stárnutí uhlíkových past** ... U většiny CPE lze zaznamenat tři etapy chování: (i) nestabilní pro čerstvě připravené směsi, (ii) již ustálené v dalším období (v řádu týdnů) a (iii) nápadné změny u postupně vysychajících past. Jednotlivé proměny jsou vždy závislé na použitých komponentách.

- **Individuální polarizace uhlíkových past** ...

Ve farad(ay)ických měřeních, o anodické a katodické polarizovatelnosti a příslušných limitních hodnotách E_a a E_k rozhoduje hlavně kvalita uhlíku a jeho poměrné zastoupení v pastě, ale značný vliv může mít i použitá kapalina, což byl i případ speciální pasty z technického trikresylfosfátu, která mohla být polarizována v rozmezí téměř čtyř voltů, což je neobvyklé (viz obr. vpravo).



Obr.: Oxidace povlaku elementárního manganu na uhlíkové pastě s trikresylfosfátem jako pojivem

- **Hydrofobní povaha uhlíkové pasty** ... Z hlediska dopadů na samotná měření je to bezesporu nejdůležitější fyzikálně-chemická vlastnost, související s přítomností kapalné fáze a charakteristickou lipofilitou většiny používaných pojiv. Toto specifikum umožní jednak interakce s řadou organických látek, ale promítá se i do průběhu elektrodových dějů v bezprostřední blízkosti elektrody.

- **Specifická reakční kinetika** ... Příímým důsledkem hydrofobního charakteru uhlíkových past je pak tzv. zpomalená reakční kinetika na povrchu uhlíkových past ve srovnání s kompaktními elektrodami z drahých kovů či indiferentních materiálů, jako skelný uhlík či borem dopovaný diamant. Zhruba lze říci že původně reverzibilní děje přechází na quasi-reverzibilní a již zpomalené elektrodové reakce se potom stávají ireverzibilními. Obojí lze více či méně zmírnit speciálními úpravami povrchu CPE.

- **Různorodé interakce na povrchu a uvnitř uhlíkové pasty** ... Mezi možné mechanismy a pochody patří farad(ay)ické a nefarad(ay)ické procesy: (i) elektrolytické děje spojené s výměnou elektronů, tj. oxidace a redukce, (ii) adsorpce / desorpce na povrchu uhlíkových past, (iii) extrakce (penetrace) do nitra uhlíkových past, (iv) tvorba iontových párů a (v) další děje, jako např. elektrokatalýza, enzymatická katalýza, interkalace, elektrochemicky generovaná chemiluminescence a bioafinita.

- **Zvláštní vlastnosti nových typů uhlíkových past** ... Vedle konzistence jsou to jiné poměry "signál vs. šum", kdy např. pasty z nanotrubiček (CNTPE) mohou vykazovat snížené pozadí, zatímco směsi z iontových kapalin (CILE) naopak výrazně vyšší; odlišné bývají i jejich kinetické charakteristiky vzhledem ke katalytickým schopnostem CNT a specifickým elektrickým vlastnostem ILE.

- **Variabilita chemických a biologických modifikací** ... U analytických aplikací určitě nejocěňovanější vlastnost, přičemž vývoj a pokroky v této oblasti ukázaly, že uhlíkové pasty jsou zřejmě vůbec nejflexibilnější elektrodový materiál, jaký lze pro tyto účely vybrat; viz další odst.

■ **Chemicky a biologicky modifikované uhlíkové pasty** ... Modifikaci lze chápat jako cílený zásah, úpravu či způsob, jak přeměnit původní (nespecifické) vlastnosti a chování jakékoli elektrody, senzoru či detektoru požadovaným směrem, obvykle ke zvýšení selektivity vůči stanovované látce, resp. skupině látek. Takový zásah potom může mít dvojitý charakter, a to buď: (1) **chemický**, kdy i fungování modifikovaného substrátu je ve své podstatě nový resp. jiný chemický děj, nebo (2) **biologický**, kde totéž lze docílit biochemickou cestou.

■ **Modifikace CPE** je příznačná tím, že charakter uhlíkové pasty, což je heterogenní elektrodový materiál, kde každá ze složek je kvalitativně odlišná a má i jinou úlohu, dovoluje použít řadu způsobů, jak danou modifikaci provést a právě taková variabilita nemá obdobu mezi ostatními materiály, ať již uhlíkatými, nebo kovovými, popř. i jinými.

• První způsob, jak dělit **chemicky** resp. **biologicky modifikované uhlíkové pastové elektrody** (CMCPE; z angl. "Chemically Modified CPE" resp. bio-CPE, CP-biosenzory) je (a) **modifikace povrchová** a (b) **modifikace objemová** (v angl. "Bulk"), jejichž principy znázorňují schémata na obr. vpravo.

Varianta (a) je výhodnější proto, že jednu a tutéž elektrodu lze modifikovat vícekrát, pokaždé jinak a později použít i v nemodifikované podobě, zatímco způsob (b) zase nabízí důkladnější a efektivnější provedení, avšak za předpokladu, že daná elektroda bude používána jen k jednomu, konkrétnímu účelu.

• **Možné způsoby modifikování uhlíkových past** ... Výčet a stručný komentář jednotlivých přístupů dokládá jejich různorodost, ale nesrovnává je navzájem. Často jde o natolik principiálně odlišné a empiricky podložené zkušenosti, že případné hodnocení není ani možné, neboť je zatíženo subjektivním pohledem.

(i) **modifikace "in situ"** ... Obdoba povrchové modifikace, kdy se účinná látka přidává do roztoku až během analýzy a funguje simultánně s měřeným procesem. Výhodou past je, že případná regenerace (nosné) elektrody je jednoduchá – mechanickým otřením. Modifikací *in situ* se např. připravují kovové filmové elektrody, MeFE.

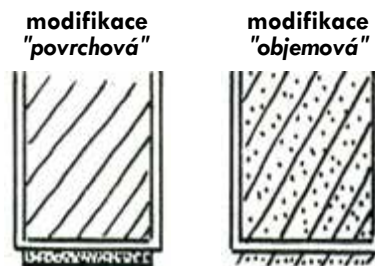
(ii) **modifikace chemickou / biologickou imobilizací** ... Druhá základní možnost povrchové modifikace, kdy na aktivní ploše je příslušnou reakcí zakotvena požadovaná funkční skupina či struktura. Vůbec první použitý způsob (viz Úvod), jehož zásadní nevýhodou je pracnost i časová náročnost; zvláště, jeli nutná občasná regenerace.

(iii) **rozpuštění v pastové kapalině (pojivu)** ... Způsob vhodný pro komerční iontoměniče známé z HPLC (např. *Aliquat*, *Amberlit* a *Dowex*), popř. tekuté organické estery (*TCP*, *TOPO*), pokud nejsou samy pojivem.

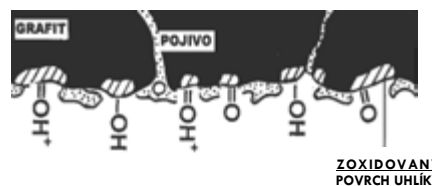
(iv) **mechanické přimíšení do pasty** ... Používá se u látek nerozpustných v pojivu. Modifikátory se do uhlíkových past přidávají již během jejich přípravy, dodatečné přimíchávání je méně běžné (homogenizace je obtížnější). Množství přidané látky či látek bývá 1-5% (hm.); jsou však známy CMCPE, co obsahují až 50% modifikátoru. Použitelné jak pro pevné chemické reagenty, tak pro enzymy či (vysušené) tkáně, které enzymy obsahují.

(v) **impregnace uhlíkového prášku** ... Pórovité částice uhlíku / grafitu lze nasáknout roztokem modifikátoru ve vhodném rozpouštědle, po jehož odpaření se získá „modifikovaný uhlík / grafit“, se kterým se pak nakládá stejně jako v bodě (iii). Jde o jeden z historicky prvních pokusů modifikace CPE a zároveň velmi efektivní; nevýhodou je pak pracnost a/nebo manipulace s často značně jedovatými kapalinami.

(vi) **elektrolytická aktivace (povrchu)** ... Zvláštní druh chemické modifikace — v principu použitelný i pro jiné grafitové elektrody —, jež se také nazývá anodizace resp. katodizace a spočívá v oxidaci povrchové vrstvy uhlíkových částic, kdy elementární uhlík přechází na vyšší oxidační stavy a vytváří s kyslíkem příslušné funkční skupiny (**obr.** vpravo). Ty mají hydrofilní povahu, odpuzují lipofilní molekuly pojiva a obnažují hydrofilní povrch nezoxidovaného grafitu. Výsledkem je hydrofilizovaný povrch CPE, který se pak více podobá kompaktním uhlíkům a vykazuje i zlepšenou kinetiku měřených elektrodových reakcí, tzn. sníženou míru ireverzibility u četných oxidačně-redukčních systémů.



Obr.: Schematické znázornění dvou základních způsobů modifikování uhlíkových pastových směsí a dalších příbuzných uhlíkatých materiálů



Obr.: Struktura povrchu elektrolyticky aktivované uhlíkové pasty. Schéma (s ukázkou vzniklých funkčních skupin)

(vii) „**eroze**“ **povrchu tenzidy** ... Specifické působení silně lipofilních tenzidů (tj. povrchově aktivních látek), jejichž organický skelet při kontaktu s povrchovou vrstvou odpuzuje molekuly pojiva, čímž obnažuje hydrofilní uhlíkové částice. Jde o chemickou obdobu aktivace, popsané v předchozím bodě. Vhodnými činidly jsou vodné roztoky katioaktivních či anionaktivních tenzidů (látky typu $R'R_3N^+$, $R-OSO_3^-$) o koncentraci kolem $0,001 \text{ mol.l}^{-1}$.

(viii) **použití přídavných membrán** ... Většinou šlo o **součást konfigurace CP-biosenzorů**, kdy membrána sloužila pro zakotvení funkčního enzymu před tím, než se zjistilo, že většina enzymů či tkání s enzymy může být vpravena přímo do uhlíkové pasty pomocí objemové modifikace [bod (iv)] V poslední době se však koncept dodatečné membrány vrací, neboť umožňuje realizaci modifikací „nového typu“, kde vystupují **polymerní filmy**, popř. vrstva Nafion[®], jako **speciální ochrana** povrchu CPE nebo i CMCE před nežádoucími interferencemi.

(ix) **synergické (kombinované) modifikace** ... V podstatě jde o **zřetězení procesů**, které mohou, ale nemusí, vyžadovat dvojí nebo i vícenásobné modifikace. Učebnicovým příkladem je metoda, v jejímž fungování a celkovém mechanismu byly zahrnuty: (α) **katodizace** původní CPE, (β) redukční **elektrolytická akumulace** a (γ) dodatečná akumulace přes **iontové párování**; výsledkem byla mimořádná citlivost a možnost stanovit ionty Ag^+ pod úroveň $1 \times 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$ (viz také tabulka a obr. v dalších odst.). Jako další příklady lze uvést biosenzor se dvěma enzymy nebo **nové typy uhlíkových past** s dodatečnými katalytickými vlastnostmi.

Pro **CMCEs a CP-biosenzory** byly již použity mnohdy **kuriózní modifikátory**; zčásti se jednalo o substráty a struktury, schopné specifických interakcí se stanovovanou látkou, zčásti o rostlinné nebo i živočišné tkáně, obsahující přírodní enzymy. Ať již surové, nebo vysušené a v rozdrčeném stavu, byly takové „modifikátory“ (obr. vpravo) **mechanicky smíšený** s uhlíkovou pastou a příslušné elektrody či senzory připraveny k užití. Na tomto místě lze pro zajímavost např. jmenovat: (i) **rostliny a rostlinné tkáně**: řasy, mechy a lišejníky, tabák, hrách a travní semena; (ii) **ovoce, zelenina a plodiny**: banán, stroužek pomeranče, jablko, hruška, avokádo, annona, ananas, brambory a plodnice hub (pěstované i divoce rostoucí); (iii) **bakterie a viry** (např. *Escherichia coli*); (iv) **přírodní makromolekuly**: chitin, chitosan, keratin (z těla hmyzu) a DNA (klinické vzorky); (v) **ostatní materiály**: kapalné krystaly, směsi z práškových kovů a slitin, uhlí (antracit, černé i hnědé), popel a „mořská pěna“ (vulkanická vyvěřelina).



Obr.: Vybrané materiály rostlinného původu jako modifikátory uhlíkových past ▶

■ **Aplikace CPE, CMCE a bio-CPE v elektroanalýze: Fakta, čísla a poznámky**

■ V následujících přehledech jsou shromážděny vybrané **bilanční údaje o stavu oboru** za padesát let jeho existence, jmenovitě v období 1958-2008. U některých souhrnů jsou uvedeny **číselné údaje**, které představují procentní zastoupení počtu publikovaných prací, jež nějak souvisely s danou problematikou. Ve většině však jde o čísla, která jsou jen přibližná, orientační.

- **Hlavní typy uhlíkových pastových elektrod** a jejich vzájemné zastoupení ... **tradiční typy**, tj. nemodifikované: 20%, chemicky modifikované: 40%, biologicky a enzymaticky modifikované: 30%; **nové druhy uhlíkových past** (CNTPE a CILE): 10%.
- **Nejdůležitější disciplíny** měření s uhlíkovými pastovými elektrodami ... analýza anorganických iontů a molekul: 30%; analýza organických látek a polutantů: 10%; analýza biologicky důležitých sloučenin: 40%; farmaceutická analýza léčiv a omamných drog: 15% elektrochemie pevné fáze: 3%; voltametrie *in vivo*: 2%.
- **Nejdůležitější oblasti teoretického výzkumu s uhlíkovými pastami** ... Návrhy a úpravy konstrukcí elektrod a senzorů: 20%; vývoj, charakterizace a testování uhlíkových past: 40%; sledování elektrodových jevů a reakční kinetiky: 20%; studium specifických interakcí: 10%; vývoj a využití nových technologií: 5%; jiné, např. elektrochemie pevné fáze a voltametrie *in vivo*: 5%.

Tabulka: Přehled uplatnění instrumentálních technik v elektrochemii s uhlíkovými pastovými elektrodami [číselné údaje (v %) pro každou skupinu pod nadpisem vysázeným tučným písmem]

<p>Voltametrické techniky (přímá měření):</p> <ul style="list-style-type: none"> - cyklická a DC-voltametrie 50 - diferenčně pulsní resp. square-wave voltametrie 40 - voltametrie s rotovanými elektrodami 5 - DP-voltametrie 1,5- a 2,5-řádu 4 - jiné (např. AV- a NP-voltametrie) 1 <p>Detekce za konstantního potenciálu</p> <ul style="list-style-type: none"> - amperometrie (vsádková) 50 - amperometrická detekce v průtokových systémech 40 - coulometrie 5 - kapilární elektroforéza 5 <p>Rovnovážná potenciometrie</p> <ul style="list-style-type: none"> - přímá měření 70 - potenciometrické titrace 25 - pot. indikace za průtoku 5 	<p>Elektrochemická stripping analýza</p> <ul style="list-style-type: none"> - anodická stripping voltametrie 50 - adsorptivní stripping voltametrie 45 - katalytická stripping voltametrie 8 - stripping potenciometrie s chem. oxidací 2 - stripping analýza s konstantním proudem 5 <p>Ostatní měření a detekce</p> <ul style="list-style-type: none"> - fyzikálně-chemická charakterizace (EPR, ESR, NMR, XSP, termochemie) 25 - mikroskopické studie 60 - konduktometrie 1 - dielektrimetrie 1 - impedanční měření 1 - spektrofotoelektrochemie 2 - chemiluminescence 5 - radiochemická a scintilační m. 5
--	--

- **Analýza anorganických iontů, částic a molekul** s uhlíkovými pastovými elektrodami:
 - **ušlechtilé kovy:** Ag^I; Au^{III}; Hg₂^{II}, Hg^{II}, R-Hg^{II}; Cu^I, Cu^{II}.
 - **těžké kovy:** Zn^{II}; Pb^{II}; Cd^{II}; Tl^I, Tl^{III}; Sn^{II}, Sn^{IV}; Sb^{III}, Sb^V; Bi^{III}; In^{III}
 - **kovy skupiny železa a V.-VII. skupiny:** Fe^{II}, Fe^{III}; Co^{II}, Co^{III}; Ni^{II}; V^V; Cr^{III}, Cr^{VI}; W^{VI}; Mo^{IV}, Mo^{VI}; Mn^{II}, Mn^{IV}, Mn^{VI}, Mn^{VII}; Tc^{IV}, Tc^{VII}.
 - **platinové kovy:** Ru^{III}, Ru^{IV}; Rh^{III}; Pd^{II}; Os^{IV}; Ir^{III}, Ir^{IV}; Pt^{IV}.
 - **kovy alkalické a alkalických zemin:** Li^I; Na^I; Cs^I; Be^{II}; Mg^{II}; Ca^{II}.
 - **ostatní kovy:** Al^{III}; Ga^{III}; Ti^{IV}; Zr^{IV}; Sc^{III}; U^{VI}; Me_(RE)^{III}, Me_(RE)^{IV}. RE ... kovy vzácných zemin
 - **metaloidy a nekovy:** As^{III}, As^V; Se^{IV}; Si^{IV}.
 - **nekovové kationty:** NH₄⁺, N₂H₅⁺, NH₃OH⁺; H⁺ (měření pH),
 - **anionty:** F⁻; Cl⁻; Br⁻; I⁻; IO₃⁻; CN⁻; SCN⁻; N₃⁻; NO₂⁻; NO₃⁻; SO₃²⁻; SO₄²⁻; S₂²⁻; HPO₄²⁻; ClO₃⁻; BrO₃⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; S₂O₈²⁻; [B(O₂)(OH)₂]⁻; [Fe(CN)₆]^{3-/4-}.
 - **molekuly:** H₂O₂; O₂; Cl₂; NO_x; H₂S, SO₂.
- **Analýza organických sloučenin** (syntetické látky a environmentální polutanty):
 - **dusíkaté sloučeniny:** aminy (alifatické, aromatické); nitrolátky (alif., arom.); nitrosolátky (arom.); hydrazoderiváty (arom.); hydroxylaminy (arom.); azolátky; heterocykly; alkaloidy.
 - **kyslíkaté sloučeniny:** alkoholy (MeOH, EtOH a další); fenol a další; aldehydy (alif., arom.); chinony; karboxylové kyseliny + anhydridy a organické peroxidy.
 - **halogenderiváty** (arom.); sirné sloučeniny (alif.) + organosloučeniny As a Se.
 - **environmentální polutanty:** pesticidy (dithiokarbamáty, polyhalogen arom. der., organofosfáty, triazinové deriváty; syntetická barviva; povrchově aktivní látky (např. saponáty)
- **Analýza farmaceutických preparátů a biologicky důležitých sloučenin:**
 - **komerční léčiva** (schválená), **další léčiva** (v testovací fázi), výživové **doplňky** a **omamné drogy**.
 - **aminokyseliny** (peptidy a proteiny); **puriny a pyrimidiny** (kys. močová a jiné); **cukry, sacharidy** (glukóza a jiné); **vitamíny** (kys. askorbová, vit. A, B, D, tokoferoly); **enzymy a koenzymy** (NADH a NAD⁺); **hormony a steroidy**; další **b.a.l.:** dopamin a katecholy, kys. mléčná a laktáty, flavonoidy; **nukleové kyseliny** (DNA a RNA) a **jiné makromolekuly** (chitin, chitosan a keratin).

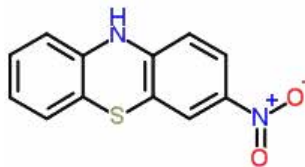
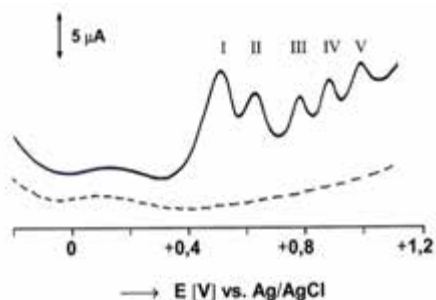
Tabulka:

Přehled stanovení s extrémně nízkými mezemi detekce ►

(původní verze s textem v anglickém jazyce)

Limit of detection [a]	Analyte of interest	Measuring technique (specification)
4 × 10 ⁻¹⁶ mol L ⁻¹	RNA	Stripping potentiometry (CCSA mode)
2 × 10 ⁻¹⁵ mol L ⁻¹	Streptavidin	Interactive immunoanalysis with Ag(Au)-CPE
3 × 10 ⁻¹⁵ mol L ⁻¹ (100 attM in 3 μL)	Avidin	Anodic voltammetry (square-wave mode)
1 × 10 ⁻¹⁴ mol L ⁻¹	Antigenes	Immunoassay with electrochemical detection
5–10 × 10 ⁻¹⁴ mol L ⁻¹ (5–10 pg)	Biogenic amines	Electrochemical detection in HPLC
2 × 10 ⁻¹³ mol L ⁻¹	Ag(I)	Stripping voltammetry (DPASV; t _{acc} = 120 min.)
4 × 10 ⁻¹³ mol L ⁻¹ (50 pg L ⁻¹)	Sb(III)	Anodic voltammetry (LSV + RD-CPE)
1 × 10 ⁻¹¹ mol L ⁻¹	Ag(I)	Stripping voltammetry (DPASV; t _{acc} = 180 min.)

■ **Vybrané příklady z elektroanalýzy s CPE, CMCPE a bio-CPE ...** V následujícím přehledu jsou shromážděny některé zajímavé ukázky z měření s tradičními, speciálními i novými typy uhlíkových pastových elektrod, dokládající jejich možnosti v anorganické a organické elektroanalýze.



"3-nitro-10H-fenothiazin"
C₁₂H₈N₂O₂S, M_(r) = 244,27

Obr.: Anodická oxidace nitrovaného derivátu fenothiazinu v prostředí methanolu na CPE připravené z vysoce viskózního silikonového oleje.

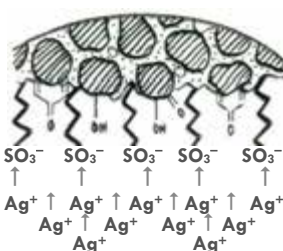
----- : základní linie elektrolytu: 2M H₂SO₄ + 30% MeOH
— : po přidavku nitrovaného derivátu (ca. 0,001 mol.L⁻¹)
I - V : signály postupných kroků s řadou meziproduktů.

Obr.: Stanovení iontů Ag⁺ na pikomolární úrovni s využitím kombinované akumulace na bázi elektrolýzy a tvorby iontových párů na katodicky aktivované uhlíkové pastové elektrodě s trikresylfosfátem (TCP-CPE)

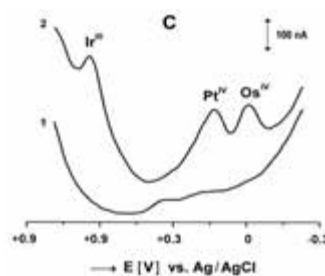
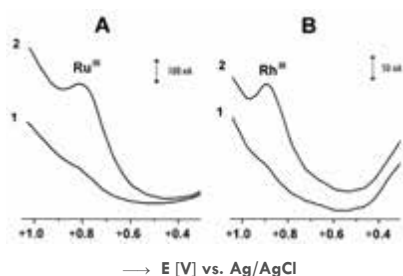
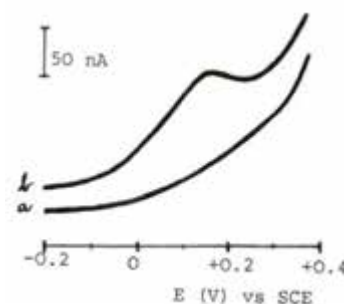
uprostřed: Průběh akumulace na povrchu katodicky aktivované uhlíkové pasty s fixovanými hydrofobními molekulami iontoměniče

vpravo: a) záznam v 0,02 M octanový pufr + 0,001 M EDTA + 1×10⁻⁵ C₇H₁₅SO₃⁻
b) koncentrace Ag⁺ ≈ 6,7×10⁻¹³ mol.L⁻¹

povrchová vrstva TCP-CPE



stříbrné ionty v okolí elektrody



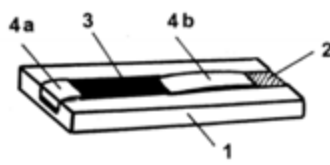
Obr.: Stanovení dvou lehkých (vlevo) a simultánní detekce tří těžkých platinových kovů (vpravo) na CPE modifikované „in situ“.

Legenda: 1) základní linie: 0,1 M AcP + 0,15M KCl + 10µM Septonex (R₄N⁺; (modifikátor in situ); 2) 5 µM Ru^{II} resp. Rh^{III} (pro A,B) nebo směs 0,05 µM Os^{IV} + 0,5 µM Pt^{IV} + 3 µM Ir^{III} (pro obr. C).

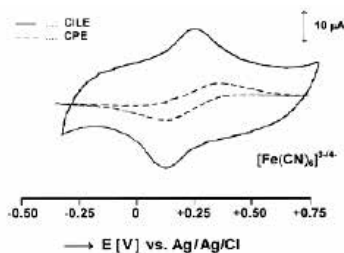
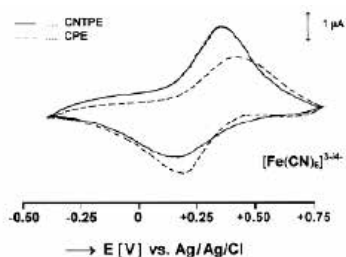
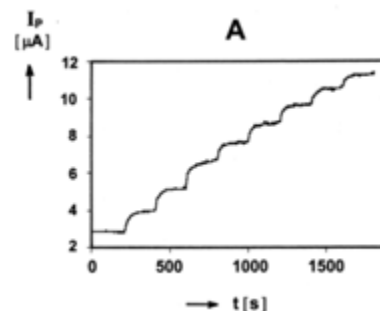
Obr.: Testování biosenzoru na glukózu v konfiguraci planárního korpusu s náplní uhlíkové pasty

uprostřed ... Konstrukce rovinné CPE se žlábkem (Schéma)

vpravo ... typický záznam hydrodynamického amperogramu a kontrola detekce H₂O₂ v průtokovém uspořádání.



Legenda: 1) hranolek PTFE: 40×10×2 mm se žlábkem: 40×3×1 mm, 2) Cu- kontakt, 3) uhlíková pasta (náplň), 4 a,b) dvojice plastových vložek k vymezení aktivní plochy planárního čidla.



Obr.: Testovací měření s novými typy uhlíkových past / kompozitů a jejich srovnání s tradičními CPE

vlevo ... cyklický voltamogram pro modelový redoxní pár [Fe(CN)₆]^{3-/4-} na elektrodě z nanotrubiček (CNTPE) **uprostřed** ... cyklický voltamogram pro elektrodu s iontovou kapalinou (CILE) na bázi (R'⁺-C₃H₂N⁺)PF₆⁻.

■ **Současné trendy a výhledy do budoucna** ... Vývoj a aplikace jednotlivých typů CPE, CMCPE a bio-CPE v poslední dekádě ukázal, že v moderní elektroanalýze mají své místo jak tradiční konfigurace — dnes již klasické —, tak i stále se objevující nové uhlíkové pasty. Pro nejvýznamnější oblasti výzkumu a aplikací budou pokračovat stávající trendy, ale i sílící orientace na nové technologie, jež jsou zárukou další budoucnosti oboru.

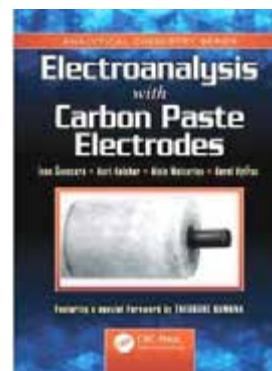
• **Směrování výzkumů s uhlíkovými pastami** ... Budou zaměřeny hlavně na nové materiály, ať již pro elektrody a senzory samotné, tak pro jednotlivé modifikace. Pro takové látky se dále rozšíří používání technik pro jejich fyzikálně-chemické charakterizace, jako moderní mikroskopie (SEM, STEM, SECM a AFM) či některá spektrální a termická měření (EPR, XSP, MS a DTA).

• **Anorganická analýza** ... Vývoj nových, ale i adaptace již existujících metod, kde stále výraznější roli bude hrát ekologická analýza. V praktickém využití bude zřejmě znovu dominovat environmentální analýza a zastoupena bude i její speciální odnož – speciační analýza. Mezi analyty budou nadále v centru pozornosti toxické elementy, nově lze očekávat zvýšený zájem o dosud okrajové prvky, jako In, Ga, Ge a především Pt-kovy, v důsledku jejich rostoucího využití v elektronickém a automobilovém průmyslu.

• **Analýza organických látek a biologicky důležitých sloučenin** ... Prakticky identické trendy lze předpokládat i pro měření zaměřená na organické polutanty (NPAH, APAH a pesticidy), nová léčiva nebo sledované biologické látky, kterými se jako celek zabývá klinická analýza. Pro složité vzorky biologických tkání a tekutin budou dále zapotřebí kombinace elektrochemické detekce s chromatografickými a elektroforetickými separacemi, tj. HPLC-EC a CE-EC, očekávat lze i miniaturní verze na čipu příslušných sestav (v angl. "Lab-on-Chip"). Z novějších postupů bude určitě posilovat vysoce selektivní a citlivá imunoanalýza.

■ Literatura

- 1) Adams R. N.: "Carbon Paste Electrodes". *Anal. Chem.* **30** (1958) 1576.
- 2) Adams R. N.: "Carbon Paste Electrodes: A Review". *Rev. Polarog. (Kyoto)* **11** (1963) 71–78.
- 3) Adams R. N.: *Electrochemistry at Solid Electrodes*; M. Dekker, New York (USA), 1969.
- 4) Rice M.E., Galus Z., Adams R.N.: "Graphite Paste Electrodes: Effects of Paste Composition and Surface States on Electron-Transfer Rates". *J. Electroanal. Chem.* **143** (1983) 89–102.
- 5) Kalcher K.: "Chemically Modified Carbon Paste Electrodes in Voltammetric Analysis". *Electroanalysis* **2** (1990) 419–433.
- 6) Kalcher K., Kauffmann J.-M., Wang J., Švancara I., Vytřas K., Neuhold C., Yang Z.: "Sensors Based on Carbon Paste in Electrochemical Analysis: A Review with Particular Emphasis on the Period 1990-1993". *Electroanalysis* **7** (1995) 5–22.
- 7) Gorton L.: "Carbon Paste Electrodes Modified with Enzymes, Tissues, and Cells". *Electroanalysis* **7** (1995) 23–45.
- 8) Kalcher K., Švancara I., Metelka R., Vytřas K., Walcarius A.: "Heterogeneous Carbon Electrochemical Sensors"; v: *Encyclopedia of Sensors*, Vol. IV, (Grimes C.A., Dickey E.C., Pishko M.V., ed.), str. 283–430. ASP: American Scientific Publishers, Stevenson Ranch (USA), 2006.
- 9) Švancara I., Kalcher K., Walcarius A., Vytřas K., Wang J.: "Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry & Electroanalysis" *Electroanalysis* **21** (2009) 7–28.
- 10) Švancara I., Kalcher K., Walcarius A., Vytřas K.: *Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes*. [book within the *Analytical Chemistry Series*, Lochmuller C.H., ed.] CRC Press, Boca Raton (FL, USA); 2012. [viz **obr.**]



Obr.: Elektroanalýza s CPE má již svoji monografii

ELEKTROANALÝZA S BISMUTOVÝMI ELEKTRODAMI

■ **ÚVOD** ... Jedním z nejvýraznějších směrů moderní elektroanalýzy jsou **nové detekční systémy**, jmenovitě jejich **vývoj a testování**, kde klíčovou roli hrají **pracovní elektrody** nejrůznějších typů a konfigurací. Motivací pro zavádění dalších elektrod a senzorů byla také skutečnost, že **osvědčené elektrodové materiály**, které po desetiletí spolehlivě sloužily jak v elektrochemickém výzkumu, tak i v laboratorní praxi, se postupně dostaly do pozice, kdy z nějakého důvodu **přestaly vyhovovat** současným požadavkům a potřebám.

■ Učebnicovým příkladem je **situace kolem kovové rtuti**, která — pod vlivem striktních pravidel ekologicky orientované analýzy — v současnosti kulminuje a hrozí přerůst ve všeobecný zákaz jejího používání. Na tento stav zareagovali i elektrochemici a elektroanalytici a začaly se hledat vhodné „**nerťové**“ **elektrody jako alternativa** za rtuťové konfigurace, především osvědčené DME, HMDE a MFE, z čehož se postupně stal doslova „hit“ základního výzkumu posledních dvou desetiletí.

● Asi neúspěšnější **pokus o náhradu** oblíbených rtuťových elektrod představují bismutové elektrody, jimž je věnována i tato kapitola. Tzv. (i) **bismutové filmové elektrody (BiFE; z angl. "Bismuth Film Electrode")**, později také (ii) **bismutové kompaktní elektrody (BiBE; "Bismuth Bulk Electrode")**, (iii) **uhlíkové pastové elektrody s práškovým bismutem (BiCPE; "Bismuth Modified Carbon Paste Electrode")** a posléze i některé (iv) **další konfigurace**, mimo jiné planární (a) **elektrody s oxidem bismutitým, Bi₂O₃-SPE**, zhotovované sítotiskem a lisováním, (b) **elektrody s napařovaným bismutem, Bi(s)E**, tj. vyráběné litograficky, nebo nejnověji (c) **elektrody a senzory z bismutových nanočástic, nBiE**). Mnohé z těchto typů si již získaly značné renomé, jak o tom svědčí i následující reminiscence.

Milníky a přelomová období elektrochemie a elektroanalýzy s bismutovými elektrodami

● **2000 ... První sdělení o objevu BiFE a jejich možnostech v elektrochemické stripping analýze (ESA)** (Literatura, cit. 1); viz obr. vpravo.

● **2001-2002 ... Charakterizace a první aplikace BiFE.** Úvodní práci brzy následovaly další příspěvky, které byly vesměs věnovány podrobnějšímu ověřování BiFE k měření v nejužívanějších variantách ESA, jmenovitě v anodické rozpouštěcí voltametrii (ASV), adsorptivní rozpouštěcí voltametrii (AdSV) a rozpouštěcí (chrono)potenciometrii v obou základních variantách PSA a CCSA.

Celá počáteční etapa byla ve znamení objevitelů BiFE, skupiny Prof. Wang a z Nového Mexika (v USA), ale k jejich výzkumům se brzy připojilo několik navzájem kooperujících elektroanalytických týmů ze střední Evropy (cit. 2).

● **2003-2004 ... Bouřlivý rozvoj elektroanalýzy s bismutovými elektrodami.** Také třetí rok existence elektrod typu BiFE byl ještě ve znamení aktivit již etablovaných autorských kolektivů, které ve svých nových pracích věnovaly dalším možným aplikacím elektrod na bázi povlaků z bismutu a návrhům konkrétních metod stanovení; objevují se také první pokusy o interpretaci chování bismutových filmů pomocí mikroskopických technik.

● V těchto letech však již bylo možné zaznamenat nástup nových propagátorů BiFE a např. paleta stávajících elektrod se výrazně rozšířila. Nastupující týmy pokračovaly v nastoleném trendu spíše aplikačních prací, ale objevily se i zajímavé, teoretičtější zaměřené studie. Nezaháleli však ani ostatní a databázi elektroanalytických metod obohatili rovněž oni o zbrusu nové příspěvky, v nichž se objevily i první úspěšné pokusy při stanovení organických látek.



Obr.: První publikované sdělení o BiFE [viz seznam literatury (cit. 1)]

● **2005-2010 ... Bismutové elektrody dobývají svět elektroanalýzy.**

Pro někoho možná až nadnesený podtitul lze doložit strohými fakty (cit. 3-5). V těchto letech počet skupin, které se elektrodám z bismutu začaly věnovat soustavněji, narostl několikanásobně a příslušné práce přicházejí prakticky ze všech koutů světa. Počet publikovaných sdělení se pomalu blíží ke stovce a třeba v Evropě, která se stává baštou oboru, neproběhla významnější elektrochemická či elektroanalytická konference, aniž by na ni nebyl prezentován nějaký další příspěvek na téma BiFE a BiE. Je nabíledni, že se tento stav odráží také ve velké rozmanitosti záběru nově vznikajících prací a proto na tomto místě není možné popsat vše, co se během druhé „pětiletky“ v oboru událo. Pro zájemce je možno doporučit bilanční referát (cit. 6), jenž takovou analýzu přináší, spolu s různými přehledy a souhrnnými čísly, charakterizující aktuální stav oboru v polovině r. 2010. Tato přehledná práce byla publikována ve zvláštním čísle *Electroanalysis*, které vyšlo — podobně jako celý pilotní text; viz faksimile na obr. — k desetiletému výročí bismutových elektrod v elektroanalýze (cit. 7).



Obr.: Přehledný referát k výročí desetiletí "BiFE"; viz (cit. 6)

● **2011-2015 ... BiFE a BiE ve znamení nejnovějších technologií a dalšího rozmachu.** Posledních pět let oboru nelze charakterizovat příznačněji. S neklesající intenzitou přicházejí stále nové příspěvky, v nichž převažují zprávy o nových konfiguracích odrážející bouřlivý rozvoj nových technologií, v chemii i elektrochemii především výzkum na poli nových forem uhlíku a nanočástic, přičemž obě kategorie těchto materiálů nakonec našly své uplatnění i v nejnovějších sestavách BiE, BiFE a BiC(P)E. Opět se rozšiřují oblasti aplikací jednotlivých druhů elektrod v anorganické, ale i organické a biologické analýze, objevuje se řada inovací již existujících postupů právě v souvislosti se zaváděním elektrod a senzorů z nových materiálů.

● Na závěr celého období, kdy celkové množství publikovaných prací již přesáhlo tři set (podobného čísla zároveň dosahuje i počet citací úvodní studie z r. 2000), lze uvést ještě jeden trend poslední dekády a půl – a to vývoj dalších konfigurací nertuťových elektrod, jež pro některé cílené aplikace začaly představovat konkurenci i pro bismutové elektrody samotné. Jde o olověné filmové elektrody (PbFE) a antimonové filmové elektrody (SbFE), popř. i další podobné sestavy, jež samy o sobě představují téměř další stovku publikací, zveřejněných od r. 2005, co byly obě „nebismutové“ alternativy nově popsány (cit. 8,9). V obou případech jde však o jistý krok zpět z pohledu toxicity samotného elektrodového materiálu.

■ **NEJDŮLEŽITĚJŠÍ ...** Výše zmíněný důvod zavedení elektrod typu BiFE a BiE do elektroanalýzy, **POJMY A PRINCIPY** tj. jako možná náhrada za kontroverzní rtuťové elektrody, se nemůže nepomítnout do výkladu v následujících odstavcích a vzájemná konfrontace "bismut versus rtuť" bude prostupovat prakticky celým textem.

● **Fyzikálně-chemické a mechanické vlastnosti ...** Bismut a rtuť mají blízkou atomovou hmotnost i relativně nízkou chemickou reaktivitu, ale liší se ve skupenství: rtuť je za normálních podmínek kapalná, zatímco bismut je pevný kov (dle některých pramenů s rysy metaloidu) se stříbrným leskem a růžovým nádechem. Jako elektrodový materiál nemůže pevný bismut konkurovat kapkám rtuti ve způsobu obnovování jejich povrchu; běžně je třeba regenerace jako u jiných filmových elektrod, popř. tuhých čidel – elektrochemicky nebo mechanickým otřením.

● **Elektrochemické vlastnosti a polarizační charakteristiky ...** Bismut je méně ušlechtilý než rtuť $\{E^0(\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}) = +0,280 \text{ V}$ resp. $E^0(\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}) = +0,788 \text{ V}$ vs. SHE} a tak mají Bi-elektrody ve srovnání se rtuťí omezenější rozsah využitelného potenciálu. V případě konfigurací BiF a HgF je katodický potenciálový rozsah srovnatelný, ale např. elektrody z tuhého bismutu nemohou konkurovat v přepětí vodíku elektrodám ze rtuťové kapky. Oba kovy však mají společně to, že pro anodická měření — tedy oxidace látek při kladných potenciálech — jsou jak bismutové, tak rtuťové elektrody ze své podstaty nepoužitelné.

● **Teoretické zázemí ...** Jen stěží nalezneme elektrody, jejichž vlastnosti by byly tak podrobně zmapovány, jako je tomu u rtuťových sestav. V porovnání s tím je teoretická výbava elektroanalýzy s BiFE a BiE značně skromná a teoretičtěji zaměřené studie, většinou vycházející z analogie se rtuťovou filmovou elektrodou (MFE) nebo visící rtuťovou kapkou (HMDE) se vejdou do jednoho či dvou tučtů.

- **Hnací síla při elektrolytickém nahromadování** ... V tradiční ASV a příbuzných technikách se elektrody z bismutu a rtuti chovají podobně, co se týče mechanismu elektrolytické redukce. Vznik amalgámů se rtuťí, $\text{Me}(\text{Hg})_x$, jakožto hnací síly při nahromadování, napodobují u BiFE a BiE nízkořaditelné slitiny s bismutem, Me_xBi_y . A stejně jako rtuť, u níž je mírou účinnosti nahromadění / prekoncentrace tendence daného elementu vytvářet amalgám, tak i bismut při slévání vykazuje rozdílnou afinitu k různým kovům.

- **Další možné interakce na površích bismutu a rtuti** ... Principy neelektrolytické akumulace, plus některé nefaradické jevy při voltametrické popř. (chrono)potenciometrické detekci, se uplatňují u elektrodových materiálů ze rtuti a bismutu ve srovnatelné míře.

- **Specifika při konstrukci a miniaturizaci elektrod, kombinace s moderní instrumentací.** Technické aspekty uplatnění bismutových a rtuťových elektrod lze opět považovat za srovnatelné. Co se týče bismutových elektrod, i několik málo let jejich užívání ukázalo, že jednotlivé typy BiFE a BiE jsou plně kompatibilní s moderní instrumentací, včetně průtokových systémů či příručních analyzátorů, kde se mohou uplatnit miniaturní elektrody a cely, zhotovené technologií sítotisku.

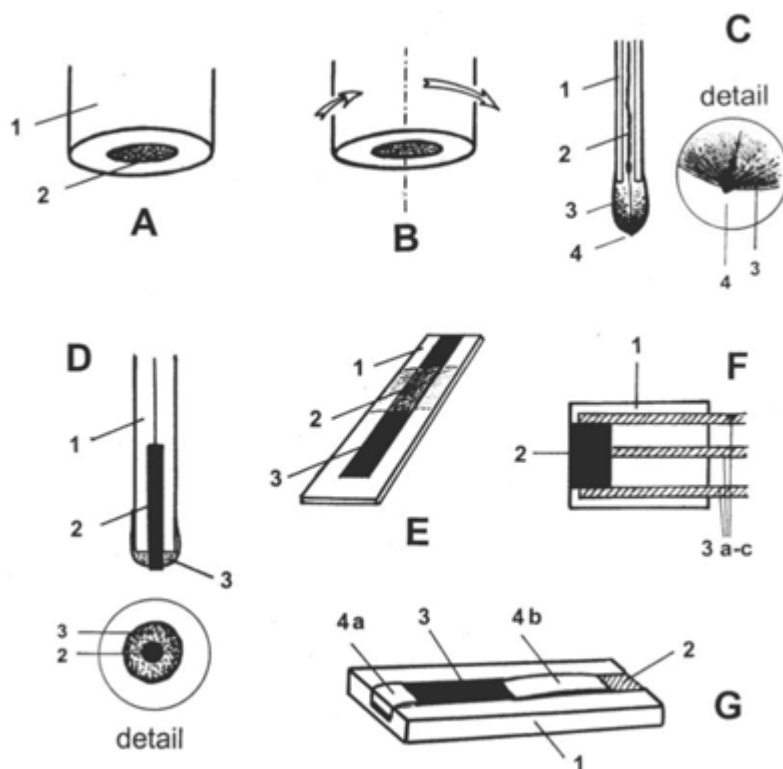
- **Rozsah použití (flexibilita)** ... Prozatím nelze objektivně srovnat oblast využitelnosti bismutových elektrod s jejich protějšky ze rtuti, které se intenzivně používají více jak půl století. Vždyť jen pomocí ESA lze na HMDE či MFE stanovit na 70 elementů napříč periodickou tabulkou a ještě větší pole působnosti nabízí analýza organických sloučenin a biologicky aktivních látek. Na elektrodách z bismutu byly prozatím navrženy či alespoň testovány metody ke stanovení cca 25 chemických elementů a oblast elektroanalýzy organických sloučenin či BAL zůstává dosud téměř netknuta.

- **Toxikologie bismutu a rtuti** ... Vzájemné porovnávání bismutu a rtuti uzavírá charakterizace z pohledu toxikologie. Zde je nutné uvést na pravou míru mnohdy černobílé vidění zastánců bismutových elektrod, kteří popisují bismut a jeho sloučeniny jako takřka neškodné látky se zanedbatelným dopadem na životní prostředí a lidské zdraví. Renomované prameny uvádějí, že klinicky prokázány byly i otravy sloučeninami bismutu, jejichž symptomy připomínaly intoxikace olovem nebo i rtuťí. (Podobně jako u této dvojice, za zvlášť toxické jsou považovány organobismutité deriváty.) Na druhou stranu se sluší dodat, že samotný bismut toxikologicky hodnocen nebývá a že jeho sloučeniny působí toxicky až ve vyšších dávkách. Z toho se dá usuzovat, že toxická bismutitých solí je výrazně nižší než u dalších těžkých kovů.

■ **Příprava a vlastnosti bismutových elektrod** ... Používané typy substrátů a jejich konfigurace (viz také obr. na další str.) v podobě bismutových elektrod lze rozdělit takto:

- **Diskové elektrody** ... Představují zdaleka nejrozšířenější typ nosiče pro povlaky bismutu. Mezi jednotlivými alternativami prozatím dominují komerčně vyráběné elektrody ze skelného uhlíku (GCE), jejichž výhodou je snadná dostupnost a spolehlivost, je-li jejich pracovní povrch náležitě vyleštěn a ošetřen. Vyzdvihována je i výborná adheze bismutu na GCE, kterou lze dále zlepšit elektrochemickou aktivací – cyklováním před vlastním vylučováním filmu. Levnější alternativou je elektroda z grafitu impregnovaného voskem (WIGE) či grafitová tuha v pouzdře z Teflonu (PLE), jež nevyžadují takovou péči při obnově povrchu, ale mají poněkud vyšší pozadí. V druhém případě je však nutno vzít v potaz i skutečnost, že pórovitá tuha s vyloučeným povlakem bismutu může vykazovat značné adsorpční schopnosti. Rolí elektrodového substrátu s diskem mohou zastávat i uhlíkové pastové elektrody (CPE; viz také předchozí kapitola), ať již v klasické podobě jako směsi grafitového prášku a minerálního či silikonového oleje, nebo speciálně modifikované přidávkem ještě jiné, další látky. Výčet uhlíkových substrátů uzavírají momentálně módní směsi s uhlíkovými nanotrubičkami, nebo tzv. uhlíkové filmy. Konečně do podoby disku lze upravit i roubík bismutu, čímž se získá již uvedená celobismutová elektroda (BiBE), jejíž povrch vyžaduje důkladnou regeneraci.

- **Rotující disková elektroda (RDE)** ... Zatímco elektrody tohoto druhu našly značnou oblibu v elektrochemických studiích za přesně definovaných hydrodynamických podmínek, v praktické elektroanalýze je jejich použití příležitostné. Jedná se např. o metody, kde je díky konfiguraci BiF/GCE-RDE možné dosáhnout kompenzace kinetických vlivů sledované reakce.



Obr.:
Přehled konfigurací
elektrod typu BiFE a BiE

Legenda:

A ... diskové elektrody: GCE, CPE, IGE a BiBE (1: tělo z PTFE, 2: disk); **B** ... RDE; **C** ... CF μ E (1: skleněná tyčinka, 2: kontakt z Cu-drátku, 3: epoxidová pryskyřice, 4: uhlíkové vlákno); **D** ... PLE (1: nástavec, 2: grafitová tuha, 3: epoxidové těsnění); **E** ... SPE (proužková varianta; 1: keramický nosič, 2: izolační vrstvička 3: uhlíkový inkoust); **F** ... EH-CPE (1: korpus z plastu, 2: uhlíková pasta (CP), 3a-c: tři topná tělesa z kovové mědi); **G** GrE ... (1: hranolek z PTFE s podélným žlábkem / výřezem, 2: mosazný kontakt, 3: náplň z jemné uhlíkové pasty, 4 a,b: dvě plastové vložky).

Význam použitých symbolů a zkratk je uveden v textu.

• **Tištěné elektrody (SPE) a integrované elektrodové cely** ... Jejich předností by měla být výroba ve větších sériích s jednorázovou aplikací každého senzoru, principy přímé modifikace uhlíkových matic a planární konfigurace s malými rozměry pro měření v proudících tekutinách.

• **Další konstrukční typy** ... Za povšimnutí stojí diskové mikroelektrody (μ E); např. k nanášení bismutových povlaků byly již otestovány nosné elektrody, jež tvoří uhlíková vlákna, popř. tenoučké Pt- a Au-drátky. Jejich masovějšímu rozšíření však budou stát v cestě zdoluhavé regenerace a malá mechanická odolnost. Výčet pak doplňují laboratorní verze pro detektory s elektricky vyhříváním korpusem pro měření za zvýšené teploty nebo hybridní forma mezi tištěným senzorem a CPE, žlábková („korýtková“) elektroda s náplní uhlíkové pasty.

■ **Způsoby depozice povlaků a úpravy bismutových elektrod k měření** ... Jedná o klíčový rys pro charakterizaci BiFE a BiE, neboť rozmanitá morfologie připravovaných povlaků bismutu či dalších podob rozhoduje o funkčnosti a kvalitě příslušné elektrody.

• **Vylučování „in situ“** ... Představuje osvědčený způsob, kdy se povlak vylučuje na elektrodovém substrátu, např. na skelném uhlíku (typ „BiF-GCE“) či uhlíkové pastě („BiF-CPE“), elektrolytickou cestou přímo v měřeném roztoku, tj. simultánně s analytem při nahromadovacím kroku u měření v režimu ESA. Redukce bismutité soli (o koncentraci 10 \times až 20 \times vyšší než u stanovovaného iontu) se provádí za potenciálu, který musí natolik (vysoce) negativní, aby umožnil nejen vyloučení samotného filmu, ale i redukci daného iontu.

• Povlaky vylučované *in situ* obvykle poslouží pouze pro jedno měření a v závěru rozpouštěcího kroku jsou z povrchu elektrody odstraněny elektrochemicky, tj. „rozpuštěním“ bismutu z povrchu elektrody. Při následném měření je během dalšího nahromadění povlak vytvořen znovu a jsou-li podmínky konstantní, pak i jeho kvalita a chování jsou srovnatelné s předchozím(i). Takový postup se v minulosti již nejednou osvědčil u tradičních konfigurací – elektrod s nanesenými Hg-filmy.

- V elektroanalýze s BiFE a BiE nalezly značnou oblibu základní elektrolyty na bázi octanového pufru, jež mají zanedbatelné komplexotvorné schopnosti, a tak vytváření příslušných Bi-povlaků v režimu *in situ* lze vyjádřit jednoduchou rovnicí:



U roztoků, obsahujících komplexotvorné anionty, se povlak vytváří podle schématu, např.:



přičemž se volí poněkud negativnější potenciály pro účinné vyredukování bismutu z komplexu. V souvislosti s měřeními v režimu *in situ* je nutno ještě upozornit na problém, kterým je nevratná hydrolyza,



při měřeních, kde se pracuje s velmi nízkými koncentracemi Bi^{3+} , např. ve stopové analýze.

- Bismutové elektrody nabízejí i alternativní možnost přípravy a fungování v režimu *in situ*. První praktickou realizací byl přístup, kdy byl do uhlíkové matrice přimíchán pevný oxid bismutitý, Bi_2O_3 (v obsahu cca 5% hm.). Na povrchu takto speciálně modifikovaných uhlíkových past (typ " Bi_2O_3 -CPE") a podobných uhlíkových inkoustů (" Bi_2O_3 -SPE") se povlak bismutu vytváří podle schématu:

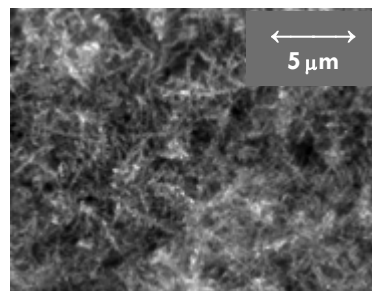
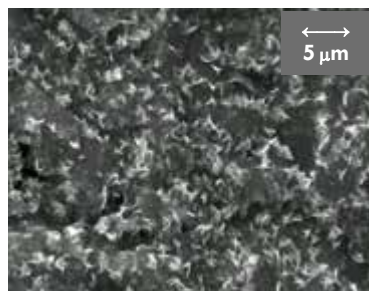
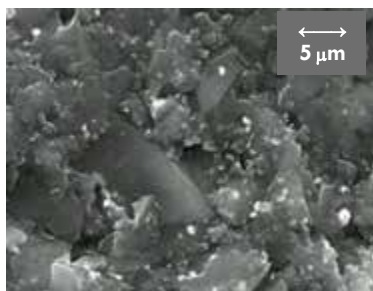


Tímto se příslušné měřicí postupy dále zjednoduší, neboť heterogenní uhlíkaté elektrody (tj. CPE a SPCE) modifikované pevným Bi_2O_3 nevyžadují přítomnost bismutité soli v analyzovaných roztocích.

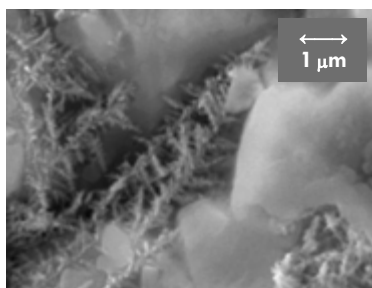
- **Vylučování „*ex situ*“ (depozice z pokovovacích roztoků)** ... Nanášení bismutových povlaků ze speciálního roztoku je používáno např. při stanovení Ni^{2+} a Co^{2+} pomocí AdSV a adaptované Čugajevovy reakce s dimethylglyoximem. Její průběh vyžaduje zásadité prostředí a proto zde depozice *in situ* nepřichází v úvahu z důvodů hydrolyzy Bi^{3+} ; viz rce (b-2). Povlaky vyredukované externí cestou, chemicky opět podle rovnice (b-1a), bývají kompaktnější a tvořené silnější vrstvou než u depozice *in situ*, a tak mohou být používány opakovaně, např. pro celou sérii měření.

- **Úprava povrchů dalších typů BiE** ... U konfigurací, které nejsou založeny na elektrolyticky vyloučených povlacích, je obvykle nutné před měřením, popř. i během jednotlivých experimentů, buď elektrochemické, resp. mechanické očištění povrchové vrstvy. Týká se to těchto případů: (i) elektrody typu BiBE ... U kompaktního bismutu jde o poměrně zdlouhavé čištění povrchu mechanickou cestou; někdy je potřeba chemická regenerace, a to až 5 min.; (ii) elektrody Bi(s)E ... planární senzory tohoto typu, tzn. s litograficky napařenou vrstvou bismutu (angl. "Sputtered Layer Electrodes") mechanicky obnovovat nelze, na to jsou povlaky příliš křehké; vyžadují tedy chemickou regeneraci, která však nebývá tak zdlouhavá jako u BiBE; (iii) elektrody BiCPE resp. BiSPE ... příprava povrchu uhlíkových kompozitů s přimíšeným práškovým bismutem snadná a rychlá; v případě BiCPE stačí použitou vrstvu pasty lehce setřít a elektroda je ihned připravena k dalším měřením. U BiSPE se vytvrzený povrch z podstaty neobnovuje; elektroda je na jedno použití; (iv) elektrody z Bi-nanočástic ... Jednotný recept neexistuje, neboť jednotlivé druhy se liší případ od případu, a tak je nutno vycházet z doporučení od autorů konkrétní konfigurace.

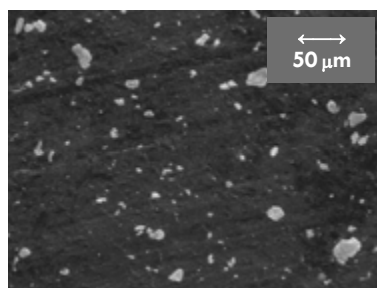
■ **Mikrostruktura povrchu bismutových elektrod** ... Výsledky řady mikroskopických studií ukazují, že povlaky bismutu jsou rozmanitá a vesměs složitá uskupení krystalické povahy, jejichž výsledná struktura a morfologie je velmi variabilní. Dokládá to i galerie snímků z elektronové mikroskopie, kdy např. jen rozdílná doba depozice při elektrolytickém vylučování vedou ke značně rozdílné struktuře (viz série snímků na další straně). Experimentálně již bylo prokázáno, že rozdíly v chování BiFE a MFE, popř. HMDE, souvisí právě s odlišnou mikrostrukturou členitého povrchu Bi-povlaků ve srovnání s uspořádanějšími strukturami Hg- filmů či takřka ideálně hladkým povrchem rtuťových kapek.



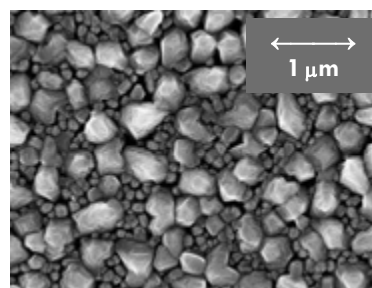
Obr.: Tři fáze utváření bismutového filmu při elektrolytickém vylučování z roztoku HCl + KCl (pH ≈ 2) **vlevo** ... fáze I: tvorba drobných bílých krupiček, připomínajících rtuťový film; **uprostřed** ... fáze II: vytváření krystalizačních zárodků; **vpravo** ... fáze III: plně vyvinutá krystalická struktura ve tvaru větviček jehličanu.



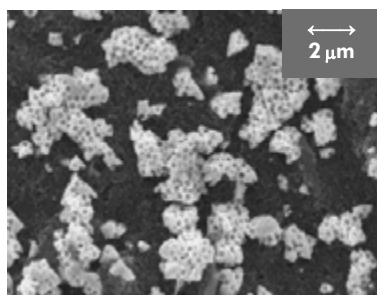
Obr.: Jehličkovitá mikrostruktura krystalů bismutu. Detail



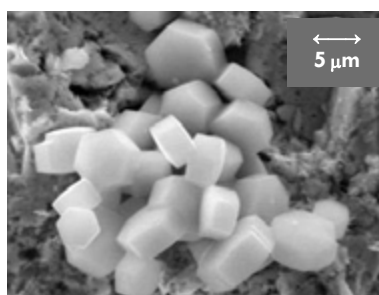
Obr.: Mikrostruktura povrchu BiCPE (disperze Bi-částic v uhlíkové pastě)



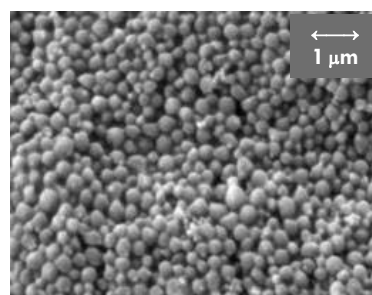
Obr.: Mikrostruktura litograficky napárené vrstvy bismutu



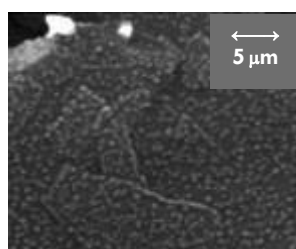
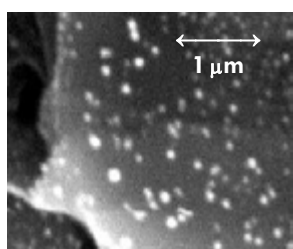
Obr.: Mikrostruktura speciálně připravených porézních částic Bi



Obr.: Zvláštní mikroforma bismutu v podobě hexagonálních krystalů



Obr.: Kapsulární mikrostruktura syntetických Bi-nanočástic



Obr.: Mikromorfologie rtuťového filmu (**vlevo**) a povlaku antimonu (**vpravo**) pro srovnání s obdobnými strukturami elektrolyticky deponovaného bismutu (snímky v horní řadě)

Pozn.: Oba filmy byly vylučovány na substrátu z uhlíkové pasty způsobem, který přibližně odpovídá standardní metodě "in situ". Distribuce i velikost miniaturních rtuťových kuliček se také mění s intenzitou depozice, ale u Sb-filmu nedochází ke krystalizaci, ale vytváří se amorfni povlak.



Obr.: Ukázka moderní sestavy pro elektronovou mikroskopii (SEM), s pomocí níž byla pořízena i většina mikroskopických snímků z této fotogalerie

■ **Základní elektrochemické charakteristiky bismutových elektrod** ... Předtím než bude možné jednotlivé typy BiFE a BiE představit v roli pracovních elektrod v moderní analýze, je nutné ještě shrnout jejich typické elektrochemické vlastnosti a chování.

● **Polarizovatelnost a operační schopnosti** ... Obecně lze elektrody na bázi bismutu klasifikovat jako čidla s nadprůměrným operačním rozsahem v oblasti záporných potenciálů, který je většinou širší než nabízejí běžné pevné elektrody z drahých kovů či uhlíkatých materiálů. Při nejběžnějších aplikacích v režimu ASV či PSA je použitelný rozsah potenciálů určen na jedné straně redukčním vývojem vodíku, na druhé straně oxidačním rozpouštěním bismutu. Odhlédneme-li od atypických podmínek, lze říci, že bismutové elektrody lze polarizovat v rozmezí -1,2 až -0,3 V vs. Ag/AgCl.

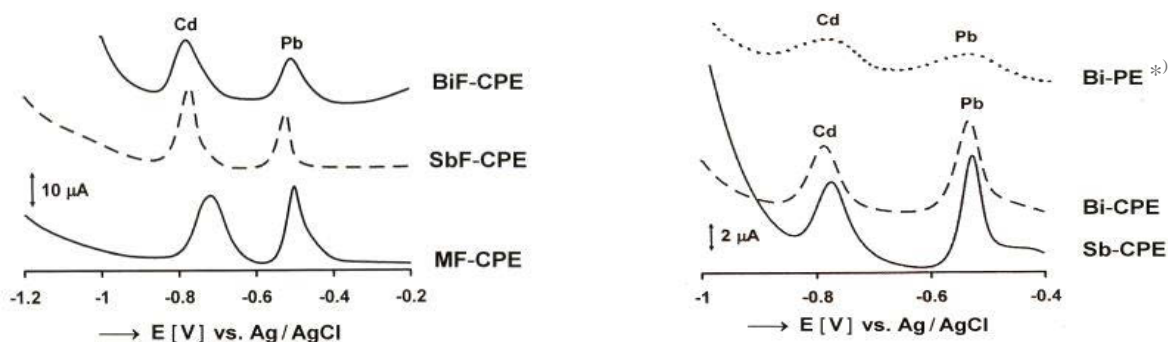
● Zvláštností varianty BiFE připravené *in situ* je nepochybně diskontinuita použitelnosti v závislosti na pH, neboť v neutrálních a slabě alkalických roztocích (pH 7-11), dochází k výše zmíněné hydrolyze (rce **b-2**), přičemž vzniklé precipitáty solí bismuthyly nelze za daných podmínek zredukovat na povlak bismutu. Při vyšších hodnotách pH však BiFE v režimu *in situ* opět funguje, a to díky navázání Bi^{III} do hydroxokomplexů, jež jsou dobře rozpustné a elektroaktivní (**b-1b**). Zde je třeba zdůraznit, že možné použití vysoce alkalických roztoků v režimu *in situ* je výsadou pro BiFE a není možné u MFE, jelikož hydroxidy srážejí rtuťnaté soli za vzniku $\text{HgO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a filmy se pak nemohou vytvářet.

● Zkušenosti a výsledky velké většiny publikovaných prací ukazují, že jako optimální prostředí pro měření s bismutovými elektrodami jsou nosná média s pH 4-5, tedy zejména **octanové pufr**y, jež jsou dostatečně kyselé na to, aby zabránily nežádoucím hydrolytickým pochodům, ale již nemají takovou aciditu, aby se při měřeních výrazněji vylučoval vodík při aplikování negativnějších potenciálů. Mezi vcelku vhodná média spadají i zředěnější roztoky HCl či HNO_3 , které se uplatnily jako okyselující složka k potlačení matricového efektu u reálných vzorků.

■ **Přehled chování vybraných iontů a dalších látek na BiFE a BiE** ... Následující údaje umožnilo nashromáždit především experimentální testování základních typů BiFE a BiE. Mnohé poznatky pak byly potvrzeny i při měřeních s reálnými vzorky.

● **Mn a Zn** ... Podobně jako u jiných elektrod mají oba kovy značně negativní vylučovací potenciály a v režimu anodického rozpouštění jsou jejich píky méně či více deformovány vysokým pozadím vlivem vývoje vodíku. I proto jsou případné analytické aplikace ve srovnání s jinými kovy spíše omezené.

● **Cd a Pb** ... Tato dvojice těžkých kovů představuje „nejvděčnější“ analyty pro bismutové elektrody a dá se říci, že prakticky neexistuje původní práce, kde by možnosti jednotlivých typů BiFE a BiE nebyly ověřovány právě na chování Cd^{2+} a Pb^{2+} . Co nelze pominout ani v tomto stručném přehledu je skutečnost, že hodnoty vylučovacích potenciálů, $E_p(\text{Cd})$ a $E_p(\text{Pb})$, a zejména výsledné rozlišení obou signálů, $\Delta E_p(\text{Cd,Pb})$, jsou asi nejmarkantnějším rozdílem ve srovnání s MFE, popř. i jinými elektrodami; viz dvojice obr. dole.



Obr.: Testování různých typů bismutem modifikovaných CPE při anodické reoxidaci Cd a Pb v octanovém pufru, včetně srovnání s obdobnými konfiguracemi s filmem rtuti a dvěma formami antimonové elektrody

*) Bi-PE ... Prototyp elektrody z bismutové pasty, připravené smíšením práškového bismutu s hustým silikonovým olejem

- **In a Tl** ... V záznamech ASV a PSA se rozpouštěcí píky těchto méně běžných kovů objevují v blízkosti dvojice Cd a Pb. Zatímco vysoký pík india, odpovídající reoxidaci $\text{In}^0 \rightarrow \text{In}^{\text{III}}$ lze poměrně dobře odlišit již optimální volbou složení elektrolytu, široké a relativně nízké signály přeměny $\text{Tl}^0 \rightarrow \text{Tl}^{\text{I}}$ zůstávají většinou překryty. Pak je nutné maskování Cd^{2+} a Pb^{2+} buď s EDTA, nebo s využitím komplexotvorných schopností NaOH; v obou případech se příslušných reakcí ion Tl^+ neúčastní a jeho signál zůstává nezměněn.

- **Sn a Sb** ... Experimenty s těmito kovy patří spíše k okrajovým a potvrzuje se, že pro vysokou náchylnost sloučenin Sn^{II} , Sn^{IV} a Sb^{III} k hydrolýze a v případě Sn^{II} i k oxidaci, bývá jejich případné stanovení na bismutových elektrodách dosti problematické a vyžadující atypické podmínky, např. vysoce koncentrované elektrolyty (např. 2 M KBr) nebo přítomnost stabilizátorů (přídavkem $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$).

- **Co a Ni** ... Tato nerozlučná dvojice kovů je známa tím, že nevytváří ani amalgámy, ani slitiny s bismutem. Proto se stanovuje v režimu AdSV, kdy se Co^{II} a Ni^{II} selektivně nakoncentrují prostřednictvím organického činidla a vzniklého komplexu, jenž se podrobí destruktivní detekci při katodické redukce. Pro Ni^{2+} je vhodným činidlem především tradiční dimethylglyoxim (DMG), u Co^{2+} dobře funguje α -nitroso- β -naftol, někdy v kombinaci s přídavkem NO_2^- , jenž působí elektrokatalyticky a zvyšuje citlivost detekce.

- **Další kovy** ... V řadě prací je propagováno i stanovení Cu^{2+} na BiFE. Jelikož je měď ušlechtlejší než bismut, jedná se však o detekci Cu^{2+} na daném (indiferentním) substrátu u přítomnosti Bi^{3+} iontů. Zbývající kovy byly předmětem zájmu většinou v kombinaci s metodami AdSV a BiFE připravovanými "ex situ". Konkrétně se jedná o Fe^{III} , Al^{III} , V^{V} , Cr^{III} , $\text{Mo}^{\text{V/VI}}$, $\text{U}^{\text{IV-VI}}$, Ti^{IV} a Sc^{III} , kdy se příslušné redukční píky nacházejí v rozmezí $E_p = -0,5$ až $-1,5$ V vs. ref.; vesměs v pufovaných roztocích a jiných směsných elektrolytech. V některých případech šlo také o nepřímá stanovení, kdy se detekovala elektrodová transformace organického ligandu, původně poutajícího příslušný kov v podobě centrálního atomu.

- **Organické sloučeniny, farmaceutické preparáty a biologicky aktivní látky** ... Konkrétnější aplikace bývají prezentovány zejména v posledních letech se speciálními konfiguracemi BiFE a BiE na bázi nových kompozitních materiálů a různých nanoforem bismutu a jeho sloučenin, protože tradiční konfigurace typu BiF-GCE, BiF-CPE a Bi_2O_3 -SPE pro tyto účely selhávaly, popř. nenaplnily očekávání. Mezi testovanými a někdy i stanovovanými sloučeninami byly některé organické polutanty, pesticidy a vybraná léčiva.

■ **VÝHODY A NEVÝHODY** ... U každé nově zaváděné elektrody jsou důležité nejen její přednosti, ale i to, do jaké míry ji lze používat navyklým způsobem, tj. jestli se při používání nepočítá s některými méně obvyklými či dokonce atypickými operacemi, ať už během přípravy elektrody nebo v některé fázi jejího použití. Svoji roli hraje i to, zda zavádění a používání nových elektrod není spojeno s nějakými zvláštními ekonomickými či energetickými nároky.

- V tomto smyslu jednotlivé konfigurace s povlaky bismutu, z kompaktního kovu, s práškovou či naprašovanou formou, popř. i s vrstvou Bi-nanočástic, většinou prokázaly, že mají velmi dobré předpoklady. Pokud se bilancují jejich přednosti, patří sem např. to, že (i) příprava BiFE a BiE je většinou jednoduchá, levná a lze při ní plně využít stávajícího zázemí, jako jsou zavedené nosné elektrody typu GCE, WIGE nebo CPE. Vlastní (ii) experimentování v mnohém připomíná měření se rtuťovými elektrodami, což splňuje jak zavedená instrumentace, tak i některé zvyklosti z rutinní analýzy (např. stejné způsoby přípravy Bi-filmů, maskování rušivých iontů a další úpravy). Rovněž (iii) pole působnosti je obdobné, a platí to i pro typické uplatnění v praxi a jednotlivé kategorie reálných vzorků. Rtuťové elektrody potom dokonce předčí (iv) variabilita podob a konstrukcí, v níž mohou BiFE a BiE vystupovat, jež je dána již akcentovanou proměnlivostí v morfologii bismutových povlaků a vrstev; výhodou je i jejich (v) mechanická stabilita. Hlavním trumfem však zůstává (vi) šetrnost k životnímu prostředí, přičemž v této souvislosti bývají BiFE a BiE uváděny jako nejuspěšnější elektrochemických měření v rámci zelené chemie ^(cit.10) a bismutové elektrody samotné označovány jako zelené elektrody.

- Jako méně příznivé faktory nebo dokonce evidentní nevýhody je nutno uvést (vii) omezené použití pro organické látky, popř. biologicky důležité sloučeniny, což je dáno jak již zmíněnými komplikovanějšími poměry na povrchích různých BiFE a BiE, tak i minimální použitelností pro oxidace v pozitivní oblasti potenciálů. Mezi další, ale již méně podstatné nedostatky bismutových elektrod patří potenciální (viii) chemická reaktivita Bi a Bi^{3+} , (ix) horší (ad)sorpční schopnosti a v neposlední řadě i stále (x) menší povědomí širší odborné veřejnosti o jejich existenci. Zejména v této souvislosti je stále ještě co zlepšovat.

■ **PŘEHLED VYUŽITÍ V ELEKTROANALÝZE** ... **Tabulka** dole a na další straně shrnuje již **publikované metody**, které využily některou z konfigurací BiFE nebo BiE a kde jsou udány všechny **relevantní údaje a experimentální data**, které jednotlivé postupy charakterizují. Ačkoli byl výběr proveden ze starších prací, je poměrně **reprezentativní** a dokládá možnosti bismutových elektrod v moderní elektroanalýze. Příslušnými údaji je charakterizována jak **analytická výkonnost** jednotlivých metod, tak i **využití při konkrétních stanoveních** pro dané typy vzorků. Jelikož je ke každé metodě připojen i stručný **popis principů** a některé **praktické poznámky**, lze tabelované informace považovat za vyčerpávající, které nepotřebují další komentář.

Tab.: Přehled vybraných metod k elektroanalýze na bismutových elektrodách [podle (cit.5)]

Analyt (ion, látka) [specifikace]	Typ Bi(F)E ^a		Měřicí technika (mód detekce)	Vybrané charakteristiky a specifikace měření ^a	
	Elektroda (substrát)	Vylučování (zdroj Bi; prostředí)		Charakter a zaměření práce, význačná témata; vybrané experimentální podmínky	Koncentrační úroveň, mez detekce (t_{ACC}) vzorek (úprava) ^{b-d}
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Tl ⁺	GCE, CF μ E	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	ASV (SWV)	úvodní studie funkčnosti BiFE v ESA, mikroskopická studie Bi-filmu, srovnání s HMDE a MFE ; 0,1 M AcP (pH 4,5); $E_{ACC} = -1,4$ V vs Ag/AgCl	50 $\mu\text{g l}^{-1}$ Me; 0,3 ppb Pb (10 min) modelové roztoky
Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , In ³⁺ , Tl ⁺ , Sb ³⁺ , Sn ²⁺	CPE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	ASV (DPV)	rozpuštěcí charakteristiky iontů kovů a jejich směsí na BiF-CPE a MF-CPE; vliv prostředí (10 různých n.e., pH 1–13); $E_{ACC} = -1,2$ až $-1,7$ V vs Ag/AgCl	1–5.10 ⁻⁶ M Me; -- modelové roztoky
Cd ²⁺ , Pb ²⁺	Bi ₂ O ₃ -CPE	<i>in situ</i> (Bi ₂ O ₃)	ASV (DPV)	zřejmě první práce demonstrující analy- zu reálných vzorků, vč. materiálu biolo- gické povahy (rozklad WD); n.e.: 0,1 M AcP, E_{ACC} : $-1,2$ V	10–100 $\mu\text{g l}^{-1}$ Me, 5 $\mu\text{g l}^{-1}$ Me; pitná a min.voda, moč
Cd ²⁺ , Pb ²⁺	CF μ E, Pt μ E	<i>in situ</i> , <i>ex situ</i> (HNO ₃)	CA, ASV (LSV, SWV)	využití substrátů z C- a Pt-mikrodisků (20–25 μm), optimalizace režimu vylu- čování Bi-filmu, analýza acidifikova- ných vzorků nápojů (pH 0,8–2,0)	1.10 ⁻⁸ –2.10 ⁻⁶ M Me; pitná a minerální voda, rajčatová šťáva
In ³⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	GCE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	ASV (SWV)	rozlišení a vzájemné interference, srovná- ní s MFE, vývoj metody ke stanovení In ³⁺ ve vodách; n.e.: 0,1 M AcP + 0,1 M KBr (pH 4,5); $E_{ACC} = -1,2$ V	5–100 $\mu\text{g l}^{-1}$ Me; modelové roztoky, pitná voda
Co ²⁺ , Ni ²⁺	GCE (jako RDE)	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	AdSV (SWV)	optimalizace metody s BiFE na bázi ne- elektrolytické depozice; stanovení Co+Ni v CRM (rozklad: WD), srovnání s MFE; n.e.: 0,2 M AmP (pH 9,2)	0,5–50 $\mu\text{g l}^{-1}$ Me, 0,07 $\mu\text{g l}^{-1}$ Co; říční voda, ruda, slitina
Cr ^{III}	GCE (jako RDE)	<i>ex situ</i> (??)	AdSV (SWV)	optimalizace postupu s <i>Kupferonem</i> , interferenční studie (15 iontů), vliv O ₂ ; n.e.: 0,01 M PIPES (pufr, pH 7) + 0,2 M KCl. $E_R = -0,7 \rightarrow -1,3$ V vs Ag/AgCl	0,1–15 $\mu\text{g l}^{-1}$ Cr (8 min) 4 $\mu\text{g l}^{-1}$ Me ^N ; pit. voda, tabák, půda (WD)
Mo ^{VI}	GCE	<i>ex situ</i> (AcP)	AdSV (SWV)	vývoj metody s kyselinou chloranilovou (CAA), studium mechanismu, srovnání BiFE a MFE; n.e.: 0,05 M AcP + 50mM CAA, $E_{ACC} = -0,55$ V	5–50 $\mu\text{g l}^{-1}$ Mo, 0,2 $\mu\text{g l}^{-1}$ (10 min); mořská voda
U ^{VI} (UO ₂ ²⁺)	GCE, GCE/RDE	<i>ex situ</i> (AcP)	AdSV (SWV)	vývoj a optimalizace metody <i>Kupferonem</i> (<i>Kpf</i>), studie mechanismu akumulace, studie interferencí, vliv O ₂ ; n.e.: 0,1 M AcP + 75 μM Kpf (pH 4,6)	1–50 $\mu\text{g l}^{-1}$ U, 0,3 $\mu\text{g l}^{-1}$ U (10 min); modelové roztoky

Tab.: dokončení

Analyt (ion, látka) [specifikace]	Typ Bi(F)E ^a		Měřicí technika (mód detekce)	Vybrané charakteristiky a specifikace měření ^a	
	Elektroda (substrát)	Vylučování (zdroj Bi; prostředí)		Charakter a zaměření práce, význačná témata; vybrané experimentální podmínky	Koncentrační úroveň, mez detekce (t_{ACC}) vzorek (úprava) ^{b-d}
2- nitrofenol, bromofeno- xim [herbicid]	GCE	<i>ex situ</i> (AcP)	CV, FIA-S (LSV, HA)	první studie měření v katodické oblasti, testování redukovatelnosti; n.e.: BRP (pH 4 a 7), $E_R = -0,3 \rightarrow -1,1$ V, $E_{HA} = -0,7$ V vs Ag/AgCl	$0,7-5,0 \cdot 10^{-4}$ M 2-nitrofenol; modelové roztoky
(Zn ²⁺) Insulin [sekret]	GCE	<i>ex situ</i> (AcP)	ASV (DPV)	nepřímé monitování tvorby insulinu ve slinivce přes detekci Zn ²⁺ , studie s BiFE a MFE, včetně SEM; n.e.: fyziol. solný roztok pufovaný fosforečnanem	$0,2 \mu\text{g l}^{-1}$ insulinu ($1,3 \cdot 10^{-7}$ M Zn ²⁺) biologické vzorky
DNA	BiBE (+ R-SH) EH-BiBE	--	CSV (LSV, DPV)	testování BiBE ke studiu a stanovení DNA: využití detekce <i>daunorubicinu</i> (<i>Dau</i>) přes interakce s -SH) regenerace BiBE v 96 % EtOH (5 min)	100–1000 nM <i>Dau</i> ; modelové roztoky

Použité zkratky a symboly jsou specifikovány v textu.

■ **VÝHLEDY DO BUDOUCNA** ... Prozatím nic nenasvědčuje tomu, že by zájem o BiFE a BiE klesal; minimálně publikační aktivity a neustále rostoucí počet zájemců o elektrody tohoto typu v posledních letech to nepotvrzují, spíš naopak. A přičteme-li k tomuto stavu i samotný impuls ke vzniku bismutových elektrod — tj. náhrada rtuti za méně toxický materiál —, lze závěrem konstatovat, že se tu již plně etabloval nový a samostatný obor moderní aplikované elektrochemie, „*Elektroanalýza s detekčními systémy šetrnými k životnímu prostředí*“, u jehož zrodu stály před dvěma desetiletími právě elektrody z bismutu.

■ LITERATURA:

- 1) Wang J., Lu J.-M., Hočevar S. B., Farias P. A. M., Ogorevc B.: "Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry". *Anal. Chem.* **72** (2000) 3218–3222.
- 2) Vytřas K., Švancara I., Metelka R.: "Bismutové elektrody v elektrochemické rozpouštěcí / stripping analýze", v: *Monitorování cizorodých látek v životním prostředí*, svazek IV (Vytřas K., Kellner J., Fischer J., ed.), str. 159-170, Univerzita Pardubice, Pardubice (2002).
- 3) Economou A.: "Bismuth-Film Electrodes. Recent Developments and Potentialities for Electroanalysis". *TRAC – Trends Anal. Chem.* **24** (2005) 334–340.
- 4) Wang J.: "Stripping Analysis at Bismuth Electrodes. A Review". *Electroanalysis* **17** (2005) 1341-1346.
- 5) Švancara I., Vytřas K.: "Elektroanalýza s bismutovými elektrodami". *Chem. Listy* **100** (2006) 90-113.
- 6) Švancara I., Prior C., Hočevar S.B., Wang J.: "A Decade of Bismuth-Modified Electrodes in Electroanalysis (A Review)". *Electroanalysis* **22** (2010) 1405–1420.
- 7) Hočevar S.B., Švancara I.: " (Guest) Editorial: A Decade of Bismuth Electrodes in Modern Electroanalysis". *Electroanalysis* **22** (2010) 1399–1399.
- 8) Korolczuk M., Tyszczyk K., Grabarczyk M.: "Adsorptive stripping voltammetry of nickel and cobalt at *in-situ* plated lead film electrode". *Electrochem. Commun.* **7** (2005) 1185–1189.
- 9) Hočevar S.B., Švancara I., Ogorevc B., Vytřas K.: "Antimony Film Electrode for Electrochemical Stripping Analysis". *Anal. Chem.* **79** (2007) 8639–8643.
- 10) Yáñez-Sedeño P., Pingarrón J.M., Hernández L.: "Bismuth electrodes"; in: De la Guardia M., Garrigues S. (ed.), *Handbook of Green Analytical Chemistry*, str. 262–268 a 282–284; Wiley, New York (2012).

ELEKTROANALÝZA POTRAVIN

■ **ZÁKLADNÍ POJMY** ... Potraviny jsou přírodní produkty nebo umělé výrobky určené pro výživu lidí a konzumované buď v nezměněném, nebo v upraveném stavu. Nejobecnější dělení potravin rozlišuje (a) poživatiny a (b) pochutiny. Potraviny lze klasifikovat i z pohledu jejich původu a charakteru, a to jako: (α) rostlinné produkty, (β) živočišné produkty, popř. také (γ) jiného původu (syntetické doplňky).

■ **KLASIFIKACE** ... Podrobnější dělení na příslušné kategorie, jimž jsou společné některé průkazné znaky; v určitých případech však může být dělení i účelové a jít napříč jednotlivými skupinami. Jedno z možných rozdělení potravin reprezentuje následující výčet:

- **nealkoholické nápoje** ... pitná voda, sycené a nesyčené minerálky, džusy, ovocné mošty; nápoje z rostlinných výtažků;
- **alkoholické nápoje** ... pivo, hroznové víno, ovocné víno, mošty (cidery), destiláty (lihoviny);
- **mléko a mléčné výrobky** ... neupravovaná a upravovaná mléka, smetana, tvaroh, měkké (tavené) a tvrdé sýry, máslo, máslové pomazánky a tuky;
- **potravinářské oleje a tuky** ... rostlinné, olivové, sójové a arašídové o., ztužené tuky, sádlo;
- **obilniny, luštěniny a cereálie** ... mouka, krupička, fazole, hrách, ovesné vločky, müsli;
- **plodiny (esenciální)** ... brambory a bramborové výrobky, rýže, sója, kukuřičné výrobky;
- **pečivo a další pekařské zboží** ... chléb, rohlíky, mazance, buchty, koblihy, koláče, záviny;
- **těstoviny** ... kolínka, nudle, písmenka, špagety a makaróny, apod.;
- **ovoce** ... jablka, hrušky, meruňky, broskve, třešně, švestky, hroznové víno, vodní melouny; exotické plody: citróny, pomeranče, banány, mango, avokádo, kiwi, liči, žluté melouny, aj.;
- **zelenina** ... okurky, saláty, rajčata, mrkev, celer, petržel, červená řepa, kedlubny apod.
- **houby** ... čerstvé (lesní, pěstované), sušené h., nakládané h., houbové výtažky;
- **maso a masné výrobky** ... kusové (bourané) maso: hovězí, vepřové a skopové, mleté m., masné pomazánky, masové konzervy, sulc, paštiky apod.;
- **drůbež, ryby a další bílé maso** ... kuřecí a krůtí m., r. mořské a sladkovodní, mořské plody.
- **vejce a vaječné výrobky** ... snůšková vejce dle kategorií, majonézy a tatarská omáčka;
- **cukrářské výrobky a cukrovinky** ... cukr, dorty, zákusky, bonbóny, žvýkačky, sušenky aj.
- **čokoláda a čokoládové výrobky, káva a kakao** ... hořká, mléčná a čokoláda na vaření, bonboniéry, polevy, instantní (rozpustné) kakao, zrnková, mletá a instantní káva.
- **polotovary a hotová jídla** ... zmrazená či jinak trvanlivě konzervovaná jídla;
- **potraviny pro zvláštní výživu** ... diabetické, slazené fruktózou, bezlepkové;
- **bio-potraviny** ... skupina poživatin a pochutin, deklarovaná výrobcem označením "bio", tj. produkty vypěstované a vyšlechtěné z ryze přírodních zdrojů (bez umělých hnojiv a krmiv)
- **potraviny nového typu** ... produkty obsahující chitin, glukán, oleje s vysokým podílem DHA;
- **potravní doplňky** ... sůl, koření, (multi)vitaminové preparáty, minerální doplňky;
- **aditiva** ... barviva, plniva, konzervanty a stabilizátory, emulgátory.



Obr.: Typický potravinový košík. Ilustrační foto

■ **DEFINICE** ... Analýzu potravin je možno charakterizovat jako samostatný obor chemické a především instrumentální analýzy, kde předmět zájmu představují potravin, jako specifický druh vzorků. Totéž platí i pro speciální odnož analýzy potravin, kde pro identifikaci a stanovení látek slouží vybraná elektroanalytická měření.

■ **Typické oblasti elektroanalýzy potravin** ... Specializované monografie a referáty na téma "Elektrochemická měření při analýze potravin" obvykle vyčleňují následující kategorie:

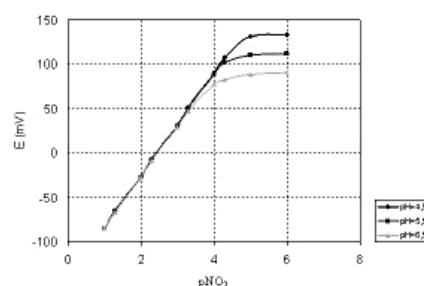
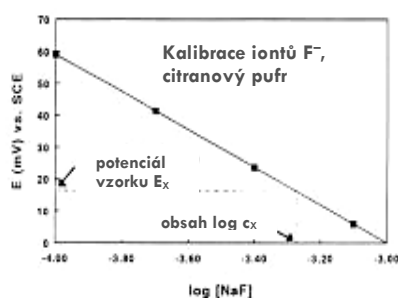
● **Přímá potenciometrie s iontově-selektivními elektrodami (ISE)** ... Poměrně četné aplikace zajišťuje především měření pH se skleněnou elektrodou, ale i kontrola obsahu vybraných iontů s ISE, jejichž nutriční hodnota, či naopak maximální úroveň u zdravotně závadných sloučenin musí být pravidelně kontrolována. Jedná se většinou o stanovení aniontů Cl^- , F^- (obr.), S^{2-} , NO_2^- a NO_3^- .

Obr.:

Přímá potenciometrie pro analýzu potravin

uprostřed ... kalibrace pro F^- v minerální vodě

vlevo ... kalibrace pro různá pH k indikaci NO_2^- ve vzorcích masa



● **Přímá voltametrie a coulometrie ke stanovení některých aditiv** ... Koncentrace vyšší než desetiny $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ resp. $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ u řady organických látek umožňuje, aby byla použita voltametrie, popř. coulometrie bez pre-koncentračního kroku, což dokládají i výsledky publikovaných prací.

Byly tak stanovovány např.: (i) NO_2^- (maso, salámy), (ii) kyanidy, CN^- (vzorky ze soudního lékařství), (iii) kyselina askorbová (vitamin C; nápoje, ovoce, mouka), (iv) kyselina močová (mléko), (v) kofein (energetické nápoje), (vi) deriváty indolu (mořské ryby a krevety) či (vii) sacharin (dorty a zákusky).

● **Elektrochemická stripping analýza (ESA) stopových polutantů** ... Využívá se ke stanovení velmi nízkých koncentrací celé řady toxických látek anorganického, organického i biologického původu, často na úrovni $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, resp. $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Většinou se jedná o (i) těžké kovy (Zn, Cd, Pb, Cu, Hg, Sn), a některé (ii) polokovy a (iii) nekovy (As, Se a jod), zatímco (iv) organické sloučeniny reprezentují např. azolátky (jako potravinářská barviva), fenoly (antioxidanty) a nověji četné pesticidy. Spíše výjimečně jsou stanovovány (v) biologické sloučeniny, např. některé méně běžné vitamíny.

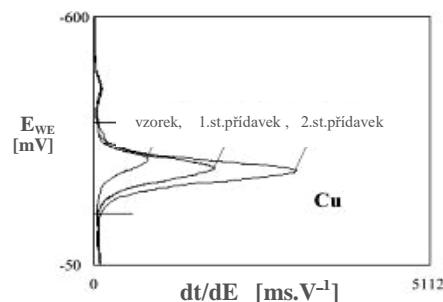
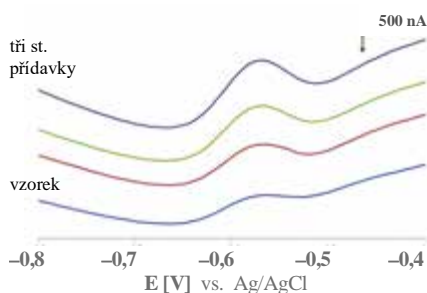
● Ačkoli se využívá hlavně stripping voltametrie, obvykle v režimu DPASV, SWASV a AdSV (viz obr. dole), velmi vhodná se ukazuje i stripping potenciometrie v uspořádání PSA a CCSA, jelikož je mnohem méně citlivá na přítomnou matici, která je u vzorků potravin obecně složitější, ať se jedná o původní produkty, nebo předem mineralizované vzorky. Stripping potenciometrie tak již byla použita ke stanovení těžkých kovů přímo v pivu (obr.) či vínech, přičemž u příslušných vzorků bylo jen upraveno pH, jinak byly použity jako takové.

Obr.:

Stripping analýza v analýze potravin

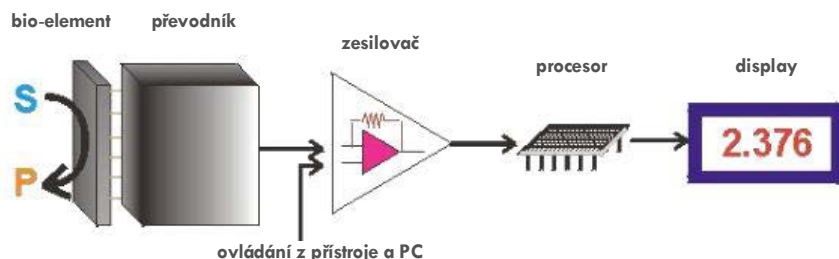
uprostřed ... stanovení Pb ve výluhu sušených hub (SWASV s BiF-CPE *in situ*)

vlevo ... stanovení Cu^{II} ve vzorku piva pomocí PSA s ionty Hg^{2+} v roli chemického oxidantu.



● **Biosenzory (amperometrické a potenciometrické)** ... Od přelomu 70-tých a 80-tých let min. st., kdy byly první konfigurace uvedeny do analytické praxe, zaznamenávají detekční systémy schopné snímat enzymatické reakce stále větší rozmach – viz **obr.** dole a text na dalších str.

● Biosenzory jsou využitelné především ke stanovení organických a biologicky aktivních sloučenin. Mezi typické příklady stanovení lze uvést: (i) SO_3^{2-} a HPO_4^{2-} (maso, obilniny), (ii) alkohol (pivo, víno; viz **obr.** dole), (iii) kyselina askorbová (ovocné džusy), (iv) kyselina citrónová (ovocné nápoje), (v) glukóza, fruktóza a sukrosa (cukrářské a diabetické výrobky; **obr.**), (vi) kyselina mléčná a laktáty (dia-doplňky), (vii) glutamáty (polévky a masné polotovary), (viii) hypoxanthin (rybí maso), (ix) cholesterol (máslo) a (x) flavonoidy (ovoce, zelenina).



Obr.:
Biosenzor: Schéma

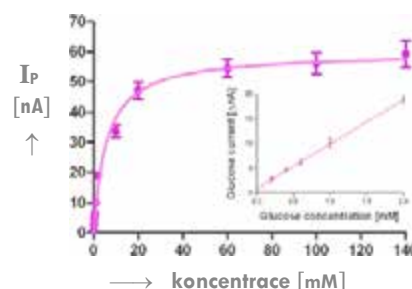
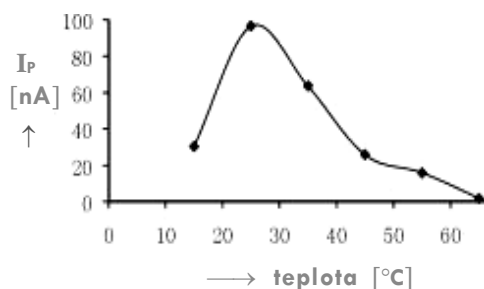
kde: **S** ... substrát (tj. vzorek v reakci, jež je katalyzována enzymem, popř. mediátorem)
P ... produkt (reakční zplodina, kterou lze poté elektrochemicky detekovat nebo indikovat).

Obr.:

Uplatnění biosenzorů v analýze potravin

uprostřed ... závislost odezvy ethylalkoholu na teplotě (modelový r.)

vlevo ... kalibrace pro glukózu na milimolární úrovni (analýza nápoje)



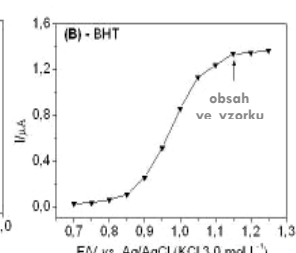
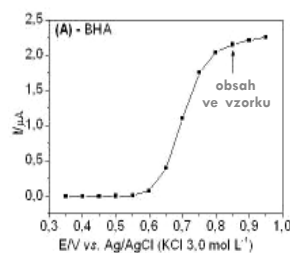
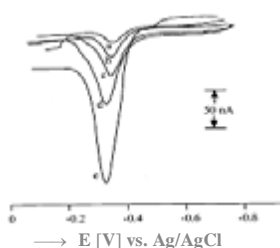
● **Průtoková analýza (FIA, SIA, HPLC-EC a CE-EC)** ... Vzhledem k již akcentované složitosti matrice většiny vzorků v analýze potravin se postupem času ukázalo, že zřejmě nejvhodnějším přístupem je kombinace separace a elektrochemické detekce. V podstatě existují čtyři možné sestavy, kde v úloze zvolené (před)separační techniky vystupují: (1) průtoková injekční analýza (FIA), (2) sekvenční průtoková analýza (SIA), (3) kapalinová chromatografie (HPLC popř. IEC) a (4) kapilární elektroforéza (CE). Samotná detekce v elektrochemickém režimu (EC) probíhá ve velké většině případů jako (i) amperometrická detekce (AD), méně běžné jsou potom (ii) voltametrická a coulometrická, resp. (iii) konduktometrická detekce, a spíše výjimečná (iv) potenciometrická detekce. V případě AD potom mohou být použity i výše uvedené amperometrické biosenzory.

● Vysoce selektivní měření v průtoku jsou využitelná univerzálně, přesto však převažují stanovení organických a biologicky důležitých látek. Za mnohé lze uvést: (i) SO_2 a SO_3^{2-} (maso, vína), (ii) NO_2^- (maso), (iii) As^{III} a As^{V} (minerálka), (iv) methylrtuť, HgCH_3^+ (maso z mořských ryb; viz **obr.** dole uprostřed), (v) kyselina askorbová (mléko a nápoje), (v) kyselina šťavelová (špenát), (vi) sacharidy (lihové nápoje), (vi) BHA, BHT a TBHQ (jedlé oleje; **obr.** dole vpravo), (vii) kapsaicin (pokrm s paprikou chilli), (viii) flavonoidy (nápoje).

Obr.:

Elektrochemická detekce v analýze vzorků potravin

střed ... voltamogramy ze stanovení CH_3Hg^+ v rybím masu v režimu FIA-FS-DPV
a) vzorek, **b-e)** st. přísady
vpravo ... obsahy BHA a BHT stanovené s využitím uHPLC a detekce na BDDE



■ **Elektroanalýza potravin v českých a čs. normách** ... Jako každá tradiční oblast chemické a instrumentální analýzy, tak i rozbor potravin zahrnují **příslušné normy**, neboli zákonem resp. příslušnou vyhláškou schválené **závazné předpisy**, s jakým vybavením a jak konkrétně stanovit danou látku či skupinu látek v konkrétním typu vzorku.

• V České republice platí **české státní normy (ČSN)**, ale i **normy a vyhlášky EU** a vybrané předpisy z mezinárodní legislativy či ze zákonů některých zemí západního světa, zejména normy ISO ("International Organization for Standardization"), IEEE ("Institute of Electrical and Electronics Engineers") DIN ("Deutsches Institut für Normung", Německo), ГОСТ resp. GOST ("Государственный Стандарт", tj. „státní standard“; Rusko), nebo ANSI ("American National Standards Institute", U.S.A.) Používání takto různorodých norem je typické pro průmyslovou a spotřební sféru, v analýze potravin platí takřka výhradně české nebo i ještě staré čs. normy.

■ České, popř. i dosud platné československé normy zahrnují i **metody**, jejichž základem jsou **elektrochemické principy** a kdy se vesměs jedná o osvědčené a odborné veřejnosti dobře známé postupy. Podobně jako jiné normy, i v těchto případech se jedná o podrobné předpisy, v nichž jsou uvedeny: (i) **oficiální registrační číslo**, (ii) **název a specifikace metody**, (iii) **stručný princip měření**, (iv) **seznam potřebného vybavení a pomůcek**, (v) **experimentální postup**, včetně instrukcí jak zacházet s danou instrumentací a (vi) **vyhodnocení, popř. výpočet**. Dokládá to i **následující příklad**:

Př.: ČSN ISO "1841-2" ... STANOVENÍ CHLORIDŮ V MASE A MASNÝCH VÝROBCÍCH: POTENCIOMETRICKÁ METODA

Princip ... Ve vzorku, po předchozím převedení na disperzi, je obsah chloridů stanoven argentometricky – potenciometrickou titrací standardním roztokem dusičnanu stříbrného s použitím stříbrné elektrody.

Chemikálie a roztoky ... kyselina dusičná, zředěná 1:50; dusičnan stříbrný, odměrný roztok: 0,0856 M AgNO₃; standardizovaný (argentometricky s potenciometrickou indikací).

Přístroje a pomůcky: pH/mV metr, kombinovaná stříbrná, popř. indikační stříbrná elektroda, referentní chloridostříbrná elektroda (Ag/AgCl/3MKCl); mlýnek na maso, laboratorní mixér, magnetická míchačka a míchadlo, analytické váhy, odměrné sklo (skleněná pipeta o objemu 50 ml; kádinka, 250 ml).

Pracovní postup ... Naváží se 50,0 g dobře homogenizovaného vzorku (min. 3x rozemletého) s přesností na 0,10 g a převede kvantitativně do mixéru. Přidá se 450 ml vody a mixer se uzavře; zpočátku se mixuje při nižších otáčkách frekvenci, později při vysokých otáčkách (cca 300 ot.min⁻¹), a to po dobu 1 až 2 min. Poté se 50 ml rozmíchaného vzorku napipetuje do 250 ml kádinky a zjistí přesná hmotnost vzorku. K této navážce se přidá 50 ml zředěná HNO₃ a titruje za konstantního míchání roztokem dusičnanu stříbrného tak, že celkový přírůstek činí 50 ml. Potřebný slepý pokus se pak provede stejným způsobem, pouze homogenizovaný vzorek se nahradí čistou, destilovanou vodou.



Obr.: Sestava pro potenciometrická měření. Ilustrační foto

Výpočet: Obsah chloridů ve vzorku, m(Cl⁻), vyjádřený jako NaCl (v % hm.) se zjistí z následující rovnice:

$$m(\text{Cl}) = \frac{(V_2 - V_1) \cdot c_{\text{titr}} \cdot 58,44}{m_1 \cdot m_{\text{vz}}} [\%] \quad \dots \quad \text{Obsah chloridů ve vzorku masa} \quad (\text{p-1})$$

kde: "m(Cl)"... obsah chloridů, vyjádřen jako chlorid sodný v % hm., "V₁" ... objem roztoku AgNO₃ použitého jako titrační činidlo v ml, "V₂" ... objem roztoku dusičnanu stříbrného použitého při slepém pokusu v ml, "c_{titr}" ... koncentrace titračního roztoku AgNO₃ (v mol.L⁻¹), "m_{zk}" ... hmotnost zkušební vzorku (v g), "m_{vz}" navážka vzorku (v g), **Pozn.**: Výsledek se udává s přesností na jedno desetinné místo.

- Analýza potravin mezi normovanými postupy zahrnuje také některá elektroanalytická měření. Pro nejdůležitější komodity z kategorie "poživatiny" jde o následující metody:
 - **Balená voda, minerální vody** ... přímá potenciometrická měření s pH-měrnou elektrodou a příslušnými iontově-selektivními elektrodami (ISE). Někdy se jedná o společné postupy, jež se používají také pro kontrolu kvality vod v hygieně a environmentální analýze:
 - **měření pH** ... potenciometrie se skleněnou elektrodou (GE, z angl. "Glass E."); ČSN ISO 10523.
 - **měření vodivosti / konduktivity** ... konduktometry; ČSN EN 27 888.
 - **stanovení fluoridů s F⁻-ISE** ... pro pitné vody a mírně znečištěné vody; ČSN ISO 10359-1.
 - **stanovení chloridů** ... nepřímé argentometrické stanovení; ČSN ISO 1841-2.
 - **stanovení dusičnanů** ... přímá potenciometrie s NO₃⁻-ISE; ČSN 83 0540, část II.
 - **Mléko a mléčné výrobky** ... již specifické předpisy, upravující i příslušnou podobu mléka
 - **měření pH** ... potenciometrie s GE; surové mléko: ČSN 57 0530; mražené mléčné výrobky: ČSN 57 0106; sýry a pomazánky: ČSN 57 0107; kyselost tekutých výrobků: ČSN 57 0530.
 - **Maso a masné výrobky** ... rovněž specifické normy v závislosti na formě pro analýzu:
 - **měření pH** ... potenciometrie s GE, v kusovém vzorku, ve vodném výluhu; ČSN ISO 2917. (metoda referenční), ve sterilizovaných produktech a konzervách, ČSN 57 0166.
 - **stanovení chloridů** ... potenciometrie s ISE, v masě a konzervách, v popelu; ČSN 57 0167.
 - **stanovení amoniaku** ... potenciometrie s plynovou sondou na bázi GE; ČSN 57 0190.



Obr.:

Z laboratoře
pro analýzu
potravin.

Ilustrační foto

- **Obiloviny a těstoviny** ... elektroanalytická měření tu mají jen okrajové využití, jmenovitě:
- **stanovení tzv. titrovatelných kyselin v těstovinách** ... potenciometrická titrace s GE, po převodu do roztoku; ČSN 56 0115.
- **stanovení titrovatelných kyselin v pekařských výrobcích** ... potenciometrická titrace s GE, po převodu do roztoku; ČSN 56 0116.
- **Cukrářské výrobky** ... také u těchto komodit se jedná o využití potenciometrie s GE, a to:
- **stanovení pH v cukrářských výrobcích** ... potenciometrická titrace s GE, ČSN 56 0160.
- **Další čs. normy** ... Z oficiálního dokumentu "Seznam platných metod zkoušení používaných v laboratořích Státní zemědělské a potravinářské inspekce (SZPI ČR) v souladu s požadavkem § 9, vyhlášky č. 211/2004 Sb", lze vybrat ještě některé další příklady, kde se využívá potenciometrická indikace pH se skleněnou elektrodou, většinou jako kombinované:
 - **měření pH piva** ... ČSN 56 0186; **měření pH vodního výluhu škrubu** ... ČSN 56 0176; **stanovení pH u ovocných a zeleninových výrobků** ... ČSN EN 1132, ČSN ISO 1842; **stanovení pH včelího medu** ... ČSN 57 0190; **měření pH u některých dehydrovatelných výrobků a vybraných doplňků resp. aditiv** (přídavných látek) ... ČSN 58 0703.

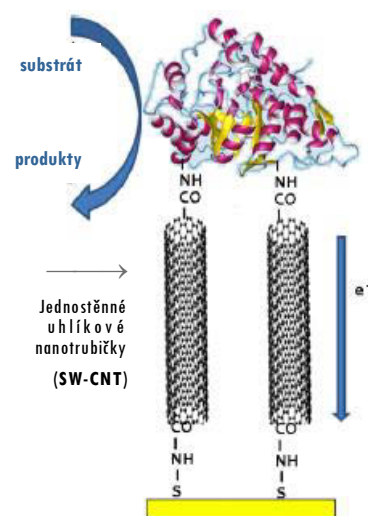


Obr.: Měření pH je určitě nejčastější využití elektrochemie v potravinářství

■ **Poslední trendy v elektroanalýze potravin** ... V praktických elektroanalytických měřeních je rozbor potravinářských produktů asi druhá nejrozsáhlejší oblast — hned po environmentální analýze —, což se promítá i do směřování a nesporných pokroků v posledním období. Obojí názorně dokládají i dva následující příklady.

● **Biosenzory nové generace** ... V počátcích oboru převládaly vesměs velmi podobné konfigurace, jež zahrnovaly zavedené stavební prvky a konstruovaly se buď jako běžné elektrody pro tradiční vsádkové uspořádání (tj. v elektrochemické nádobce), nebo byly upravovány pro komerční detekční cely pro měření v průtoku (v režimu FIA, HPLC a CE). Pro současné biosenzory je charakteristická spíše větší rozmanitost v uspořádání a geometrii, ale zejména v používaných materiálech. Ruku v ruce s těmito změnami se zvyšuje míra miniaturizace a rovněž sílí tendence pro jednorázové používání v jednoúčelových (mini)analýzátorech.

● V prvních dvou dekádách byly používány klasické sestavy, které tvořily: (i) nosné / sběrné elektrody z osvědčených uhlíkatých materiálů (skelný uhlík, pyrolytický grafit, různé uhlíkové pasty); (ii) membrána a v ní zakotvený (iii-a) enzym (tj. biokatalyzátor), popř. (iii-b) tkáň jež příslušný enzym skrývala a (iv) mediátor (dodatečný katalyzátor resp. přenašeč elektronů při katalytickém působení enzymu). V novém tisíciletí převládají sofistikovanější, ale často i složitější uspořádání, kde úlohu nosné elektrody přebírají nové stavební prvky, jejichž podstatou jsou (a) vytvrzované uhlíkové inkousty, (b) nové formy uhlíku, tj. fullereny, grafen, nanotrubičky (CNT); viz obr. vpravo a různé (c) materiálové kompozity. V nich pak vystupují různé ušlechtilé kovy a jejich oxidy, zabudované do molekulárních skeletů, známých jako anorganicko-organické hybridy, často v daném geometrickém uspořádání a/nebo jako specifické nanostruktury. (Tyto konfigurace bývají navrhovány ve snaze zefektivnit úlohu substrátu při zprostředkování enzymatických reakcí, a to tím, že převezmou úlohu dříve nutných mediátorů, zamezí některým interferencím, popř. zlepší omezenou trvanlivost řady užívaných enzymů, resp. tkání, jež takové enzymy obsahují.)



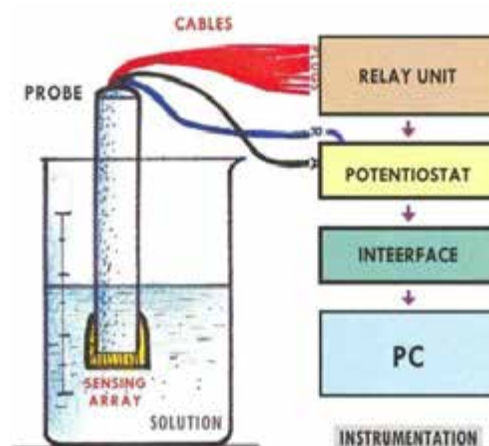
Obr.: Biosenzor na bázi CNT. Schéma

● Rovněž principy fungování biosenzorů prošly výrazným vývojem. Dříve dominovaly sestavy známé jako (i) enzymatické biosenzory, založené na enzymaticky katalyzovaných reakcích biologicky aktivních látek a následném snímání vzniklých produktů amperometricky (jako redoxní transformace O_2 , H_2O_2 , ale i některých elektroaktivních organických látek), popř. méně často potenciometricky (indikace CO_2 , NH_3 a HCN).

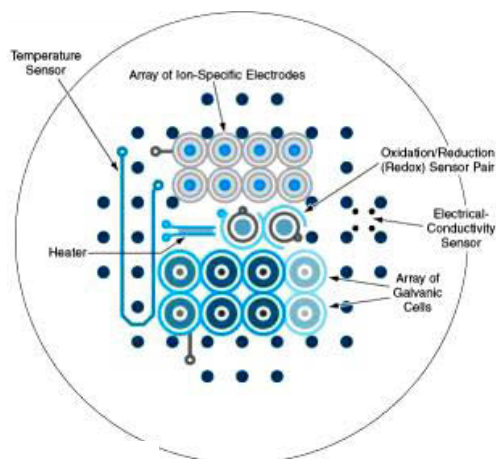
● Biosenzory nové generace dnes reprezentují na prvním místě konfigurace, jejichž podstatou jsou nejrůznější (ii) bioaktivní nano-vrstvy a nano-struktury, syntetizované z již výše popsaných materiálů. Dále jsou to (iii) immunosenzory, využívající bioafinitní reakce typu "látka vs. protilátka", kde se pak elektrochemicky sleduje speciálně zabudovaný marker (cizí atom či označená část molekuly). Příležitostně používané jsou (iv) impedimetrické biosenzory, fungující na principu sledování konduktance některých vodivých metabolitů a (v) biosensory s aptamery, což jsou molekuly syntetických oligonukleotidů, schopné specificky rozeznat a poté vázat některé peptidy a proteiny, ale i toxiny či dokonce bakterie a viry. Určitě zajímavá je i renesance do nedávna stagnujících potenciometrických biosenzorů, jednak jako (vi) enantio-selektivní biosenzory, rozeznávající optické (stereo)izomery některých organických látek a léčiv, jednak jako tzv. (vii) (bio)molekulárně-selektivní elektrody — určitá analogie klasických ISE —, jejichž membrána je schopna kumulovat na povrchu neutrální organické látky, měnit je na jakési "superkomplexy", které pak odštěpují protony a tím dovolí jejich (proporcionální) iontovou výměnu v membráně a posléze i vstup do rovnováhy s ionty H^+ ve vnitřním elektrolytu. Konečně to jsou tzv. (viii) elektronické jazyky, které samy o obě představují tak zajímavou tematiku, že je jim věnován následující samostatný odstavec.

- **Elektronické jazyky pro senzorní hodnocení potravin** ... Speciální, často v laboratoři zhotovené instrumentální zařízení, jež jsou schopna objektivně charakterizovat vzorky na základě jejich chuti. Základem měření je objektivní srovnávání fyzikálně-chemických parametrů, které stojí za chutí analyzované látky a kde se kombinuje (i) elektrochemické měření, (ii) matematické modelování, (iii) statistické vyhodnocení a výsledné (iv) počítačové zpracování.

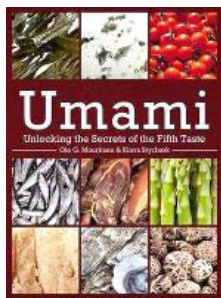
• Jak znázorňuje obr. vpravo, **elektronický jazyk (ET;** z angl. "Electronic Tongue") je relativně jednoduché zařízení, kde klíčovou součástí je speciální sonda, v tomto případě soubor miniaturních senzorů, ovládané nezávisle na sobě a jejichž signál snímán individuálně a zpracováván společně s ostatními. Druhý obr. dole pak ukazuje další detail kontaktní plochy sondy, z něhož si lze udělat již poměrně věrnou představu, na jakých elektrochemických principech analýza probíhá: využívá se potenciometrie a indikuje změna potenciálu, amperometrie, popř. voltametrie a měří proud, přičemž některá doplňková měření zastupují konduktometrii. Tím se získá spektrum signálů, které jako celek charakterizují sledovaný vzorek.



- Kalibrace na "umělou chuť" ... K rozeznání té či oné chuti byly zvoleny chemické etalony, tj. sloučeniny, které jsou dobře známy, stejně jako jejich typická chuť. Lidské smysly rozeznají pět základních chutí: (1) kyselost (angl. "Sourness"; simulace zředěnou kyselinou solnou, octovou nebo citrónovou), (2) slanost ("Saltiness"; jako chlorid sodný), (3) hořkost ("Bitterness"; léčivo chinin popř. MgCl₂), (4) sladkost ("Sweetness"; cukr, popř. sladidla), a nedávno definovaná (5) umami, což je chuť, v češtině občas uváděná v přepise jako lahodná (v angl. "Savouriness").



Chuť umami mají některá upravená masa či houby a v databázi pro ET ji věrně napodobuje glutamát sodný, známý např. z častého užívání v čínské kuchyni. (Pro širší veřejnost a její osvětu je na trhu dostupná kniha, jež se podrobně této chuti věnuje, stejně jako potravinám, pro ni typickým; viz také obr. vlevo.)



Obr.: Nově definovaná chuť je již předmětem i stejnojmenné monografie

- Chuťová škála určená obsahem příslušných chemikálií je i výchozím podkladem k analýze, kterou tvoří (i) měřicí a (ii) vyhodnocovací fáze.

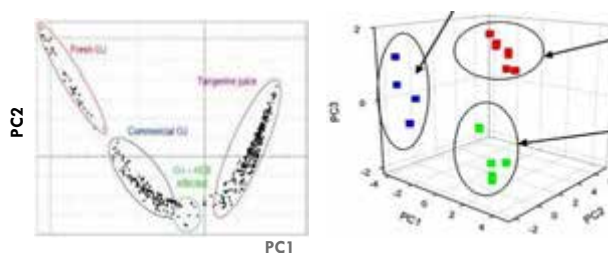
Obr.: Elektronický jazyk. Blokové schéma (nahore) a detail pracovní plochy sondy (dole)

K původním popiskům v angličtině: **probe** ... sonda, **sensing array** ... snímací soubor (elektrod), **relay unit** ... přepínací sekce, **heater** ... ohříváč, **array of galvanic cells** ... soubor galvanických článků.

- Elektronické jazyky tedy fungují tak, že v analyzovaném vzorku elektrochemicky detekují výše uvedené anorganické a organické látky, přičemž jejich skladba a koncentrační zastoupení jsou jedinečné pro každý zkoumaný materiál.

• Jde víceméně o tentýž mechanismus, jak jednotlivé chuti vnímají naše smysly – v lidském organismu jsou chuťové signály přenášeny nervy a vyhodnocovány v mozku, u sestav elektronických jazyků příslušné elektrické signály z jednotlivých čidel vedeny přes přepínací jednotku do počítače a v podobě souborů digitálních dat dále zpracovány. To umožňují speciální matematické a statistické algoritmy (v původním anglickém pojmenování): (i) metoda "Pattern Recognition (tj. PRM)", (ii) "Principal Component Analysis (PCA)", (iii) "Discriminant Function Analysis (DFA)", (iv) "Cluster Analysis (CA)" a (v) "Artificial Neural Networks (ANN)".

- V praxi takové vyhodnocení vypadá tak, že se příslušnými operacemi získají přehledné 2D- a 3D-diagramy (viz dvojice **obr.** vpravo), kde příslušná data, jejichž příbuznost je statisticky potvrzena, vytváří společná pole, kterým se přisuzují dané vlastnosti, včetně konkrétní chuti.
- Analýza roztoků a kapalných vzorků probíhá přímo, bez jakýchkoli úprav; pevné vzorky vyžadují převedení do roztoku, popř. výluh ve vhodném rozpouštědle, což může být i voda.



Obr.: Ukázka analýza dat z testování ovocných džusů s ET a s vyhodnocením PCA. 2D- a 3D diagramy



Obr.: Elektronický jazyk. Komerční sestava

- **Aplikace elektronických jazyků** ... Navzdory faktu, že sestavy ET stále nepatří k běžné výbavě laboratoří (viz **obr.** vlevo), jejich možnosti jsou značné. Dokládá to i pouhý výčet jejich využití:
 - **analýza nápojů** (např. ovocné džusy a šťávy, bílá i červená vína, pivo, surové i ochucené mléko)
 - **definování úrovně ostrosti** (angl. "Spicy Level") vybraných nápojů a v nich rozpuštěných látek (např. hodnocení kvality černého čaje)
 - **stanovení chuti vybraných preparátů** (sirupy, potravinářské prášky, léčiva v tabletách a kapslích)
 - Vedle analýzy potravin mají ET ještě další využití, jako např. **hodnocení medikamentů** nebo **monitorování** chemických a biochemických pochodů, které probíhají v **životním prostředí**.

Pozn.: Spolu s elektronickými jazyky existují rovněž tzv. **elektronické nosy** (EN; angl. "Electronic Noses"). Jak již název napovídá, jedná se o zařízení, která charakterizují vzorky z pohledu jejich vůně, resp. zápachu. Tato definice také naznačuje, že minimálně část analýzy probíhá v plynné fázi, což značně limituje využití elektrochemické detekce u takovýchto zařízení. Ta se nejčastěji skládají ze vzorkovače v režimu "headspace", dále z chemických, optických a teplotních senzorů a v neposlední řadě rozpoznávacích modulů pro generování signálu, který se používá pro charakterizaci výsledného zápachu.

• Většina elektronických nosů používá systém senzorů, nověji i tzv. senzorová pole; viz **obr.** vpravo. U obou typů je každé dílčí čidlo citlivé jen na určité těkavé molekuly, a to specifickým způsobem. Existují dokonce i **bioelektronické nosy**, kde se používají receptorové proteiny, které reagují se molekulami, způsobující ten či onen zápach. Podobně jako u elektronických jazyků se výsledná reakce senzorů zaznamenává pomocí elektrických rozhraní či přepínacích jednotek, přeměňující příslušné signály na digitální hodnoty. Výsledné charakteristiky jsou také získávány výpočtem pomocí statistických modelů. Nejpoužívanější senzory pro elektronické nosy jsou pak: (i) vodivostní minicely, (ii) polovodiče z oxidů kovů, (iii) tranzistorové CHEMFET a ISFET, (iv) piezoelektrické senzory, (v) akustická čidla (SAW) a citlivé (vi) membrány, reagující i na minimální změny objemu.



Obr.: Senzory pro elektronický nos

• **Aplikace elektronických nosů** ... V porovnání s elektronickými jazyky jsou aplikace sice rozmanitější, ale spíše mimo oblast analýzy potravin. U některých, již komerčně dodávaných sestav EN jsou obvykle uváděny tyto možnosti: (i) kontrola kvality surovin, meziproductů a finálních výrobků v potravinářském a chemickém průmyslu; (ii) oblast bezpečnosti a prevence zdraví (např. detekce úniku škodlivých plynů ve výrobních provozech a budovách, diagnostika bakterií a některých druhů rakoviny prostřednictvím těkavých organických sloučenin); (iii) prevence kriminality a zajištění bezpečnosti ve vybraných veřejných prostorách (detekce omamných drog na hranicích, lokalizace bomb na letištích) a (iv) monitorování stavu životního prostředí.

ELEKTROCHEMICKÁ DETEKCE U METODY PODLE KARL FISCHERA (JODOMETRICKÉ STANOVENÍ VODY)

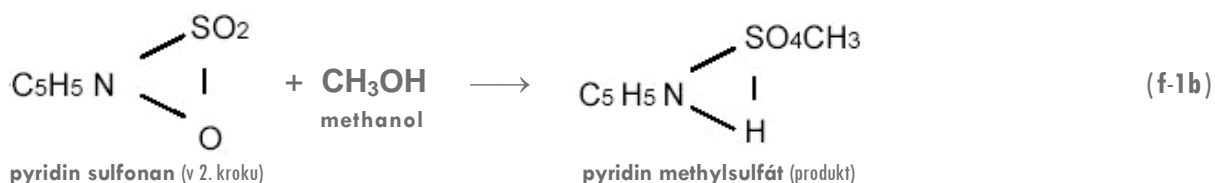
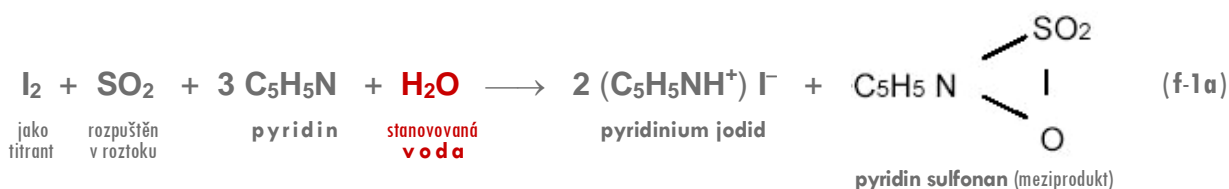
■ PRINCIP METODY ... Stanovení vody ve velmi malých množstvích, nejčastěji v podobě vlhkosti, lze provést postupem, který je právem řazen do klasického fondu chemické analýzy a jenž v roce 1935 *) navrhl německý chemik **Karl Fischer** (obr. vpravo). Metoda je v podstatě jodometrická titrace (jodimetrie), kde součástí titrantu je elementární jod; viz schéma (f-1a,b).



Obr.:
Karl Fischer
(1901-1958)

*) Fischer, Karl: "Neues Verfahren zur maβanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern". *Angewandte Chemie*, **48** (1935) 394–396.

- Zvláštností Fischerova přístupu je nepochybně podoba, v níž se titrant používá, a spolu s tím rovněž komplikovaný reakční mechanismus, který byl po dlouhá léta vykládán různě.
- Kompletní reakce, v níž voda (v neutrální nedisociované podobě, jako molekula H₂O) hraje úlohu jedné z nezbytných reakčních komponent, asi nejnvýstižněji ilustruje následující schéma:



Dvoustupňový pochod je obdobou *Bunsenovy* reakce " $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HI}$ ". Celý mechanismus pak doplňuje známá reverzibilní redoxní reakce mezi jodem a jeho redukovanou formou, jodidem:



Ze sledu uvedených reakcí vyplývá, že 1 mol H₂O ≈ 1 mol I₂, tj. nejjednodušší možná stechiometrie.

■ Tradiční titrační činidlo představuje jod + oxid siřičitý, oba rozpuštěné ve směsi, kterou tvoří bezzvodý methanol + pyridin; činidlo se dodává odděleně, ve dvou složkách (viz obr. vpravo), které se smísí až před použitím. Oba reakční roztoky jsou poměrně labilní, a proto se uchovávají v chladu a temnu. Součástí reakčního systému bývá i další (nevodné) rozpouštědlo, v němž se nachází samotný vzorek, jehož vlhkost se má stanovovat.



Obr.: Balení Fischerova činidla od komerčního výrobce.

Pozn.: Jelikož původní předpis používá k titraci pyridin, který je toxický a někdy dokonce pokládán za potenciální karcinogen, přišli někteří výrobci s jeho náhradou za méně škodlivý derivát. Vhodnou volbou je imidazol (šestičlenný heterocyklus s dvěma atomy dusíku, C₃H₄N₂), jenž je základem činidel pro *Fischerovy titrace* pod názvem *Hydranal*®. Vývoj činidel této řady vedl až k tomu, že jejich vlastnosti předčí originální směsi i z pohledu přesnosti měření a celkové efektivity. V současnosti je tvoří jediný kompozitní roztok o pěti složkách: jod + oxid siřičitý + imidazol a 2-methyl-imidazol plus diethylenglykol monoethylether, zaručující potřebnou stabilitu směsi.

■ **Původní verze Fischerovy metody** využívala k určení konce titrace koncovku, jejímž základem byla **tradiční vizuální indikace** a vodný roztok **škrob**, který s molekulami jodu, I_2 , **specifický adukt**, adsorbovaný na vybraných místech složité struktury tohoto polysacharidu. V okamžiku vzniku je zbarvení temně modré (při vysokých koncentracích až černé), ale již zakrátko začíná blednout, jak se adukt postupně rozpadá – přechází do naředlé a postupem času zcela vymizí. V současnosti je však u metody dle **Karl Fischera** preferována **instrumentální indikace**.

Pozn.: Metoda dle Karl Fischera, pro kterou se v praxi vžila zkratka "KFT" (z angl. "Karl Fischer Titration"), se řadí do samostatné oblasti chemických a instrumentálních měření, zvaného **akvometrie** (z lat. "Aqua": voda a "Metrum": metr, měření), jež se zabývá stanovením koncentrace vody v nejrůznějších látkách a všude tam, kde má voda podstatný vliv na fyzikální vlastnosti látek a průběh mnoha reakcí, jež využívá **chemický, potravinářský a farmaceutický průmysl**. V chemické výrobě např. jde o organické syntézy, kde i nepatrné množství vody vede k nežádoucímu průběhu reakcí, v potravinářství jde o vliv vody na snížení trvanlivosti přírodních produktů, zatímco ve farmacii hlavně o prevenci spékavosti látek, což je problém, jenž může ztěžovat strojní výrobu tablet a potahovaných kapslí; viz **obr.** a ilustrační foto.



Obr.: Moderní formy medikamentů

• **Stanovení vody** lze provést s využitím celé řady experimentálních postupů: (i) **termické (vysušecí) metody**, jež patří mezi vůbec nejstarší, dále příbuzné (ii) **destilační** a (iii) **absorpční metody**, spolu s nejrůznějšími fyzikálně-chemickými přístupy, kde se k měření využívá rovněž (iv) **index lomu**, (v) **viskozita**, (vi) **elektrická vodivost** a (vii) **permeabilita**, popř. i (viii) **IČ- a Ramanova spektra**.

■ **PRINCIPY ELEKTROCHEMICKÉ ...** V zásadě existují **tři možnosti**, popř. jejich **kombinace: DETEKCE / INDIKACE U KFT** (i) **coulometrická**, (ii) **biamperometrická** a popř. také (iii) **bipotenciometrická**. Všechna tři měření jsou si vcelku podobná, a i proto se u komerčně dodávaných analyzátorů lze setkat se všemi třemi eventualitami.

• Poslední dobou se u první varianty objevuje obměna, tzv. (i-b) **hybridní indikace**, jež pro určení konce titrace kombinuje **coulometrické měření** a paralelní **dávkování titrantu** jako v tradiční odměrné analýze. Konečně na tomto místě lze dodat, že v některých pramenech se uvádí ještě jedna varianta indikace u třetí možnosti, (iii-b) **bivoltametrická**; toto pojmenování však odporuje standardnímu názvosloví.

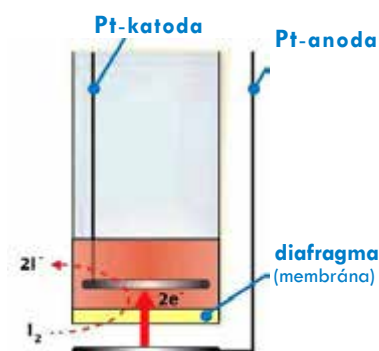
• **Coulometrická indikace** ... Protože voda reaguje s jodem a dalšími složkami roztoku stechiometricky, stanovení lze realizovat jako **velmi přesné coulometrické měření**, kde se účinná složka, **elementární jod**, generuje **elektrochemicky** na anodě: $2I^- + 2e^- \longrightarrow I_2$ vztah (f-2) Coulometrická detekce je **absolutní metoda**, jejíž princip je striktně dán kvantitativním vztahem mezi **celkovým množstvím prošlého náboje**, Q_{celk} , a množstvím generovaného jodu, $m(I_2) = n \cdot M_i$.

• Jde o známý **Faradayův zákon** a pro definici vztahu proud vs. napětí také **Ohmův zákon**, $U_{\text{vn}} = I_{\text{gen}} \cdot R_i$:

$$m(I_2) = Q_{\text{celk}} \cdot M_i(I_2) / z_i \cdot F \quad \text{kde: } Q_{\text{celk}} = I_{\text{gen}} \cdot t_{\text{ekv}} \quad (\text{f-3a,b})$$

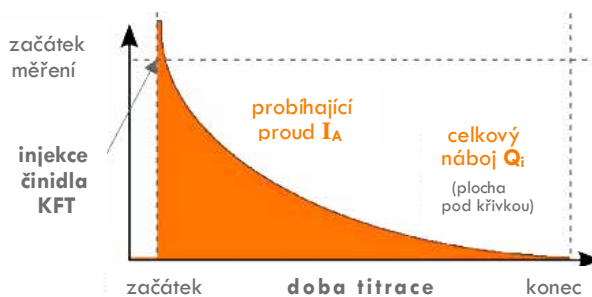
je-li: F ... Faradayova konstanta, $96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, z_i ... počet přenesených elektronů (dle stechiometrie), $z_i = 2$; t_{ekv} ... čas k dosažení konce titrace.

• Dále platí, že, **1 mol jodu** se spotřebuje na **1 mol vody** a přenesenému náboji odpovídá **1 mol elektronů**, neboli výše uvedený Faradayův náboj, $96\,485 \text{ C}$, zaokrouhleně $96\,500 \text{ C}$. Pro generaci se jako **anoda** používá **Pt-elektroda**, přičemž **katoda** je druhá **Pt-elektroda**, kterou odděluje od reakčního prostoru porézní diafragma; viz **obr.** vpravo.

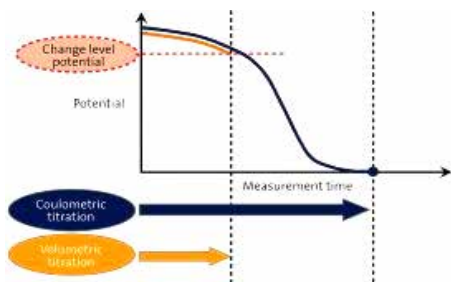


Obr.: Coulometrická cela pro KFT se dvěma Pt-elektrodami

■ Coulometrická titrace u KFT bývá používána zejména v případech, kdy se analyzují vzorky s nízkým obsahem vody / vlhkosti; v tomto módu operuje v rozmezí 0,01 až 100 mg H₂O. Není třeba standardizace, činidlo se generuje na elektrodě v přesně požadovaném množství, a to nastavením daného napětí podle *Ohmova a Faradayova zákona*. Přesto je coulometrie u KFT méně používána než varianty (ii) a (iii), přičemž hlavním důvodem je i značná doba, potřebná pro určení celkového prošlého náboje (viz **obr.**).



Obr.: Průběh coulometrického měření. Grafické schéma



Obr.: Průběh hybridní indikace konce titrace (s původními popisky v angličtině)

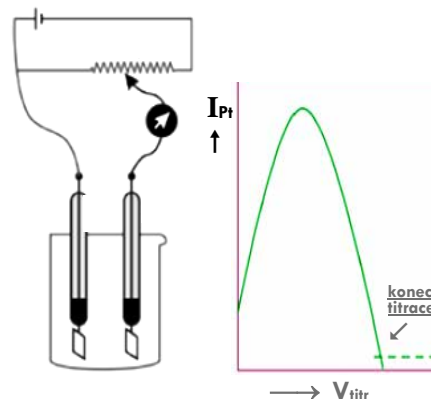
- Hybridní coulometricko-volumetrická indikace ... Analýza vzorků, které obsahují větší množství vody, vyžaduje u standardních coulometrických měření relativně dlouhý čas k dosažení konce titrace a u některých aparátů dokonce může dojít k tomu, že se přesáhne maximální nastavená kapacita systému (což bývá kolem 2 mg H₂O za min.)
- Proto byla navržena obměna původního měření, která využívá paralelní volumetrické a coulometrické titrace, jejichž průběh ilustruje schéma na **obr.** vlevo.

Pozn.: Přístroje umožňující toto určení konce indikace, bývají nastaveny tak, že programová výbava vychází z předběžné znalosti úrovně koncentrace vody v analyzovaném vzorku. Pokud je nad jistou úroveň (CLP, z angl. "Change Level Potential"), automaticky je vřazena procedura s oběma titracemi, které probíhají současně, jak naznačuje schéma. V okamžiku, kdy koncentrace vody pod hranici CLP a tím i generovaný jod vytitrován, přídavky činidla jsou zastaveny a titrace dobehne v coulometrickém režimu. Lze konstatovat, že tento přístup vlastně spojuje výhody obou titrací: (i) rychlost volumetrie a (ii) přesnost coulometrie.

• Biamperometrická indikace ... Vychází se z konfigurace dvojice polarizovatelných elektrod, nejčastěji z kompaktní (leštěné) platiny, jež charakterizuje i identická konstrukce a velikost, a na které se vkládá konstantní potenciál v režimu vnějšího vnceného napětí a v širokém rozmezí od několika mV až po hodnoty v řádu 1000 mV.

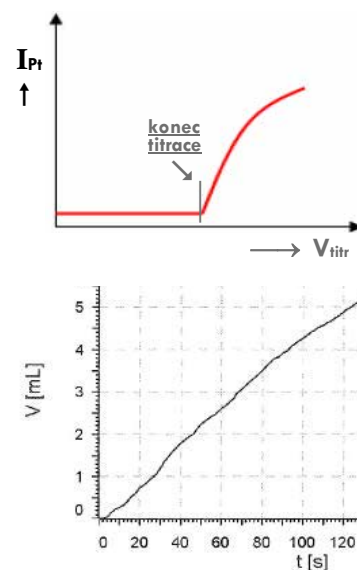
■ Indikace probíhá za míchání (potřebné pro efektivnější transport indikované látky na elektrody s relativně velkou plochou, normálně s $A_{el} > 10 \text{ mm}^2$) a protékající proud, měřený galvanometrem, se registruje oproti objemu přidávaného titračního činidla, tzn. jako závislost "I_{el} vs. V_{titr}".

• Pochody, jež probíhají na dvou polarizovatelných elektrodách (viz schéma na **obr.** vpravo) po vložení vnceného napětí, mají svoje obecné zákonitosti a jejich kvantitativní popis je velmi složitý. Pro pochopení principu indikace v biamperometrii však postačí i kvalitativní přiblížení. Vncením potenciálu a vyvolaném toku proudu se automaticky stává jedna z indikačních Pt-elektrod anodou a druhá katodou a příslušný anodický a katodický proud musí být v absolutní hodnotě stejné a jejich součet navenek nulový. Konkrétní velikost proudu při vložení napětí ovlivňuje ta složka snímaného redoxního systému, již je v roztoku méně. Ve chvíli, kdy jedna složka je vytitrována a v systému zcela chybí, proud klesne na nulu a nastává bod ekvivalence; viz schéma na **obr.** vpravo. Jedná se o tzv. titrace do mrtvého bodu (z angl. "Dead Stop Titrations") a podmínkou pro popsání průběhu je, aby indikovaný redoxní systém byl zcela reverzibilní a v systému tedy vždy existovaly obě formy [Ox] a [Red].



Obr.: Schéma zapojení v biamperometrii a průběh titrace do mrtvého bodu

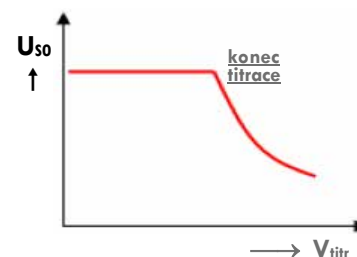
■ U metody Karl Fischera tuto podmínku dvojice $I_2 + 2 I^-$ splňuje a celý pár se chová takřka ideálně reverzibilně (musí však být zamezeno možné adsorpci jodu na povrch elektrody). Přesto při titracích dle Karl Fischera je průběh biamperometrických křivek do mrtvého bodu **opačný (!)** a důvodem je právě stanovovaná voda. Její přítomnost způsobuje polarizaci katody, ta sleduje vnější vnucené napětí a brání průchodu proudem systémem. Během titrace je sledovaný proud nulový, popř. jen nepatrný (v řádu zlomků μA). V bodě ekvivalence, kdy veškerá voda zreagovala, se katoda depolarizuje, umožní průtok proudem a tím nastává jeho náhlý vzestup, jak znázorňuje **obr.** vpravo nahoře.



Obr.: Průběh titrace do mrtvého bodu u KFT v souřadnicích " I_i vs. V_{titr} " a " V_{titr} vs. t_{titr} "

■ Kvůli praktičtějším sledování celé titrace však současné analyzátoři většinou nezaznamenávají závislost proudem na objemu titračního činidla jako je tomu u běžných biamperometrických titrací, nýbrž objem titračního činidla oproti uběhlému času, tj. závislost " V_{titr} vs. t_{titr} ". Pak se vyhodnocuje průkazná výchylka proudem a příslušný bod ekvivalence je roven velikosti použitého objemu, kdy proudová výchylka při vzestupu setrvává na zhruba stejné hodnotě a po konvenčně zvolenou dobu, většinou alespoň 60 s (viz graf na **obr.** dole).

● **Bipotenciometrická indikace** ... Podobně jako pro biamperometrické snímání slouží dvojice platinových elektrod, opět stejné velikosti a konstrukce (viz **obr.** dole), avšak místo konstantního napětí se na ně vkládá **konstantní proud**, normálně v rozsahu 1 až 50 μA . To znamená, že kdykoli je u biamperometrické titrace minimální proud, musí být u bipotenciometrické titrace vloženo větší napětí a naopak. Rozdíl je i v tom, že bipotenciometrické křivky jako závislosti " E_{vn} vs. V_{titr} " jsou ve srovnání s biamperometrií otočeny o 180°; viz **obr.** vpravo.



Obr.: Průběh bipotenciometrické indikace u KFT



Obr.: Komerční konstrukce elektrod
vlevo: běžná PtE pro porovnání

● Při bipotenciometrii se na elektrody vkládá **střídavý proud**, protože zabezpečí vyšší citlivost měření než proud stejnosměrný. V průběhu titrace se napětí potřebné pro udržení dostatečné intenzity měřeného proudem pohybuje v rozmezí několika stovek mV. Jakmile je dosažen konec titrace, v roztoku se objeví volný jod a za jeho přítomnosti poklesne napětí na úroveň 100 mV nebo i méně. Proto musí být velikost napětí předem nastavena (tzv. U_{so} , z angl. "Switch-Off Voltage"), a to i v závislosti na typu použitého rozpouštědla, popř. i vzorku, jenž je titrován. Optimální hodnota U_{so} tedy závisí na těchto dvou charakteristikách a příslušná relace se zjišťuje experimentálně: je-li nastavená hodnota U_{so} příliš malá, přídavek jodu je nadbytečný a po vyhodnocení jsou výsledky obsahu stanovované vody příliš velké (pozitivní chyba); naopak – je-li parametr U_{so} nastaven příliš vysoko, titrace se zastaví a nedokončí se, takže výsledkem je nižší obsah vody než ve skutečnosti (negativní chyba).

■ Praktické aspekty metody dle Karl Fischera

● **Interference při měřeních / Reakce Fischerova činidla s jinými látkami** ... Metodu charakterizuje i její selektivita, a ačkoli většina pozorovaných interferencí nemá bezprostřední vliv na elektro-chemickou indikaci, je užitečné ty nejzávažnější rušivé vlivy uvést a stručně komentovat.

• Kromě vody může s *Fischerovým činidlem* reagovat celá řada sloučenin. Vzhledem k jeho komplexní povaze přicházejí v úvahu i reakce látek s jednotlivými složkami systému, ale ve všech případech je samozřejmě rušeno i samotné stanovení vody. Potenciálně rušícími látkami mohou být: (i) minerální kyseliny, které mohou protonovat pyridin a tím blokovat jeho reakci s $\text{SO}_2 + \text{I}_2$ a zároveň se aktivně účastní esterifikace methanolu s karboxylovými deriváty, jako např. nenasycené mastné kyseliny, jež bývají častou součástí potravinářských vzorků; tyto reakce lze však potlačit rozpuštěním analyzovaného vzorku v pyridinu nebo v jeho směsi s dioxinem. Dále ruší (ii) kyselina askorbová a aminokyseliny s thiolovou skupinou (např. glutathion), které jsou okamžitě oxidovány jodem; tuto reakci lze účinně potlačit jejich adicí na olefiny za katalytického působení trifluorboranu, BF_3 . Podobně u KFT ruší (iv) xantháty, kvůli nimž musí být vzorek dispergován v chloroformu. Z dalších organických látek stanovení vody značně ruší hlavně (v) karbonylové sloučeniny, tj. aldehydy a ketony, vytvářející acetaly a reagující s methanolem za vzniku vody, což vede k falešně pozitivním výsledkům. Konečně i (vi) anorganické ionty a molekuly mají mezi potenciálně rušícími látkami (interferenty) hojné zastoupení: MeO , Me(OH)_n , uhličitany typu $\text{Me}^{\text{II}}\text{CO}_3$, chloridy FeCl_3 a CuCl_2 , H_3BO_3 a silné oxidanty typu NO_3^- , MnO_4^- a HCrO_4^- , které spontánně reagují s SO_2 a v krajním případě mohou oxidovat i jod na HIO či HIO_3 . V případě podezření na větší koncentrace uvedených interferentů musí před stanovením přijít voda speciální izolace / separace vody, a to s pomocí extrakce či destilace.

• Vliv pH na KFT ... Rychlost, se kterou probíhá Fischerova reakce, je ovlivněna hodnotou pH směsi rozpouštědla a analytu v titrační nádobce. Při výzkumech firmy, jež se dlouhodobě věnuje instrumentální výbavě pro KFT, bylo zjištěno optimální pH v rozmezí 5,0-7,5. (Při $\text{pH} < 5$ se reakce zpomaluje a při $\text{pH} 1$ se téměř zastaví; naopak při $\text{pH} > 7,5$ začíná docházet k rozkladu činidel.)

• Vliv rozpustnosti látek v titračním systému ... Klíčovým faktorem je špatná rozpustnost některých vzorků / materiálů v methanolu (MeOH). Z tohoto důvodu se MeOH někdy kombinuje ve směsi s jiným rozpouštědlem, avšak v systému musí zůstat, neboť je jednou ze základních složek celého reakčního mechanismu; viz schéma (f-1b). Použití MeOH ve směsi s jinými solventy je nutné hlavně pro oleje, cukry a některé další přírodní látky. Pro prvně jmenované lze zvolit polárně / nepolární směs "MeOH + xylen", kdy kapalný aromatický uhlovodík účinně zabraňuje pokrytí elektrody hydrofobním vzorkem; pro cukry a další potravinářské produkty je vhodná bipolární směs "MeOH + DMFA", jenž výrazně zlepšuje rozpouštění takových vzorků a přidaný dimethylformamid může působit i jako extrakční činidlo.

■ INSTRUMENTACE PRO KFT ...

Koláž obr. znázorňuje trojici sestav pro KFT ze současné nabídky na trhu. Uživatel může zvolit buď jednodušší verze přenosných aparátů (vlevo), nebo i sofistikovanější systém (vpravo) s otočným zásobníkem pro tři desítky vzorků, analyzovatelných takřka bez obsluhy, tj. automaticky. U elektrochemických měření toto nebývá zrovna samozřejmostí, ale v případě KFT, rozpracované v průběhu dekad do sebemenšího detailu, to možné je.



Obr.: Tři různé moderní sestavy výrobců, specializujících se na instrumentaci pro KFT a další příslušenství

■ APLIKACE KFT ... Obsah vody resp. vlhkosti se stanovuje v různých fázích výrobních procesů, od surových materiálů až po finální výrobky. Kontrolu obsahu vody vyžaduje mimo jiné (i) chemický a petrochemický průmysl (průběh syntéz, kontrola kvality rozpouštědel a ropných produktů, granulovaných hnojiv aj.), (ii) stavebnictví (cement, práškové pigmenty), (iii) potravinářství (obsah vody cukrech a solích, v želé a sušeném ovoci, instantních polévkách, v chmelovém extraktu, apod.) a (iv) farmaceutický průmysl, kde i malá množství vody ovlivňují výrobu nových léčiv a různých vitaminových doplňků, ale i jejich kvalitu, životnost a v neposlední řadě i terapeutický účinek.

ENVIRONMENTÁLNÍ ELEKTROANALÝZA

Základní pojmy a definice

■ **ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ** (angl. "The Environment") ... Je definováno jako „Systém složený z přírodních, umělých a sociálních složek materiálního světa, které jsou nebo mohou být s uvažovaným objektem v permanentním kontaktu. Je to tedy všechno, co vytváří přirozené podmínky existence organismů, včetně člověka, a je předpokladem dalšího vývoje. Složkami jsou pak míněny ovzduší, voda, horniny, půda, organismy, příslušné ekosystémy (mořský, vysokohorský, pouštní, urbanistický, industriální atd.) a někdy i jednotlivé formy energie“.

• Jiná definice vymezuje **životní prostředí** jako „Soubor všech činitelů, se kterými přijde do styku živý subjekt, a podmínek, kterými je obklopen. Tedy vše, na co subjekt přímo i nepřímo působí. Subjektem může být chápán organismus, populace, člověk i celá lidská společnost. Většinou — a trochu neoprávněně — se pojem "životní prostředí" chápe ve smyslu životní prostředí člověka“.

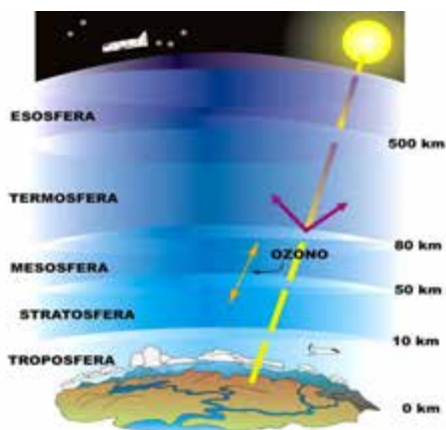
• Pro mezinárodní aktivity v oblasti ochrany životního prostředí (v angl. "Environmental Protection") je pak klíčová Deklarace Konference OSN o životním prostředí, známá i jako „Stockholmská konvence“ (přijata na pravidelném zasedání ve švédské metropoli v roce 1972), popř. i některé další, podobně zaměřené dokumenty pro trvale udržitelný rozvoj (v angl. "Sustainable Development").



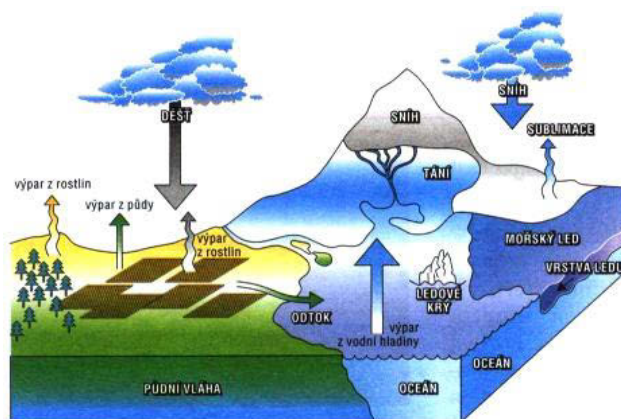
Obr.: Obrazným synonymem pro výraz "životní prostředí" bývá scenérie krajiny nedotčené lidskou činností. Ilustrační foto

■ **SLOŽKY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ** ... V jednotlivých disciplínách, kde subjekt "životní prostředí" hraje ústřední nebo alespoň významnou roli (krajinná ekologie, environmentalistika, vodní hospodářství a rybářství, lesnictví, zemědělství aj.), jsou běžně rozlišovány čtyři hlavní kategorie: (1) **ovzduší / atmosféra** (viz obr. dole, vlevo), (2) **voda / hydrosféra** (dole vpravo), (3) **horniny a minerály** neboli společně **litosféra** a (4) **půda / pedosféra** (obr. na další straně). Někdy se ještě připojuje pátá kategorie, v níž figurují (5) **látky organického původu a živé organismy**.

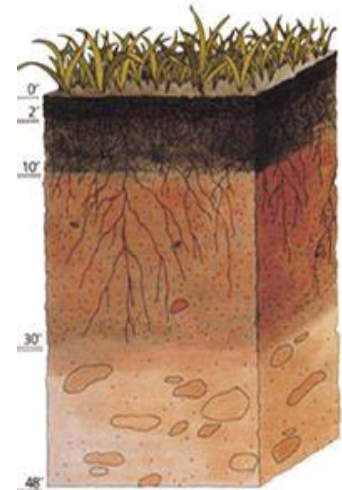
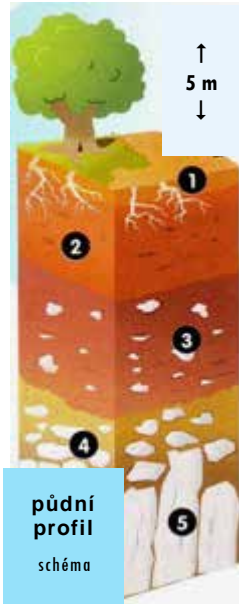
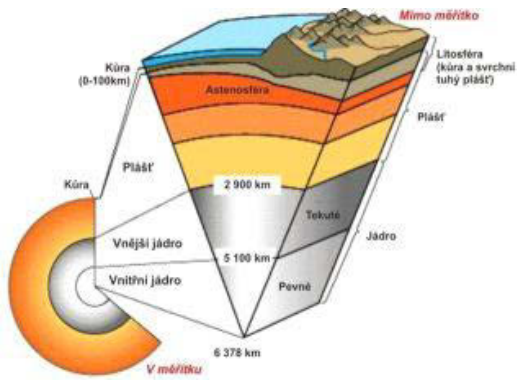
■ Všechny čtyři hlavní komponenty životního prostředí nejlépe ilustrují přehledná schémata na obr. dole a na další straně, která lze vyhledat na veřejně přístupném internetu u řady tematických prezentací, přičemž u hydrosféry je určité nejnázornější koloběh vody, zahrnující veškeré formy této nepostradatelné komodity.



Obr.: Struktura atmosféry. Schéma



Obr.: Koloběh vody v přírodě. Schéma



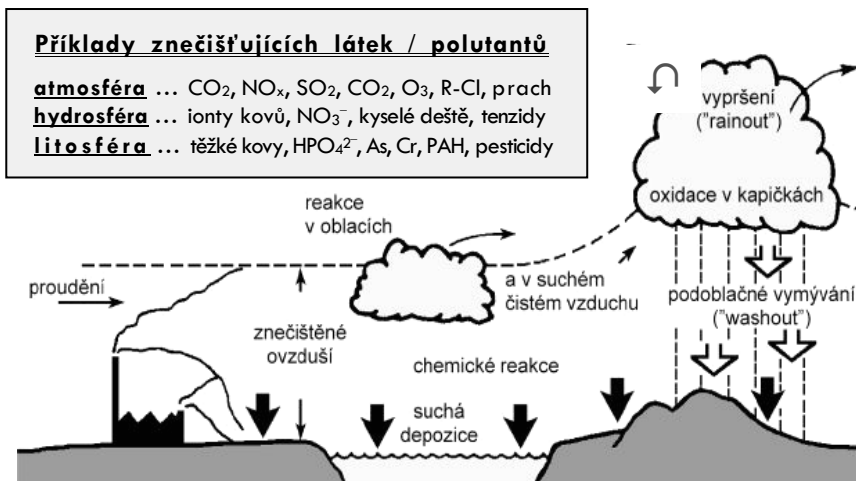
Obr.: Litosféra. Příčný řez, schéma (nahore) a pedosféra (uprostřed a vpravo)

Legenda: ① ... živná půda (humus), ② ... orná půda, ③ ... spodní půda, ④ ... horní podloží, ⑤ ... dolní podloží (matečná hornina) ▶

Detail profilu půdy (① až ③)
Číselné údaje představují dílčí zastoupení v celém horizontu

• Méně běžný termín "pedosféra" lze charakterizovat jako půdní obal, nacházející se na povrchu litosféry. Vzniká z půdotvorného substrátu za spolupůsobení živých organismů, klimatu a času, přičemž důležitý je i daný reliéf. Pedosféra se dále rozděluje na půdní typy a půdní druhy. Mezi prvně jmenované patří např. (a) černozemě (půdy s velkým obsahem humusu), (b) hnědozemě, (c) lesní půda a (d) podzoly (půdy velmi chudé na humus). Mezi půdními druhy se pak rozlišují: (α) písčité, (β) písčito-jílovité a (γ) jílovité půdy.

■ **FAKTORY A ZDROJE ZNEČIŠTĚNÍ ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ** (v angl. "Environmental Pollution") ... **Obr.** dole znázorňuje souhrnné schéma se všemi důležitými aspekty, které — samy o sobě nebo při společném působení — vedou k znečištění jednotlivých ekosystémů.



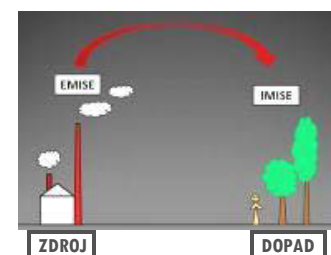
• Ilustrace vlevo dokládá provázanost faktorů, které ovlivňují znečištění vzduchu, vod i půdy. Lze je rozdělit na přírodní (např. vichřice, přivalové deště, povodně, sopečná činnost) a ty, které jsou způsobeny — přímo či nepřímo — činností člověka (např. těžba a zpracování rud a ropy, zemědělství, průmyslová výroba a různé civilizační aktivity).

◀ **Obr.:** Průběh znečištění životního prostředí

■ **EMISE versus IMISE** ... Oba pojmy bývají často zaměňovány, takže je užitečné si na tomto místě vymezit jejich patřičný význam:

- **emise** ... vypouštění škodlivých plyných látek do atmosféry;
- **imise** ... dopad (důsledek) emisí na danou biosféru či lokalitu.

Konkrétní hodnoty míry znečištění pak udávají emisní limity (obvykle v mg.m³). V souvislosti s oběma termíny se ještě objevuje tzv. transmise, jež znamená přenos škodlivých látek v atmosféře.



■ **VZORKY V ENVIRONMENTÁLNÍ ANALÝZE** ... Oblast instrumentálního monitorování znečištění životního prostředí asi nejlépe charakterizují analyzované vzorky a jejich skupiny. Jedno z možných třídění je následující:

• **Vzduch, emise a imise** ... Stanovují se nejen typické plynné složky (CO_2 , NO_x , SO_2), ale i páry organických polutantů (např. formaldehyd, aceton) nebo rozptýlené pevné látky (prach, popel, bakterie a viry).

• **Přírodní vody** ... mořská voda; voda z jezer, rybníků, řek a potoků, srážky (sníh a déšť), led a ledovce, termální a minerální prameny; průmyslové a odpadní vody; voda pitná a užitková. V environmentální analýze nejrozsáhlejší a nejvíce sledovaná skupina vzorků, jejichž složení asi nejlépe reflektuje aktuální znečištění jak anorganickými, tak organickými látkami.

• **Půda a sedimenty** ... Obvykle z lokalit s rozšířenou agrikurní a průmyslovou činností. Říční usazeniny rovněž vypovídají mnohé o geologické minulosti daného místa.

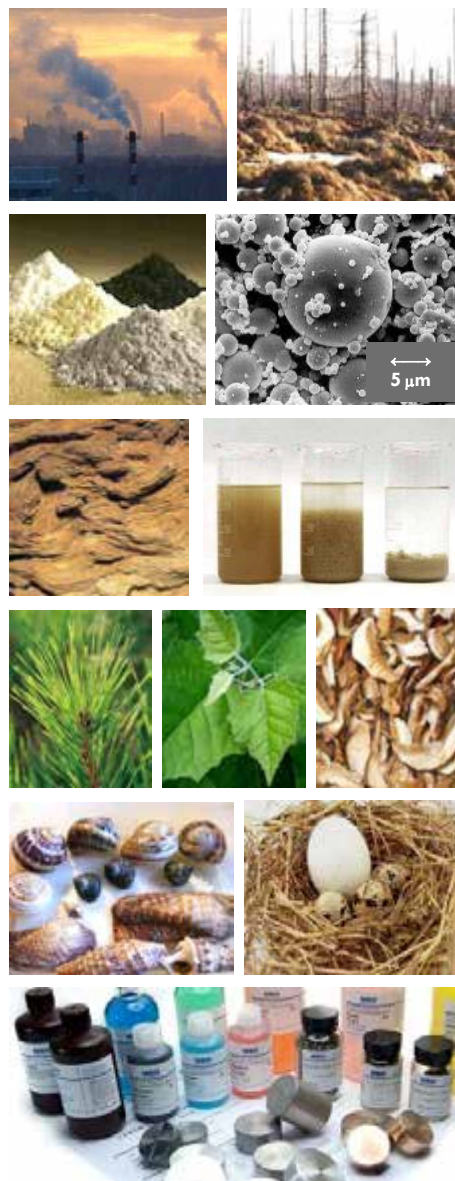
• **Půdní výluhy a kaly** ... speciálně připravované vodné nebo smíšené roztoky, v nichž použité kyseliny, zásady či rozpouštědla uvolní sledované látky z pevné matrice.

• **Popílky a poléťavý prach** ... Vzorkují se nejčastěji v průmyslových oblastech, v blízkosti dolů a těžních věží, elektráren či továren na zpracování surovin. Vypovídají o stavu používaných technologií a míře recyklace.

• **Kovy a slitiny** ... Produkty metalurgického průmyslu a zpracovatelských provozů. V environmentální analýze poměrně atypické až raritní vzorky.

• **Rostlinné a živočišné tkáně** ... Nejednou vynikající indikátory znečištění pro své bioakumulační schopnosti. Využívají se konkrétní druhy i jisté části (např. vytipované řasy, listy a jehličí ze stromů, stroužky zeleniny či hub, tkáň z měkkýšů, jaterní štěpy, vlasy). Pro organickou analýzu se berou přímo nebo jako extrakty, ke stanovení anorganických látek se převádějí na mineralizované formy, nejlépe zmrazením v tekutém dusíku.

Obr.: Zdroje a vzorky v environmentální analýze (ilustrační fotokoláž) ►



shora dolů / zleva doprava: industriální oblast, poškozený horský porost po působení kyselých dešťů; vzorky poléťavých prachů, prachové částice pod mikroskopem; typický sediment, příprava půdního výluhu; jehličí borovice, listy topolu, vzorek sušených hub; mořští mlži a plži, ptačí vejce; certifikované referenční materiály (komerční vzorky o známém složení, které se používají jako standardy pro ověřování nově zaváděných či adaptovaných metod)

■ **MOŽNOSTI A UPLATNĚNÍ ENVIRONMENTÁLNÍ ELEKTROANALÝZY** ... Oblast aplikovaných elektrochemických měření pro vzorky ze životního prostředí. Podobně jako u environmentální analýzy jako takové, i zde je určujícím faktorem obecně nízká koncentrační úroveň stanovovaných iontů a molekul.

■ Požadavek vysoce citlivé detekce značně omezuje spektrum využitelných instrumentálních technik, což samozřejmě platí i pro elektrochemická měření. Řada vzorků vyžaduje, aby příslušná měření byla schopna detekovat cílové analyty na úrovni 1×10^{-8} až 1×10^{-9} mol.l⁻¹, často ještě o řád nebo i dva níže. Zapotřebí je dostatečná selektivita, protože se lze běžně setkat s požadavkem, aby daný ion či látka bylo možné stanovit za přítomnosti doprovodných komponent, které jsou v koncentračním přebytku. Minimální poměr požadované selektivity bývá 1:10 až 1:100, v extrémních případech i 1:1000 nebo dokonce více.

■ V environmentální analýze jsou používány především voltametrické techniky s modulovanou potenciálovou rampou, tzn. **diferenčně pulsní a square-wave voltametrie (DPV a SWV)**. Přes jejich velkou citlivost je však u vzorků z životního prostředí často nutné používat prekoncentrační krok, tzn. pracovat v režimu **stripping voltametrie**. Pro vzorky s analyty anorganické povahy převažují techniky **SWASV, SWAdSV, DPASV a DPAdSV**, pro organické polutanty je to hlavně posledně jmenovaná, **DPAdSV**, přičemž uplatnění má i přímá voltametrie, DPV a občas i SWV. Z dalších technik přicházejí v úvahu rovnovážná potenciometrie a některé citlivější iontově-selektivní elektrody (ISE), obě základní varianty stripping potenciometrie (PSA a CCSA), popř. i obdobná stripping chronocoulometrie v průtokovém uspořádání.

Pozn.: Elektrochemických principů zčásti využívá i iontová chromatografie s vodivostní detekcí (IC-EC; z angl. "Ion Chromatography with Electrochemical Detection"), jedna z nejefektivnějších i nejužitečnějších technik pro rozbor environmentálních vzorků, kdy její doménou je tzv. speciační analýza (viz dále). Tato sestava však patří mezi analytické separace a nelze ji v žádném případě považovat za elektroanalytické měření. Právě z tohoto důvodu jí už nebude dále věnována pozornost.



Obr.: Moderní sestava pro IC-EC. Ilustrační snímek ►

■ Běžně jsou analyzovány **(a) roztoky**, a to jak přirozené, tj. **(i) vzorky vod**, tak umělé (modelové), jako např. výše zmíněné **(ii) výluhy půd a zemin** nebo **(iii) mineralizované biologické materiály**. Příležitostně jsou předmětem rozborů **(b) pevné materiály**, např. **rudy a minerály** s využitím technik elektrochemie pevné fáze (SPV) a abrazivní voltametrie (AbV). A pouze výjimečně jsou analyzovány **(c) plynné látky**, tj. emise a imise. Konkrétní možnosti elektroanalýzy shrnuje následující tabulka:

	Látka, analyt (typ, skupina)	Vzorky a skupiny vzorků (analyzované materiály; příklady)	Technika (metoda, postup)
Tabulka: Možnosti environmentální (stopové) analýzy pro elektrochemická měření Stručný přehled	Toxické kovy a polokovy: Cd, Pb, Tl, Sn, Cu, Hg; As, Se Průmyslové a drahé kovy: Fe, Ni, Co, Cr; Ag, Au, Pt, Ir, Pd Ostatní kovy: Fe, Be, Ca, Sb, Bi, In, Ga, U Organokovové sloučeniny: CH ₃ Hg ⁺ , Pb(C ₂ H ₅) ₄ , Sn(C ₄ H ₉) ₂ ²⁺ Nekovové ionty a molekuly: H ⁺ (měření pH), NH ₄ ⁺ , N ₂ H ₅ ⁺ F ⁻ , I ⁻ a IO ₃ ⁻ , OCl ⁻ , ClO ₄ ⁻ , CN ⁻ NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , S ²⁻ , SO ₃ ²⁻ NO _x , SO ₂ , H ₂ O ₂ , H ₂ O (vlhkost) Organické polutanty: Polyaromatické uhlovodíky (PAH, NPAH a APAH), pesticidy (chem.: polyhalogenované uhl., dithiokarbamáty, organofosfáty), tenzidy	přírodní vody: mořská voda, brakická voda, vody sladké jako říční, rybníční a jezerní; srážky (sníh a déšť), minerální prameny. upravované vody: pitná voda, užitková voda, průmyslová voda (v chemickém provozu, k chlazení jaderných reaktorů), geologické vzorky: minerály a rudy, půdy, sedimenty a kalý technologické vzorky: staviva, vzorky z okolí důlních, hutnických a sklářských provozů, odpadní vody a pokovovací lázně. živočišné a rostlinné tkáně (pouze v mineralizované podobě) další materiály: průmyslové tenzidy a saponáty, barvářská výroba, plastické hmoty	přímá voltametrie: LSV, SWV a DPV stripping voltametrie: SWASV, SWAdSV, DPASV a DPAdSV stripping (chrono) potenciometrie: PSA, dPSA, CCSA měření v průtoku: FIA-ECD a SIA-ECD, HPLC-EC a CE-EC. další techniky: potenciometrie s ISE, (chrono)coulometrie, konduktometrie, biamperometrie, SPV a AbV, SPEC, tenzametrie.

■ Specifické oblasti environmentální analýzy

■ **STOPOVÁ ANALÝZA** ... Oblast instrumentální analýzy, kde se stanovují látky, jejichž **obsah** resp. **koncentrace** ve vzorku jsou obecně **velmi malé** resp. **nízké**. Jak již bylo uvedeno, stejná charakteristika platí i pro environmentální analýzu, která představuje její stěžejní část.

• Co se týče koncentrační úrovně látek, jimiž je vymezena stopová analýza, neexistuje přesná hranice, ale spíše konsensus, že jde o analytické postupy a metody, u nichž je koncentrace stanovované složky pod úrovní $1 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$, což pro hypotetickou látku s molekulovou hmotností $M_r = 100$ představuje obsah mg.l^{-1} resp. mg.kg^{-1} , v procentickém vyjádření **0,0001 %**. Někdy se ještě klasifikuje zvlášť ultrastopová analýza, a to pro mimořádně nízké koncentrace pod hranicí $1 \times 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$ ($\approx \mu\text{g.kg}^{-1}$ resp. $\mu\text{g.kg}^{-1}$ a $1 \times 10^{-7} \%$).

■ Pro environmentální analýzu a stanovení stopových a ultrastopových koncentrací jsou rovněž typické **jednotky "ppx"**, vyjadřující obsah látek ve vzorku způsobem, patrným z této tabulky:

Tabulka:	Jednotka^{a,b)}	Plný název^{c)}	Podíl analytu ve vzorku	Hmotnostní resp. objemový obsah^{d)} (\approx molární koncentrace^{d)})
Jednotky pro vyjadřování obsahu resp. koncentrací v environmentální stopové analýze	ppm	<i>part per million</i>	1 : 10⁶	mg.l^{-1} , mg.kg^{-1} ; g.m^{-3} ($1 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$)
	ppb	<i>part per billion</i>	1 : 10⁹	$\mu\text{g.l}^{-1}$, ng.g^{-1} ; mg.m^{-3} ($1 \times 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$)
	ppt	<i>part per trillion</i>	1 : 10¹²	ng.l^{-1} , pg.g^{-1} ; $\mu\text{g.m}^{-3}$ ($1 \times 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$)
	ppq	<i>part per quadrillion</i>	1 : 10¹⁵	pg.l^{-1} , fg.g^{-1} ; ng.m^{-3} ($1 \times 10^{-14} \text{ mol.l}^{-1}$)

Legenda: a) ačkoli takto vyjádřené hmotnostní obsahy nejsou oficiálními jednotkami podle IUPAC a SI, bývají v literatuře tolerovány, protože jsou praktičtější než molární koncentrace a navíc jsou stejné pro objem i obsah; b) zkratka anglického názvu; c) podle amerického číselného systému; d) pro látku "i" s $M(i) = 100 \text{ g.mol}^{-1}$.

■ **Specifika stopové analýzy** ... Zvláštní nároky ve stopové analýze vyplývají již z charakteru samotných vzorků, obsahujících stanovované látky ve stopách, zatímco ostatní složky jsou ve velkém, mnohdy i enormním přebytku. Je tedy nutno zabezpečit, aby majoritní složky v matrici vzorku neovlivňovaly stanovení cílového analytu. Pro příslušné metody identifikace a kvantifikace stanovovaných látek to vyžaduje specifická opatření prakticky u každého kroku, kterými jsou: (i) odběr vzorku a jeho zpracování, (ii) zvolená měřicí technika, (iii) metoda kvantitativní analýzy, (iv) způsob vyhodnocení výsledků a samozřejmě samotné (v) experimentální provedení.

• Některé zásady odběru, transportu a skladování vzorků

U vzorkování přírodních vod je často nutný odběr v sérii, která zajistí různorodost vody v daném zdroji (viz **obr.** vpravo). Pro materiály biologického původu je rozhodující, jaká část resp. typ tkáně rostliny či živočicha jsou odebrány jako vzorek. Anorganické analyty na velmi nízkých koncentračních úrovních jsou obecně málo stabilní: podléhají řadě reakcí a pochodů, které vedou k nekontrolovatelným ztrátám stopových složek. Mezi velmi účinné způsoby stabilizace — především u roztoků a kapalných vzorků — jejich acidifikace minerálními kyselinami, někdy i s přidáním speciálního činidla (např.: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u vod ke stanovení Hg^{II} , nebo $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ u vzorků s peroxidem vodíku).

Náležitě stabilizované a proti znečištění zabezpečené vzorky se převážejí na místo určení v nejkratší době a před analýzou přechovávají v chladničce. Velmi důležitou zásadou je vhodné skladování, ale zejména to, aby vzorky ve stopové analýze byly z dosahu analytických standardů a činidel a minimalizovala se tak možnost nežádoucího znečištění a kontaminace (viz dále).



Obr.: Vzorkování vody ze stojatého přírodního zdroje. **Legenda** ... ① odběr v blízkosti břehu, ② z hladiny a ③ vzorkování ode dna.

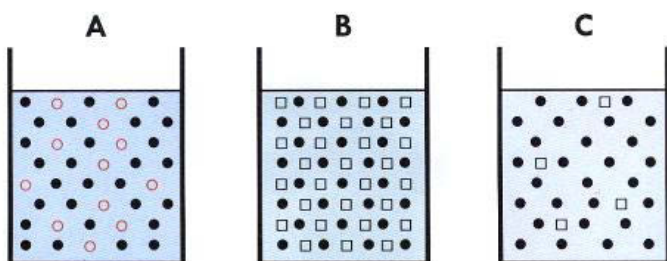
(ii) **Úprava vzorků před analýzou** ... O tom, zda a jakým způsobem je nutno vzorky před anorganickou stopovou analýzou dále upravovat, rozhodují (i) **chemický původ**, (ii) **přítomná forma stopové složky** a (iii) **aktuální koncentrační úroveň**. Obecně platí, že anorganické materiály často postačí převést do roztoku, ale organické a biologické látky vyžadují destrukci organické matrice, k čemuž slouží **klasické a moderní rozklady**: (a) **na mokré cestě**, (b) **tavení** a nyní takřka výhradně (c) **mikrovlnná mineralizace**.

- Z hlediska, kdy rozhoduje **chemická povaha a typ matrice** jsou stanovované složky u vzorků pro stopovou analýzu přítomny v rozmanitých formách, např. jako: (i) **volné ionty** (např.: Pb^{2+} , Cu^{2+} , NO_2^- , HCrO_4^- , F^- a I^-), (ii) **ionty ve slabých komplexech** (CuOH^+ , CdHS^+ , komplexy s tzv. huminovými kyselinami, což jsou makromolekulární látky přítomné v půdě), (iii) **ionty vázané v silných komplexech** ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, AlF_6^{3-} , komplexy typu chelátů a iontoměníčů), (iv) **součást těkavých sloučenin** (halogenidy kovalentního charakteru jako TlCl_3 , HgCl_2 , AsBr_3 a SeO_2) a (v) **stabilní, málo reaktivní či zcela inertní sloučeniny** (CH_3HgCl , H_2AsO_4^- , SeO_4^{2-} a CaF_2).
- Co se týče aktuálních koncentrací analyzovaných látek, někdy bývají natolik nízké, že je nutno provést **dodatečné obohacení**, k čemuž slouží různé **koncentrační techniky**. Mezi běžnější patří: (a) **odpařování roztoků (zahušťování)**: jednoduchý a účinný způsob je velmi rozšířen v praxi, ale jeho úskalí spočívá v tom, že občas bývá používán i pro vzorky, kde stanovované složky mohou vytékat, čímž dochází k jejich nenávratným ztrátám. Dále: (b) **destilace**: poměrně snadný způsob zkoncentrování, vhodný pro separování těkavých složek z matrice vzorku; (c) **volatilizace**: využívá se hlavně pro izolaci některých kovů ze směsí (např. Cr vedle Fe, Co a Ni); (d) **srážení či precipitace**: v elektroanalýze používané k odstraňování např. rušících iontů Cu^{2+} srážením v podobě CuSCN ; (e) **izolace na iontoměníčích**: většinou jako dodatečná operace, použitelná i v elektrochemických měřeních (eliminace Au^{III} ze vzorků při stanovení Ag^{I}).

■ Pojmy "**kontaminace vzorku**" versus "**znečištění vzorku**" ... Oba termíny jsou pro environmentální a zejména stopovou analýzu **zcela zásadní**, přičemž v poslední době lze pozorovat, že i část odborné veřejnosti je považuje za synonyma (převzatá z angličtiny), pro něž existuje jediný český ekvivalent – "znečištění". Původní správný význam je však jiný (!)

• **Kontaminace vzorků** (v angl. "Contamination" resp. "Contaminated Samples") ... Jde o stav, kdy analyzovaný **vzorek je znečištěn látkou, která se má stanovovat**; tzn., že vzorek obsahuje další podíl cílového analytu. Takový materiál je nenávratně znehodnocen, protože nelze nijak zjistit, která část stanovované látky byla ve vzorku přítomna původně a která se tam dostala až později, jako kontaminace. Jinými slovy: jde o **stav, který nelze napravit, ale lze mu pouze předcházet**.

• **Znečištění vzorků** (v angl. "Pollution" resp. "Polluted Samples") ... Představuje stav, kdy analyzovaný **vzorek je znečištěn cizími látkami**, které mohou rušit stanovení látky cílové. Na rozdíl od předchozího je však možné tyto interferenty vhodnými operacemi dodatečně odstranit, či alespoň snížit jejich obsah; viz **obr. dole**. Znečištění tak lze chápat jako **potenciálně přechodný stav**, který lze napravit a tím získat materiál v (téměř) původní podobě.



Obr.: Kontaminace a znečištění vzorků. Schematický model

Legenda: A ... kontaminovaný, B ... velmi znečištěný vzorek (angl.: "heavily polluted") vzorek, C ... téměř vyčištěný ("almost purified") vzorek; ● ... analyt (stanovovaná látka), ○ ... dodatečný podíl (kontaminace), □ ... znečišťující složka rušící stanovení ("interferant").

• **Znečištění vzorků** je vždy **problém** a bohužel i poměrně častý **průvodní jev**. Z uvedeného je zřejmé, že **nepřípustná** je **kontaminace** (stanovovanou látkou) zatímco vzorek znečištěný (cizími látkami) lze ještě pro analýzu „zachránit“.

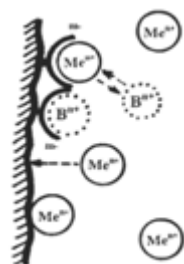
• Je jasné, že **čím nižší obsah** stanovované složky ve vzorku, **tím vyšší** je i riziko **kontaminace** či **znečištění**. Znehodnotit vzorek lze různým způsobem a tak je dobré či dokonce nutné na ty více frekventované upozornit, což činí stručný výčet na další straně.

- Nejčastější příčiny a zdroje kontaminace a znečištění bývají manuální operace a přípravné práce: (i) nedbalý odběr vzorku (znečištění vzkovacím zařízením), (ii) neopatrná stabilizace (nedostatečně čistými činidly a roztoky), (iii) při přípravě vzorků k měření (při převodu do roztoku, v průběhu rozkladu či mineralizace, nevhodným postupem zkoncentrování aj.) a popř. také (iv) během vlastního měření (přidáním nečistých reagentů nebo v prostředí laboratoře, jejíž výbava a podmínky nevyhovují stopové analýze; viz dále).

- Experimentální práce ve stopové analýze patří k vůbec nejnákladnějším. Důvodem je i potřeba používat speciálně čisté chemikálie (viz ilustrační obr.), často jako hotové roztoky standardů. Existují dodavatelé, jejichž výrobky jsou zavedené i při značně vysokých cenách (např. firma Merck a její sortiment řady Suprapur® a Ultrapur®).



Obr.: Ukázka sortimentu obzvláště čistých chemikálií



Obr.: Interakce na skle

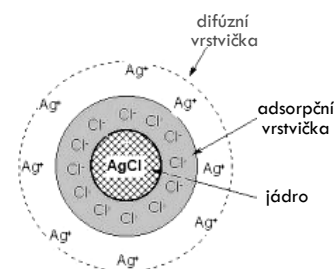
- Vedle výše popsaných ztrát části analyzované složky, které víceméně mají příčinu v nedbalosti, existují i další rizika kontaminace a znečištění, která nejsou tak zjevná, ale ve stopové analýze je nutné s nimi počítat také. Jedná se o jevy, které jsou typické pro chování velmi zředěných roztoků a v některých případech mohou nemile překvapit i zkušenější experimentátory:

(a) Interakce na skle ... Ve zředěných vodných roztocích se celá řada iontů kovů zachycuje se na stěnách skleněných nádob. Jde o proces, jehož podstatou je buď (i) adsorpce nebo (ii) iontová výměna na povrchové vrstvě nabobtnalého skla. Oba procesy ilustruje společně schéma na obr. vlevo.

- Ztráty zapříčiněné sorpční či iontovou výměnou na skle jsou poměrně značné a mohou dosahovat až několik desítek procent z celkového obsahu stopové složky. Sorpční a iontově-výměnné schopnosti skla může výrazně snížit pravidelné vyuhování nádobí ve zředěné minerální kyselině; běžně se používá roztok 10% HNO₃. Jiným, ale nákladným řešením je náhrada skleněné výbavy za speciální nádobí z plastu (typu polypropylenu nebo PTFE).

(b) Efekt matrice ... Pokud některá ze složek matrice — ať ještě v původní podobě nebo již rozložená mineralizací — je schopna převést (zamaskovat) stanovovanou složku na zvlášť stabilní a nereaktivní formu, pak může selhat samotná měřící technika, ačkoliv analyzovaná látka je ve vzorku přítomna v nezměněném množství. Při sebemenším podezření, že taková okolnost nastává, je nutné bezpodmínečně ověřit zvolenou techniku s použitím srovnávacího měření, u něhož detekce problematické formy stanovované látky nečiní potíže.

(c) Tvorba koloidních roztoků ... Velmi zředěné roztoky mohou přecházet do podoby koloidní disperze, kdy se vytvářejí tzv. micely. Jde o agregáty, jež vznikají např. sorpční kationtů na povrch neutrální molekuly, které přitahují anionty z roztoku a dochází k vykompenzování celkového náboje (micely jsou navenek neutrální; viz obr.). Koloidní stav je příkladem zvláštní formy analytu — někdy i velmi jednoduchého iontu —, jehož detekování v elektroanalýze může činit potíže.



Obr.: Struktura micely. Příklad



Obr.: Pohled do laboratoře stopové analýzy. Ilustrační foto

■ Laboratoře pro stopovou analýzu ...

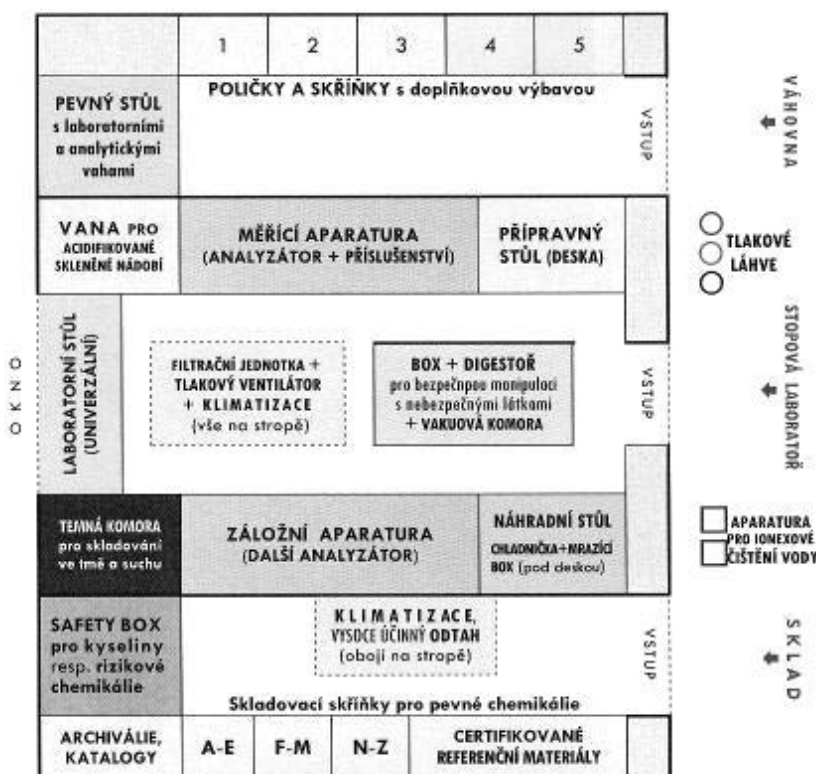
V zásadě se neliší od standardních chemických laboratoří, ale je tu některé speciální vybavení a jisté zásady, které je nutno uvést.

- Jedním z nejdůležitějších příslušenství ve stopové laboratoři je (stropní) přetlaková ventilace, jež zamezuje vstupu cizorodých látek do prostor, kde probíhá finální měření. Jde hlavně o prachové částice s nasorbovanými ionty, ale i různé výpary z okolního prostředí.

• Samozřejmostí stopové analýzy je **režim práce v maximální čistotě**. K tomu přispívají některé zvyklosti a doporučení: (i) **laboratorní operace** typu vážení, ředění, zahřívání, protřepávání roztoků, ale i (ii) **uskladnění** chemikálií a koncentrovanějších roztoků zajistit tak, aby **neprobíhaly v hlavní laboratoři**, kde probíhá vlastní instrumentální měření; (iii) **zdroje** nosných a inertních plynů, tlakového vzduchu či deionizované vody rovněž **umístit mimo** hlavní laboratoř; k měření používat pouze (iv) **skleněné nádoby vyloužené v kyselině**, suché zásobní sklo schraňovat ve skladu; (v) **roztoky standardů, reagentie**, ale i **vzorky, umístit v digestoři** a brát je až bezprostředně před analýzou. Další, zde již nejmenované zásady pak naznačuje schéma na obr. dole.

• Trendem posledních let jsou **hotevé standardní roztoky** (od komerčních dodavatelů), a to i přes jejich poměrně vysokou pořizovací cenu. Jejich používání je pohodlné, ale hlavně téměř odpadá riziko možné kontaminace či znečištění při laboratorní přípravě standardů z pevných chemikálií.

Obr.:
Možné uspořádání laboratorního komplexu pro stopovou elektroanalýzu s příslušnou výbavou a zařízením
Pohled shora (schéma)



• **Kontrola přesnosti a správnosti práce ve stopové laboratoři** ... U institucí, pracujících dle zásad *Správné laboratorní praxe* (angl. "Good Laboratory Practice") jde o samozřejmost a nejen proto, že to nařizují i příslušné vyhlášky. Např. pravidelnou kontrolu výsledků měření zajišťují tzv. (i) **okružní testy**, ale řada institucí provádí i vlastní (ii) **interní testování** na referenčních materiálech a metodách; běžnou zvyklostí je používat pro stanovení téhož analytu alespoň dva nezávislé postupy s principiálně odlišnými technikami.

■ **Shrnutí** ... Zatímco **anorganická stopová analýza** a spektrum stanovovaných látek, o jejichž stanovení na velmi nízkých koncentračních úrovních bývá zájem, zahrnuje maximálně **několik desítek položek** (především ionty různých kovů, některé anionty a organokovové sloučeniny), **organická stopová analýza** je z tohoto pohledu mnohem bohatší a potenciálně přicházejí v úvahu až **tisíce nejrozmanitějších sloučenin**. Ale i při tomto nepoměru představují spolu anorganická i organická stopová analýza jednu z nejdůležitějších oblastí instrumentální analýzy a prakticky totéž lze konstatovat i o elektroanalytických stanoveních.

■ **SPECIAČNÍ ANALÝZA** ... Víceméně samostatná oblast instrumentální analýzy, jež sleduje složení vzorku z pohledu zastoupení jednotlivých forem téže látky. Tyto formy se mohou vyskytovat společně, ale rozdílně se projevují při svých interakcích s okolním prostředím. Totéž platí i o jejich působení na živé organismy, včetně případné (rozdílné) toxicity.

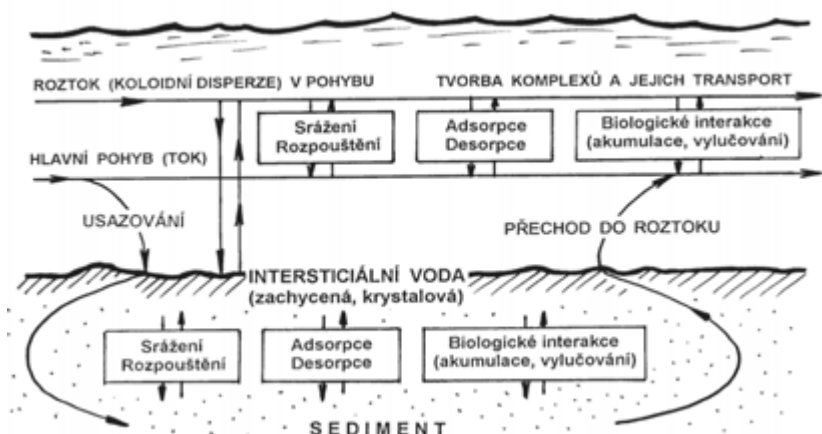
● Speciační analýza je typický interdisciplinární obor, neboť vedle samotné instrumentální analýzy se zde uplatňují i další, více či méně spřízněné vědecké disciplíny, jakými jsou geochemie, biochemie, toxikologie, nebo matematické modelování a statistická analýza. Právě posledně jmenované obory jsou charakteristické pro modernější přístupy, které umožní popisovat i velmi složité systémy multielementárního charakteru, které bývaly problémem pro dřívější interpretace, vycházející hlavně z teorie chemických rovnováh.

● **Pozn.:** V tomto textu je speciační analýza začleněna do environmentální anorganické (elektro)analýzy ze dvou důvodů. Jednak tato disciplína vznikla v druhé polovině min. st. přímo v souvislosti se sledováním některých konkrétních iontů kovů a jejich komplexů v životním prostředí, jednak toto zaměření převažuje dodnes, ačkoli se již objevují speciační studie i jinde, např. při rozbořech biologických tekutin a tkání.

■ Zatímco standardní analytické postupy a metody slouží hlavně k získání požadovaných informací o kvalitativním a kvantitativním zastoupení dané složky ve vzorku, smyslem studií v rámci speciační analýzy zůstává především interpretace chování všech zastoupených dílčích forem (dané složky). Bezesporu nejrozsáhlejší oblastí anorganické speciační analýzy je mapování distribuce stopových prvků a studium jejich vlivu na životní prostředí a biosféru, včetně dopadů na lidskou populaci.

● Dosud dominantní zaměření speciační analýzy na vzorky životního prostředí se promítá i do konkrétních aplikací se směřováním na látky variabilní až labilní, z nichž některé jsou vysoce toxické a mohou představovat nebezpečí pro živé organismy. Tato proměnlivost je příznačná hlavně pro anorganické ionty a komplexy které jsou tak hlavním předmětem zájmu současné speciační analýzy. Jinými slovy – rozlišování rozdílných forem u organických sloučenin je méně běžné, ale i zde lze nalézt příklady, spadající do této kategorie (např. některé pesticidy a sledování procesu jejich degradace v přírodních podmínkách).

● Spřízněnost environmentální a speciační analýzy lze doložit i na faktu, že nejčastěji analyzované vzorky bývají tzv. **akvatické systémy**, zahrnující různé přírodní vody (z lat. "aqua" ... voda). Důvody takové volby jsou dva: (1) analytický rozbor vod — jako přirozených roztoků — je relativně snadný z pohledu minimálních úprav příslušných vzorků k měření díky méně komplikované a často předvídatelné matici, ale především proto, že (2) složení různých druhů vod věrně reprezentuje nejrůznější přírodní pochody a změny, které v nich probíhají, a jichž se účastní jednotlivé elementy, včetně toxických forem. Přitom se jedná o celý komplex rozmanitých procesů, jak to názorně ilustruje i následující **obr.** a přehledné schéma:



Obr.:

Přírodní cyklus chemických, geochemických a biologických interakcí prvků, z nichž mnohé lze studovat s využitím speciační analýzy

(schéma)

■ Velmi významnou roli při speciaci v reálných vzorcích hraje **elektroanalýza**, kdy první aplikace tohoto druhu se objevily již v 60-tých letech min. st. a dodnes jsou elektrochemická měření jedny z mála mezi instrumentálními technikami, jež dokáží různé formy téže látky identifikovat a stanovit, a to bez speciálních úprav či propojování do kombinovaných sestav.

• Pro speciace látek **anorganického původu** se v tomto směru elektroanalytickým měřením plně vyrovná jen iontová chromatografie (IC) s vodivostní či fotometrickou detekcí a někdy rovněž izotachoforéza (ITP). Příležitostně a nově jsou také doporučovány speciální kombinace, jako HPLC-AAS popř. -AES nebo LC-NAA. U **organických látek** je situace jiná a osvědčená spojení separačních technik s instrumentální detekcí, jako HPLC-DAD, LC-MS a GC-MS, popř. CE-EC jsou mnohem výkonnější. Nicméně i v těchto případech platí, že speciace organických látek v environmentální analýze není příliš běžná.

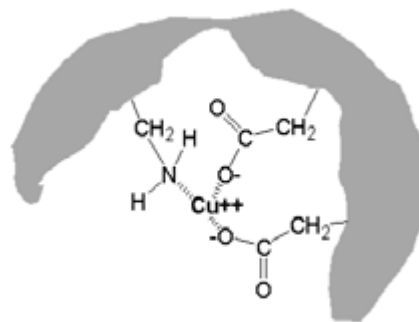
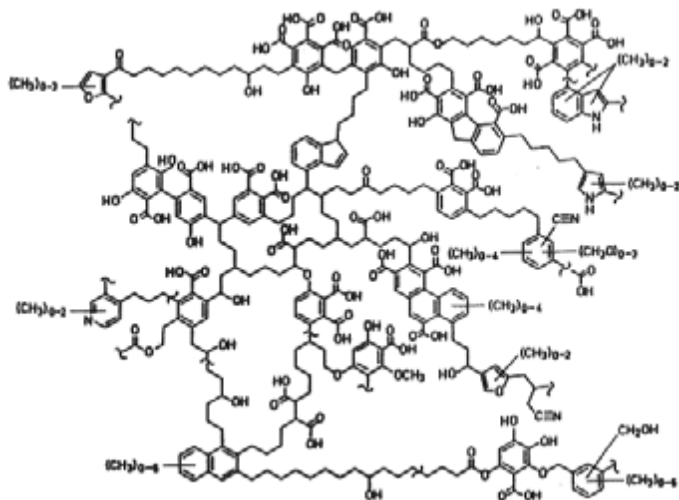
■ **Speciace anorganických látek** ... U anorganických iontů, komplexních částic a některých molekul rozhoduje řada faktorů o tom, jak budou jednotlivé formy působit navenek. Sleduje se hlavně toxická prvků, která závisí na typu částice či sloučeniny, v níž daný element vystupuje. Dominantními tématy jsou toxické formy některých kovů a polokovů, zejména Zn, Cd, Pb, Cu, Hg, Fe, Co, Ni, Cr, As a Se. Příslušná speciační analýza potom rozeznává následující podoby:

• Jednoduché ionty a částice ... Výskyt kovů v této podobě není v přírodě příliš běžný. Např. ionty, jako Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} a Zn^{2+} — včetně jejich hydratovaných forem typu $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ —, vždy představují pouze minoritní, někdy až stopový podíl v celkovém zastoupení jednotlivých forem daného kovu. Výskyt volných iontů je tak charakteristický hlavně pro nekovové ionty, např. NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , F^- a CN^- .

• Atomy různého mocenství (valence) ... V přírodě se nalézá množství iontů a sloučenin — ať již ryze přírodní povahy nebo rozšířených působením člověka —, které se liší mocenstvím stavebního prvku. Namátkou lze uvést: Fe^{II} a Fe^{III} , Mn^{II} , Mn^{IV} a Mn^{VII} , Co^{II} a Co^{III} , Cu^{I} a Cu^{II} nebo S^{II} , S^{IV} a S^{VI} . Z pohledu permanentního zájmu pak zaujímají zvláštní postavení systémy Cr^{III} a Cr^{VI} a As^{III} , As^{III} a As^{V} .

• Komplexní částice ... Studium komplexů s anorganickými a organickými ligandy je velmi častým případem prací, zabývajících se speciací kovových prvků. Např. z toxikologického hlediska se rozlišují (i) komplexní ionty a (ii) neutrální částice komplexní povahy, které mohou nebezpečnější než samotné stavební elementy, neboť vyšší toxicita komplexů je obecně dána jejich zvýšenou mobilitou či schopností akumulování v organismu.

• Komplexní částice se mohou dále rozdělovat do dvou podskupin. Jsou to (i) slabé komplexy, např. Cd^{II} -kyselina listová (kumulován v rostlinách) nebo Cu^{II} -kyselina huminová (v roli přírodního ligandu), kde je zajímavé, že výsledné agregáty jsou labilní i přes velmi složitou a objemnou molekulární strukturu (viz obr. dole) a (ii) silné komplexy, jako AlF_6^{3-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ a HgCl_3^- , které volný iont uvolní až po důkladné úpravě. Vázání iontů kovů do stabilních komplexů je charakteristické pro přírodní roztoky s obsahem iontů vytvářejících komplexy. Příklady takových prostředí jsou přírodní akvasystémy, a to jak sladká, tak i mořská voda, kde komplexotvorně působí vysoké koncentrace halogenidů, hlavně chloridů (2-3% hm.) Jejich konkrétní složení formou podrobných tabulek uvádí speciální **PŘÍLOHA** na konci kapitoly.



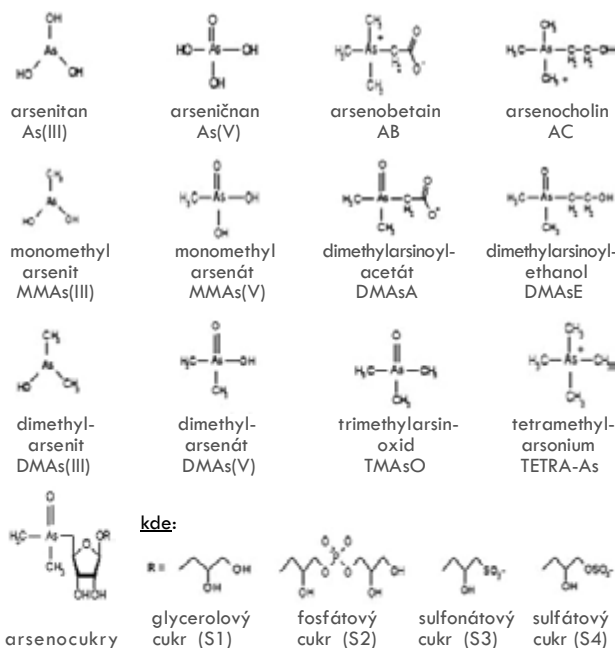
Obr.: Jeden z modelů struktury huminové kyseliny (vlevo) a detail koordinační vazby části molekuly s ionty Cu^{2+} (schéma nahoře)

• **Formy v koloidních roztocích a intersticiální (vmezeřené) částice** ... Tyto poněkud netradiční útvary se v přírodě vyskytují zcela běžně. Jedná se o ionty či agregáty absorbované na micelách (např. $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Fe}(\text{OH})_3$ -humínová kyselina), nebo o částice a molekuly, zachycené uvnitř krystalových struktur některých minerálů a jílových substrátů. Jejich analytická identifikace patří k nejobtížnějším.

• **Organické formy těžkých kovů a metaloidů** ... Zřejmě nejznámějšími zástupci této skupiny jsou organické sloučeniny rtuťi, olova, cínu a arsenu, jmenovitě: methylrtuť, CH_3Hg^+ , tetraethylolovo, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$, tributylcín, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}^+$ a různé deriváty As^{III} a As^{V} . Jedná se o struktury, v nichž se toxicita centrálních elementů dále zvyšuje, neboť vykazují výraznou schopnost (bio)akumulace v živých tkáních. Právě tato vlastnost, konkrétně lipofilní charakter těchto látek a jejich rozpustnost v lipidech a tucích, nezbytných pro všechny důležité životní pochody v živých organismech, je uváděna jako primární příčina jejich vysoce toxického účinku. Sekundárním faktorem je pak skutečnost, že tyto látky jsou velmi stabilní a často představují konečné produkty metabolismu v organismech, např. rtuť v mořských vodách často končí svoji pouť jako methylrtuť, CH_3Hg^+ , v měkkých tkáních ryb a dalších mořských živočichů.

• Skupinou, která je ve speciální analýze již nějakou dobu středem pozornosti, jsou organické sloučeniny arsenu, vznikající působením některých mikroorganismů, ale i ve tkáních rostlin a živočichů. Prvním důvodem je skutečnost, že existují v celé řadě chemických forem; viz přehled na **obr.** vpravo. Druhým faktorem je pak poznání, že u většiny těchto sloučenin byla prokázána toxicita, přičemž nejnebezpečnější formou zůstávají zřejmě anorganické sloučeniny trojmocného arsenu (v přírodě běžně přítomné ve skalním podloží jako minerály typu $\text{As}^{\text{III}}_a\text{Me}^{\text{II}}_b\text{O}_c$), u nichž byla v některých regionech Zadní Indie již prokázána příčinnost se vznikem a rozšířením zhoubných kožních nádorů.

Obr.: Přehled organosloučenin arsenu pro speciaci ▶



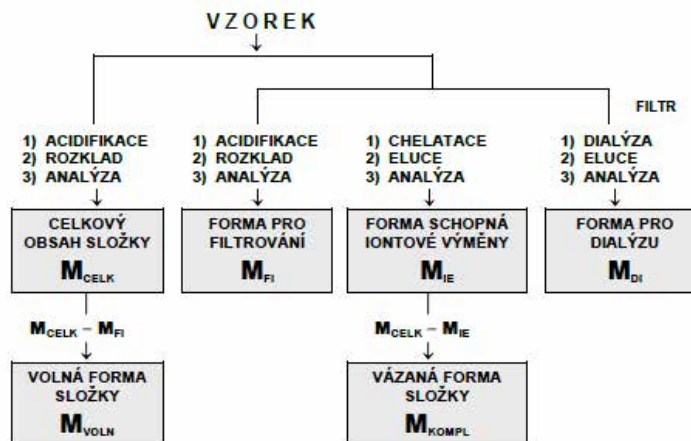
■ **Obecný postup ve speciální analýze** ... Při identifikaci jednotlivých forem stopových prvků se vychází z předpokladu, že celková koncentrace studovaného elementu představuje součet všech koncentrací jeho dílčích forem, např.:

$$c_{\text{CELK}}(\text{Me}) = [\text{Me}^{\text{n}+}] + [\text{Me}^{\text{m}+}] + [\text{MeX}_p^{\text{(n-p)-}}] + [\text{MeX}_q^0] \quad (\text{e-1})$$

• Je tedy nutné nalézt způsob, jak jednotlivé formy přímo či nepřímo stanovit. Navržený postup pak definuje i (i) odběr vzorku, (ii) způsob jeho úpravy a (iii) volba samotné metody a měřicí techniky. Přirozeně platí, že jednotlivé kroky celého postupu musí respektovat základní požadavek, a to udržet původní charakter vzorku – jinými slovy, zabezpečit, aby nenastaly žádné fyzikální a chemické změny původních forem jednotlivých částic. Zejména toto vyžaduje zvláštní přístup, který se může značně lišit od zvyklostí z tradiční stopové analýzy.

• Důležitá je již správná volba odebíraného materiálu a lokalizace odběru. Analytik se většinou neobejde bez spolupráce s odborníky z jiných oblastí a mnohdy jsou rozhodující předchozí zkušenosti a poznatky. Materiály určené ke speciální analýze se stabilizují podobně jako u standardní stopové analýzy, avšak se zvýšenou opatrností a za modifikovaných podmínek; např. vzorky vod se nesmí okyselovat, aby nedošlo k rozpadu labilnějších komplexů. Pro skladování vzorků jsou doporučovány kontejnery z PTFE, jelikož některé komplexní částice se mohou sorbovat i na vyluhovaná skla. K odstranění matrice slouží filtrace přes speciálně upravené filtry a molekulární síta; používá se i odštěďování v centrifugách. Sofistikovanějšími přístupy pro oddělení analyzovaných složek jsou potom filtrace na gelech, membránová dialýza, pěnová frakcionace nebo fotolýza UV-zářením. Stále oblíbené zůstávají extrakce rozpouštědlem, adsorpce s použitím jednoduchých aparátů, nebo iontová výměna na náplňových kolonách.

• Diagram na obr. dole znázorňuje možný postup speciální analýzy na zvoleném modelu pro speciální složky "M" na její dílčí formy "M_i". Uvedený algoritmus dobře vystihuje smysl všech uvedenými operací, způsob jejich uplatnění a vzájemnou provázanost jednotlivých kroků. S malými úpravami je tento postup využitelný rovněž v elektroanalýze.



Obr.: Schéma modelového postupu při speciální analýze vzorků (podle Harta a Daviese)

■ **Příklady elektroanalytických metod ve speciální analýze ...** Uplatnění elektrochemických měření dobře dokumentuje i následující **tabulka** s vybranými metodami. Příslušné údaje ukazují, že pro speciální analýzu — ve většině případů **diferenciace dvou forem** — se využívá hlavně elektrochemická stripping analýza, což je pochopitelné z pohledu její mimořádné analytické výkonnosti, ale i pro různorodé principy, na kterých lze analyzovat sledované látky. Příznačné jsou i kombinace s ryze chemickými postupy pro převedení původně elektroinaktivních forem na aktivní.

Tabulka: Přehled vybraných metod elektroanalýzy pro speciální anorganických látek

VZOREK PRO SPECIACI		POSTUP // HLAVNÍ PRINCIPY A MĚŘENÍ	
ČÁSTICE (ANALYT)	ANALYZOVANÝ MATERIÁL	SPECIFIKACE (jednotlivé kroky)	POUŽITÁ TECHNIKA (varianta, modifikace)
Cr^{III} + Cr^{VI}	- půdní výluhy - extrakty z uhlénoho prachu a dřeva - syntetická barviva	- stanovení Cr ^{VI} - stanovení Cr ^{VI} + Cr ^{III} po chemické oxidaci Cr ^{III} (pomocí H ₂ O ₂) - určení Cr ^{III} = ΣCr – Cr ^{VI}	- elektrochemická stripping analýza (DPCSV s CMCPE modif. "in situ" tenzidem R ₄ N ⁺)
As^{III} + As^V	- půdní výluhy - přírodní voda (řeka v průmyslové oblasti)	- stanovení As ^{III} - stanovení As ^V + As ^{III} po chemické redukcí As ^V (pevný α-cystein) - určení As ^V = ΣAs – As ^{III}	- elektrochemická stripping analýza (CCSA s AuF-CPE akt. v 0,001 M HClO ₄)
Se^{IV} + Se^{VI}	- mořská voda - biologické tkáně (maso z ryb a paryb)	- stanovení Se ^{IV} - stanovení Se ^{IV} + Se ^{VI} po chemické redukcí Se ^{VI} (směsí Zn + 2M HCl) - určení Se ^{VI} = ΣSe – Se ^{IV}	- elektrochemická stripping analýza (DPCSV či CCSA s Au-E)
Hg^{II} + CH₃Hg⁺	- biologické tkáně (maso z ryb)	- stanovení Hg ^{II} , popř. Hg ²⁺ - mineralizace vzorku - určení (CH ₃ Hg ⁺ = ΣHg – Hg ²⁺)	- elektrochemická stripping analýza (DPASV s Au-RDE)
I₂, I⁻ a IO₃⁻	- mořská voda (kuchyňské soli)	a) přímá speciace I ⁻ a IO ₃ ⁻ b) stanovení ΣI, po chemické redukcí IO ₃ ⁻ (s N ₂ H ₅ Cl)	- elektrochemická stripping analýza (DPCSV, CCSA s CMCPE)
NO₂⁻ + NO₃⁻	- přírodní vody - vodné výluhy půd	a) rozlišení při indikaci E _{rovn} b) elektrodová oxidace NO ₂ ⁻ + využití elektrokatalýzy	- potenciometrie s NO ₃ -ISE - přímá voltmetrie (DPV a katalýza s Mo ^V / Mo ^{VI})

Použité zkratky a poznámky: akt. ... aktivovaná; Au-E, Au-RDE a AuF-CPE ... zlatá elektroda v rotovaném uspořádání, uhlíková pasta se zlatým filmem; CCSA ... (potenciometrická) stripping analýza s konstantním proudem; CPE, ... uhlíková pastová elektroda, CMCPE ... chemicky modifikovaná CPE; E_{rovn} ... rovnovážný potenciál (v potenciometrii); DPV, DPASV a DPCSV ... diferenčně pulsní voltmetrie, v anodickém či katodickém stripping uspořádání; ISE ... iontově-selektivní elektroda.

■ **Vybrané metody elektroanalýzy vzorků z životního prostředí** ... Celou kapitolu o environmentální analýze zakončuje stručná prezentace tří vybraných metod, představující v jisté nadsázce to nejlepší, co elektrochemická měření mohou nabídnout. Ve všech případech jde o postupy, mnohokrát ověřené v praxi a na nejrůznějších reálných vzorcích. Jistě by šlo také uvažovat o některých dalších, ale právě následující trojice již patří mezi klasické metody nejen v elektroanalýze, ale i v moderní instrumentální analýze v celé její šíři.

■ **PŘÍKLAD 1 Stanovení těžkých kovů na rtuťových elektrodách s využitím anodické stripping voltametrie**

• První ukázkou je postup, využívaný po celou dobu, co elektrochemická měření s nahromaděním existují. Lze jej použít prakticky pro všechny těžké kovy, ale největší pozornost se věnuje čtveřici **Zn, Cd, Pb a Cu**, které lze za příznivých podmínek stanovit i společně. V nejstarší verzi s lineární voltametrií je technika s rozpouštěním nahromaděných kovů známa již od 60-tých let min. st., kdy ji pod názvem „Chemická stripping analýza“ poprvé popsali *Bruckenstein a Bixler*.

• **PRINCIPY:** Základem celého postupu je elektrolytická redukce příslušných iontů, Me^{2+} , jež jsou přítomny v analyzovaném vzorku a ve vhodně zvoleném prostředí a při dostatečně negativním potenciálu udržovány ve formě redukovatelné na elementární stav:

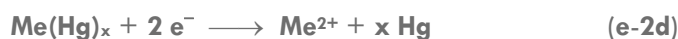


Kovy jsou tak deponovány resp. vylučovány na pracovní elektrodě, přičemž následuje anodická reoxidace ve zvoleném rozmezí potenciálů,

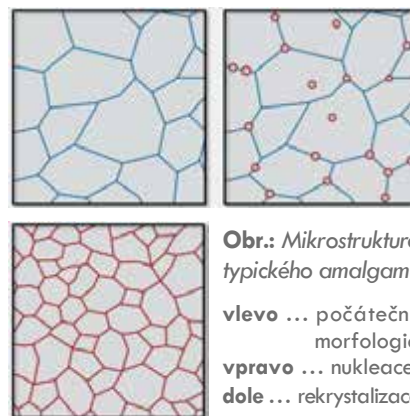


kdy při tzv. rozpouštění přecházejí oxidované kovy zpět do roztoku v podobě příslušných iontů a tento děj charakterizuje voltametrický pík s potenciálem, E_p , daným vylučovacím napětím daného kovu, a intenzita signálu, I_p , jež je přímo úměrná koncentraci. Celé měření tak probíhá v režimu anodické stripping voltametrie, tj. jako DPASV či SWASV.

• **SPECIFIKA:** Využívají se rtuťové elektrody, u nichž hnací silou akumulace na, je tvorba amalgámu, $Me(Hg)_x$ (viz obr. vpravo), jenž se chová podobně jako vyloučený kov a reoxidací během stripping kroku se rozpadá na daný ion a rtuť:



Protože právě těžké kovy vytvářejí amalgámy ochotně — v tomto směru vyniká hlavně Pb, dobře reagují Cd, Cu, Tl a In, o něco hůře pak Zn a Sn —, je akumulace na rtuťových elektrodách účinná a plně vyhovuje požadavkům environmentální stopové analýzy.

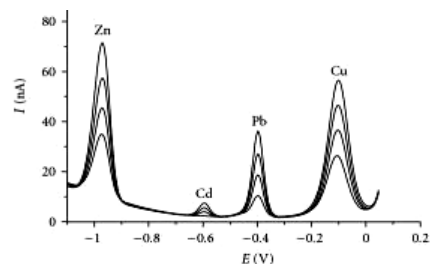


Obr.: Mikrostruktura typického amalgamu
vlevo ... počáteční morfologie
vpravo ... nukleace
dole ... rekrytalizace

• **Visící rtuťová kapková elektroda (HMDE) versus rtuťová filmová elektroda (MFE)** ... Obě tyto konfigurace byly ke stanovení těžkých kovů pomocí ASV takřka nepostradatelné a představují nejpoužívanější typy pracovních elektrod. Každá z nich má své výhody i nevýhody; pro HMDE hovoří lepší reprodukovatelnost měření a menší problémy s tvorbou intermetalických sloučenin, jež jsou typické pro Cu a Zn; u MFE je zase výhodná skutečnost, že se nepracuje s kovovou rtuťí, že rtuťové filmy jsou mechanicky stabilnější a mohou být použity i na elektrodě v rotovaném uspořádání, což výrazně zvyšuje citlivost měření. Právě jejich kombinace s DPASV u stanovení iontů Pb^{2+} dosahuje extrémně nízké meze detekce; někdy až $1 \times 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$.

● **POZNÁMKY K PROVEDENÍ EXPERIMENTŮ:** Z podmínek a empirických zkušeností, jež zásadně ovlivňují měření a tím i výkonnost jednotlivých metod, lze vybrat:

● **Vliv potenciálu akumulace, E_{acc} ...** Pro potenciostatickou depozici se volí hodnoty v rozmezí $-1,3$ až $-0,3$ V vs. ref.el., přičemž je možná i sekvence dílčích potenciálů, které se programově mění během elektrolýzy. **Konkrétní volba** hodnoty E_{acc} zásadně ovlivní i to, které ionty a v jaké míře se budou redukovat. Např. při volbě krajně negativního potenciálu se redukuje a stanoví všechny ionty (viz obr.), při potenciálu pod $-0,5$ V se neredukují Zn^{2+} a Cd^{2+} , jako ionty s negativnějšími vylučovacími potenciály, a při volbě hodnoty kolem $-0,5$ V vs. ref.el. se stanoví pouze iont Cu^{2+} .



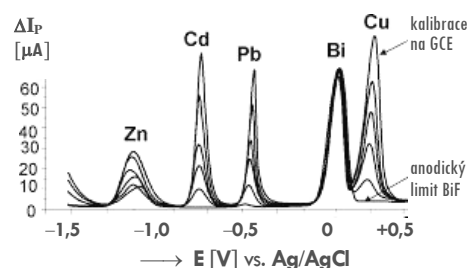
Obr.: DPASV s HMDE a analýza směsi iontů Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} a Cu^{2+} v říční vodě

● Průběh reduktivní depozice a následné reoxidace lze výrazně ovlivňovat i složením nosného elektrolytu ve vzorku. Např. vhodná **komplexotvorná činidla** (SCN^- , citran, ethylendiamin či EDTA) mění rozpouštěcí charakteristiky jednotlivých kovů a tím i vzájemné rozlišení příslušných píků. Pokud některé cizí ionty interferují, např. Fe^{3+} či Co^{2+} , lze využít **maskování** (s F^- , OH^- , SCN^-), nebo některé osvědčené **postupy k potlačení** vlivu tvorby intermetalických sloučenin s mědí Me_nCu_m , např. při stanovení zinku přidavek Ga^{3+} , nebo i vysrážení jako $CuSCN$.

● Jsou-li používány **elektrody typu MFE**, rtuťový film se vylučuje buď (i) „*ex situ*“, tj. předem ze speciálního pokovovacího roztoku (s obecně vyšším obsahem rtuťnaté soli) a tentýž film se používá pro sérii měření, nebo (ii) „*in situ*“, kdy se film vylučuje až během nahromadění / prekoncentrace. V těchto případech se ionty Hg^{II} se přidávají přímo ke vzorku v obsahu min. $10\times$ vyšším než je koncentrace stanovovaných těžkých kovů, a po každém měření se elektrolyticky rozpustí během reoxidačního kroku a při následujícím měření se pak vytvoří vždy znovu a čerstvý. Četné zkušenosti ukazují, že experimentálně náročnější měření s MFE připravenými „*ex situ*“ se vyplácejí při analýzách vzorků se složitějšími maticemi (např. roztoky po mikrovlnné mineralizaci), zatímco ke stanovením kovů v upravených přírodních vodách většinou postačí MFE, operující v režimu „*in situ*“.

● **VARIANTY METODY:** Dlouholeté praktické využívání metody pochopitelně vedlo k různým obměnám či inovacím tradiční výbavy nebo i způsobu detekce. Mezi ty význačnější úpravy patří:

● **Volba alternativní elektrody ...** V kontextu se současnými snahami o náhradu ekologicky nepřijatelných rtuťových elektrod se v elektroanalýze již etablovaly (i) **bismutové filmové elektrody** (BiFE), které mají řadu podobných rysů s MFE a ke stanovení těžkých kovů mají srovnatelnou výkonnost (mimo jiné i proto, že při reduktivní depozici využívají tvorby slitin typu, Me_nBi_m , tedy určité analogie výše diskutované amalgamace u Hg-elektrod; viz obr. vpravo). Příležitostně se objevovaly i další konfigurace pracovních elektrod, jako (ii) **uhlíkaté heterogenní kompozity** či různé (iii) **elektrody z nanomateriálů**, ať již jako takové, nebo s litograficky napařenými kovovými vrstvami a filmy.



Obr.: SWASV na BiF-GCE připravené „*in situ*“ pro modelovou směs $Zn+Cd+Pb+Cu$

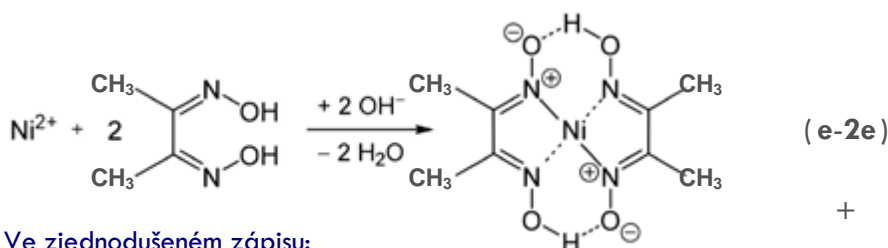
● **Jiné způsoby detekce ...** Přesto, že techniky DPASV a DPAdSV či SWASV nabízejí dostatečnou výkonnost, jde vždy o faradická měření, kdy např. ve vzorcích se zasolenou maticí bývá příliš vysoké proudové pozadí. Tyto potíže může vyřešit **průtoková analýza** v režimu **FIA** resp. **SIA**, kde rušivé odezvy mohly být účinně potlačeny výměnami elektrolytu během měření, což je u sestav s možností přepínání toků analyzovaných médií elegantně proveditelné. Diametrálně odlišné řešení nabízí **stripping potenciometrie**, jako (i) **PSA s chemickou oxidací**, popř. příbuzná technika, (ii) **stripping analýza s konstantním proudem** (CCSA), kdy u obou se měří změna rovnovážného potenciálu, kde nežádoucí signál pozadí z principu prakticky neexistuje.

● **VYUŽITÍ:** Elektroanalytické stanovení Zn , Cd , Pb a Cu s využitím elektrolytické prekoncentrace a voltametrické detekce již bylo aplikováno či aspoň odzkoušeno snad pro **všechny typů vzorků**, jaké lze v environmentální analýze nalézt, i když mezi jednotlivými postupy určité dominují především různé **přírodní vody a srážky**. Dá se dokonce odhadovat, že je to vůbec **nejčastěji používaná metoda** elektrochemické stripping analýzy.

■ PŘÍKLAD 2 Stanovení niklu a kobaltu s využitím adsorpce dimethylglyoximátů a jejich detekce v režimu katodické stripping voltametrie

U metody se využívá klasické srážecí reakce, kdy vzniklý produkt je nahromaděn a poté detekován v režimu adsorptivní (katodické) stripping analýzy. Takto adaptovaných reakcí pro elektroanalýzu je celá řada, ale pomyslnou prioritu si udržuje právě stanovení Ni a Co s tvorbou dimethylglyoximátů. Pro elektroanalýzu metodu vyvinuli a poprvé popsali Nürnberg a kol. v 70-tých letech min. st.

● **PRINCIPY:** Ionty Ni^{2+} a Co^{2+} komplexuje v zásaditém prostředí, běžně v amonném pufru (pH \approx 9) dimethylglyoxim (DMG, také Čugajevovo činidlo) za vzniku růžově červených sraženin, jejichž chemickou podstatou jsou stabilní cheláty. V případě Ni^{II} :



Ve zjednodušeném zápisu:



Obr.: Růžovočervený precipitát $\text{Ni}(\text{DH})_2$ po vysrážení a vysušení

● U tradičního uspořádání metody je DMG přidáván v podobě ethanického roztoku přímo do analyzovaného roztoku. Příslušná sraženina (viz obr. nahoře vpravo) se i v nepatrném množství adsorbuje za intenzivního míchání na povrch pracovní elektrody, což vystihuje schéma:



● Vlastní elektrochemická detekce pak probíhá v katodickém režimu, kdy Ni^{II} v adsorbovaném chelátu je jako centrální atom redukovan a komplexní struktura se rozpadne:



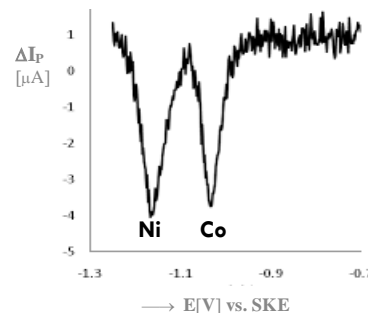
● **SPECIFIKA:** Po spontánním rozpadu chelátu (2g) následuje desorpce z povrchu pracovní elektrody, což je neelektrolytický (ryze fyzikální) proces, čemuž odpovídá i charakter a tvar signálu pro Ni resp. Co – příslušné píky jsou navzájem dobře rozlišitelné a nápadně ostré (viz obr. dole).

Pozn.: V případě kobaltu se předpokládá, že reakce je obdobná a odpovídá rovnicím (2e-g). Lze však souhlasit s některými prameny, že vznikající chelát má strukturu $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ a je tak sloučeninou Co^{II} , jenž má koordinační číslo 6 a v komplexech stabilnější než Co^{III} . Některé zdroje také udávají, že redukce se týká nejen atomů obou kovů, ale údajně nastává i uvnitř struktury DMG; výslednému přenosu více elektronů potom prý odpovídá i tvar obou píků. Tento argument a celý alternativní výklad redukce se však objevuje jen výjimečně a většina interpretací se přiklání k verzi o redukcí kovů, s rychlým rozpadem komplexů a jejich desorpcí z povrchu elektrody.

● **EXPERIMENTY:** Rovněž u této metody jsou zvolené podmínky určující pro stanovení obou kovů a jejich vzájemné rozlišení ve směsi (jako u obr. vpravo), zvláště u většiny reálných vzorků, kdy obsah Ni^{2+} značně převažuje nad Co^{2+} , a to i řádově.

● Potenciál akumulace, E_{acc} ... Obvykle se volí hodnoty v rozmezí $-0,3$ až $-0,6$ V vs. ref.el. a z výše zmíněného důvodu i odlišně pro stanovení Ni vedle Co a naopak, Co vedle Ni. Příslušné katodické píky se objevují při $E_{\text{p}}(\text{Ni})$ cca $-1,2$ a $E_{\text{p}}(\text{Co}) = -1,0$ V vs. SKE.

● Doba akumulace, t_{acc} ... V extrémních případech může trvat 10 až 15 min., ale pokaždé je třeba kontrola, zda nenastává saturace povrchu elektrody, způsobující chybné výsledky.

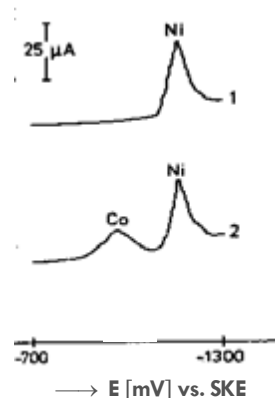


Obr.: DPAdSV s HMDE a stanovení Ni^{2+} a Co^{2+} v mořské vodě

• Rtuťové elektrody ... U původní verze metody byla používána visící kapka (HMDE), na níž jsou oba ionty stanovitelné až k úrovni 1×10^{-10} mol.l⁻¹. Takové meze detekce dosahují také rtuťové filmy v režimu **MFE**, které je však nutno vylučovat "ex situ", aby vrstva rtuťových kuliček byly pro adsorpci dostatečně silná a homogenní, ale i proto, že v zásaditých prostředích není příprava filmů "in situ" možná; ionty Hg²⁺ přidávané do roztoku se neredukují, ale se okamžitě vysrážejí jako HgO × n H₂O.

• **VARIANTY METODY:** Dlouholeté praktické využívání metody pochopitelně vedlo k různým obměnám či inovacím vřady nebo i detekce. K význačným úpravám patří:

• Alternativní elektrody ... Hledání možné náhrady za HMDE a MFE sahá až do 80-tých let min.st., kdy se během bouřlivého rozvoje chemicky modifikovaných elektrod objevil (i) prototyp uhlíkové pasty, obsahující DMG jako elektrodový materiál specificky modifikovaný pro detekci Ni²⁺, popř. i ve směsi s Co²⁺ (viz obr. vpravo, křivky 1 a 2) Osvědčila se (ii) nemodifikovaná CPE, kde adsorpce obou chelátů probíhala buď na původní pastě, nebo na Hg-filmu (viz také další kapitola). Objevily se i pokusy, kde byla testována elektroda z bismutu (BiBE, angl. "Bismuth Bulk Electrode"); výsledky však nebyly přesvědčivé; mnohem lépe se uplatnily (i) bismutové filmové elektrody (BiFE), buď v tradičním uspořádání, nebo jako miniaturní strojově tištěné senzory.



Obr.: Voltametrické odezvy Ni a Co na uhlíkové pastové elektrodě chemicky modifikované impregnační uhlíkového prášku dimethylglyoximem ►

• Náhrada DMG ... Jinou možností, jak dále zefektivnit výkonnost metody byla volba strukturně podobných, ale přesto odlišných chelatorových činidel. Zkoušen byl např. nioxim (1,2-cyklohexadion-dioxim) nicméně žádných výraznějších zlepšení dosaženo nebylo.

• Obměna složení nosného elektrolytu ... Příležitostně se objevily pokusy, kde směs NH₃ + NH₄Cl nahrazoval fosfátový pufr. Asi nejzajímavější adaptací tohoto druhu byla náhrada amonného pufru za triethanolamin [TEA, (C₂H₅O)₃N], jenž poskytl potřebné pH a zároveň fungoval jako maskovací činidlo na Fe³⁺.

• Jiná detekční technika ... V tomto ohledu jde prakticky o stejné přístupy, jako u předcházející metody ke stanovení těžkých kovů. Byla vyzkoušena jak (i) průtoková analýza, tak (ii) stripping analýza s konstantním proudem, přičemž v obou případech bylo dosaženo výsledků, vesměs srovnatelných s voltametrickou detekcí v režimu DPAdSV, popř. SWAdSV.

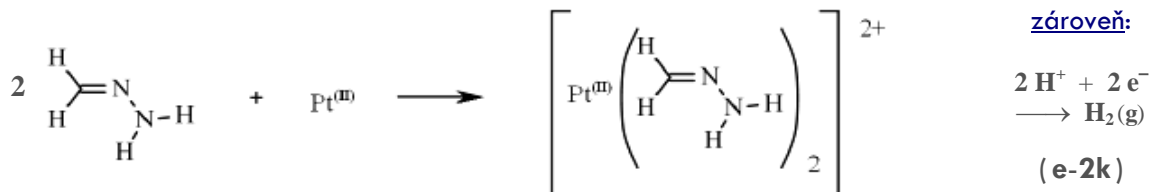
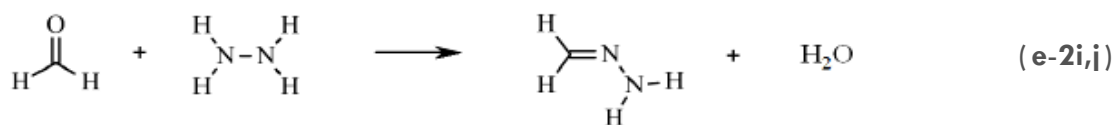
• **VYUŽITÍ:** Stanovení niklu a kobaltu prostřednictvím jejich chelátů s dimethylglyoximem patří mezi nejspolehlivější elektroanalytické metody kvantitativní analýzy, jež se osvědčily i jako referenční postupy ke kontrole přesnosti a správnosti instrumentálních měření v rutinní environmentální analýze. Metoda se hodí hlavně pro přírodní vody, ale analyzovat lze různé environmentální materiály, jako znečištěné půdy z průmyslových oblastí, polétavé popílky v těžařských lokalitách, nebo rostlinné a živočišné tkáně, jejichž znečištění lze monitorovat díky jejich bioakumulačním schopnostem.

■ PŘÍKLAD 3 Stanovení platiny s využitím tvorby komplexu s formazonem

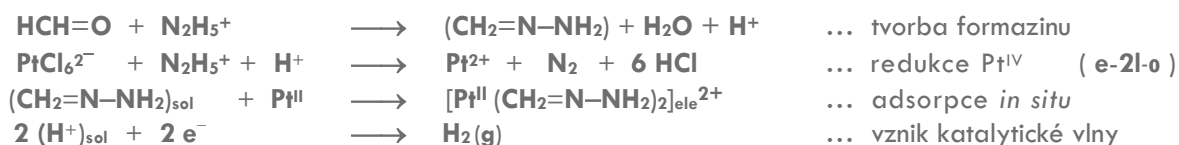
Poslední ukázkou klasické metody je postup, který využívá unikátní vícestupňové reakce a elektrokatalytický efekt, díky kterému je stanovení mimořádně citlivé, dosahující úrovně až 5×10^{-13} mol.l⁻¹. Principiální základy popsali v polovině 80-tých let minulého století *Frazier* a *Zhao*, po nich pak metodu dále rozpracoval pro přímou detekci Pt v mořských vodách oceánolog *Van der Berg*.

• **PRINCIPY:** Základem je reakce platiny s formaldehydem a ionty hydrazinia v silně kyselém prostředí přímo v analyzovaném roztoku (rce **2i-1**). Vzniká nestabilní **formazin**, který reaguje s Pt^{II} (je-li přítomna forma Pt^{IV}, redukuje se jedním z reagentů) a vytváří se komplex, jenž se silně sorbuje na povrch elektrody, v původní verzi **HMDE**. Při následující katodické redukci pak působí atom Pt^{II} katalyticky: vzniká vlna vodíku, jež odpovídá redukci $H^+ \rightarrow H_2$, a slouží k vlastní detekci.

- Celý mechanismus lze vyjádřit následujícími schématy:



- Zkráceně, s vyjádřením případné přeměny $\text{Pt}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Pt}^{\text{II}}$, lze potom psát,



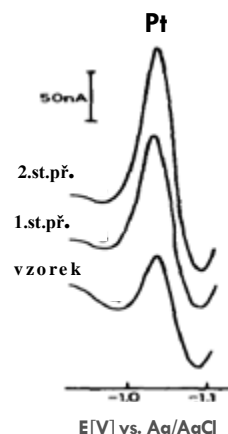
kde indexy "sol" a "ele" vyjadřují místo, kde příslušná reakce probíhá. Měření signál, katalytická vlna vodíku, se vytváří při potenciálu $-1,05 \text{ V vs. Ag/AgCl}$; viz obr. dole.

- **EXPERIMENTY:** Citlivé měření vyžaduje adekvátní voltametrickou modulaci, u popsaných metod převažuje režim DPV. Podobně jako u předchozích metod je účinnost detekce zajišťována i nahromaděním.

- Složení vzorku ... Typické roztoky obsahují $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,001\% \text{ HCHO} + 0,01\% \text{ N}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$ a pro modelovou kalibraci se používá platina ve formě H_2PtCl_6 . Před analýzou je nutno roztoky zbavit rozpuštěného kyslíku vybubláním inertním plynem.

- Doba akumulace, t_{acc} ... Obvykle se pohybuje v řádu minut, ale pro přímé stanovení mimořádně nízkých koncentrací Pt^{IV} v mořské vodě (viz opět obr.) může prekoncepce dosáhnout až 20 min., a to i za intenzivního míchání.

Obr.: DPAdSV odezvy při stanovení Pt na HMDE ve vzorku vody z Indického oceánu metodou standardního přidavku ▶

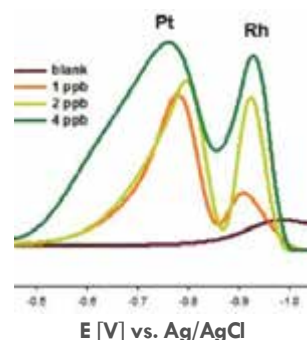


- **VARIANTY METODY:** Původní postup je natolik propracovaný, že výraznější změny jsou jen zřídka. Vesměs se jedná o náhradní činidla (za vysoce toxické HCHO a N_2H_5^+) a občas se objeví i jiná elektroda.

- Alternativní komplexy ... Dosud již využity byly Pt^{II} -thiosemikarbazon, Pt^{II} -formaloxim a Pt^{II} - resp. Rh^{III} -adukty s formaldehydem samotným, které umožňují rovněž simultánní stanovení; viz obr. vpravo.

- Další možné elektrody ... Možná je obměna HMDE za MFE (s filmem vytvořeným *ex situ*), zajímavostí pak olovená filmová elektroda, PbF-GCE.

Obr.: Voltametrické odezvy Pt a Rh a ukázka jejich současného stanovení ▶



- **VYUŽITÍ:** Standardní verze metody je určena hlavně pro přírodní vody, ale bylo ukázáno, že takto analyzovat lze i výluhy zlatonosných písků, jež platinu obsahují, nebo znečištěné půdy jako takové, což je obzvlášť důležité i z pohledu do budoucna. Vzhledem ke stále rostoucímu používání platiny a dalších platinových kovů v automobilovém průmyslu (v katalyzátorech) se odhaduje, že právě monitorování platinových kovů v životním prostředí se jednou stane vysoce aktuální, protože i při stopových koncentracích mohou tyto kovy působit v živých organismech jako silné mutageny.

ELEKTROANALÝZA V INTERDISCIPLINÁRNÍCH PROJEKTECH

■ **ÚVOD** ... Komplexní programy soudobého vědeckého bádání, které svým zaměřením, logistikou, potřebnou výbavou i finančním a materiálním zabezpečením přesahují možnosti jednotlivého oboru, jsou předmětem následujících odstavců. Jsou zde představeny tři různé, strategicky významné projekty, kde v ústřední roli byla či je environmentální stopová analýza a svoji užitečnost prokázala také moderní elektroanalýza.

■ **PŘÍKLAD ①** ... Program INTERMORGEO: Mezinárodní projekt monitorování potenciálních ložisek strategicky důležitých kovů (dle cit. [27] v Seznamu literatury)

■ Pokračující exploatace nerostných surovin a otázka postupného vyčerpání jejich stávajících zdrojů představují globální problém, jenž se stane realitou již v blízké budoucnosti. Jednou z možností pro alternativní zdroje jsou ložiska sedimentů a vyvřelých hornin na dně moří a oceánů. Tyto depozity obsahují obrovská množství potenciálně využitelných surovin, zejména strategicky důležitých kovů.

• Příkladem takových depozitů jsou tzv. železo-manganové konkrce (angl. "Iron-Manganese Nodules"; viz obr. vpravo). Jedná se o materiál vulkanického původu, jehož složení výrazně ovlivnily během miliónů let i různé hydrobiologické procesy. Nejvýznamnější ložiska byly zjištěny v Indickém oceánu (lokality *Diamantina*, oblast Západní Austrálie a Střední Indie) a v Tichém oceánu (lokality *Clarion-Clipperton* nebo *Weik-Neckerovo pole*). Vedle majoritních složek železo-manganových konkrací, kterými jsou, jak již sám název napovídá, **Fe a Mn** (spolu až 50% hm.), své zastoupení mají i další kovy, především **Cu, Ni a Co**. Pro představu lze uvést, že celková množství jmenovaných kovů na dně oceánů jsou odhadována na desítky miliard tun. Efektivní těžba Fe-Mn konkrací z kilometrových hloubek oceánů není současnými technologiemi uskutečnitelná, ale i tak se problému věnuje pozornost a již byly zahájeny přípravné práce. Mezi ně patří také průzkumy výše zmíněných vytipovaných lokalit.



Obr.: Vyvřelina typu Fe-Mn-Me ze dna Tichého oceánu



Obr.: Oblast působení mezinárodní vědecké expedice INTERMORGEO

• V 70-tých letech min. st. byla tehdejší ČSSR zapojena do projektu *INTERMORGEO*, jenž byl zaměřen právě na průzkum ložisek železo-manganových konkrací. Výzkumy financovalo Ministerstvo geologie SSSR, ale podílely se na něm také výzkumné týmy z jiných zemí (mj. z ČR, NSR a USA).

• V rámci projektu bylo vypraveno několik expedic přímo na místa průzkumu v Indickém a Tichém oceánu. Vědecké týmy na lodi disponovaly moderními palubními laboratořemi, mj. vybavenými pro účely analytických měření. Českoslovenští odborníci byli přizváni na expedici, která se uskutečnila v roce 1990 v lokalitě *Clarion-Clipperton* (viz obr. vlevo a situační mapka). Jejich úkolem bylo reálně ověřit, zda také elektroanalytické metody naleznou uplatnění v rámci plánovaných instrumentálních měření přímo v terénu.

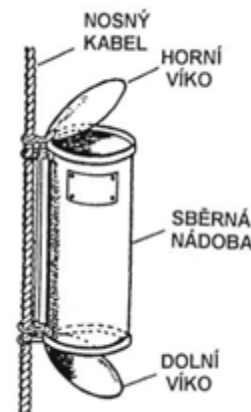
■ **Geochemický průzkum** s nezbytnými rozbory vzorků mořské vody vycházel z toho, že mohutnost ložisek železo-manganových konkrecí lze posuzovat přes aktuální rozložení koncentrace iontů sledovaných kovů v určitém prostoru a výšce (horizontu) nade dnem.

- K odběru vzorků vody z různých horizontů byly používány speciální sběrné nádoby, tzv. hlubinné batometry, jejichž konstrukce je patrná z **obr.** vpravo. Na nosném laně se navijákem spustilo do hloubky (až 1 500 m) naráz patnáct otevřených batometrů, zavěšených ve vymezených výškových intervalech. Speciální mechanismus pak uzavřel víka na všech nádobách současně a vzorky (o objemu asi deseti litrů) byly vytaženy zpět. Celé vzorkování probíhalo na různých místech ve stanovenou dobu.

- Vzorky vod byly stabilizovány acidifikací (na pH 2) a před analýzami uchovávány v chladičích boxech. Podobně jako v případě naměřených dat a výsledků, byla část vzorků analyzována v průběhu expedice na palubě lodi, část byla uskladněna pro pozdější rozbory po návratu na pevninu.



Obr.: Ukázka vzorkování vody v různých horizontech s hlubinnými batometry.

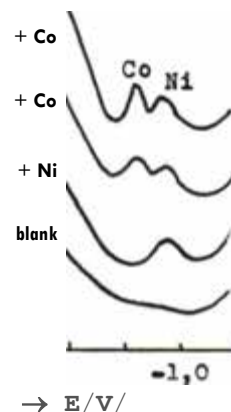


Obr.: Hlubinný bathometr. Nádoba pro vzorkování (detail vlastní konstrukce)

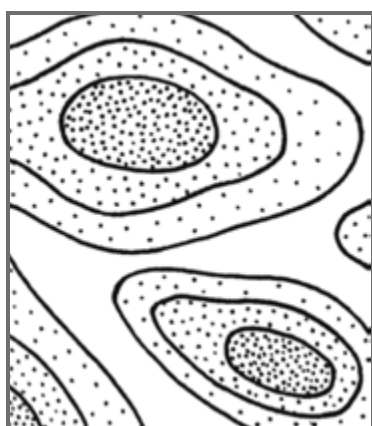
■ **ELEKTROANALÝZA** ... Dílčím záměrem expedice Intermorgeo byl projekt „Vliv geologicko-exploračních prací na mořskou ekologickou rovnováhu“. Naši zástupci měli také za úkol ověřit nově vyvíjený funkční vzorek analyzátoru (viz **obr.**) na metodě ke stanovení Ni a Co na bázi komplexů s dimethylglyoximem, popř. α -nitroso- β -naftolem, a to za podmínek malé palubní laboratoře. K detekci byly zvoleny uhlíkové elektrody se rtuťovým filmem, na nichž byly provedeny všechny záznamy (viz **obr.** zcela vpravo). Vlastní výzkumná činnost a měření pak probíhaly zhruba měsíc a půl. Naměřená data byla zčásti zpracována v terénu, zčásti až po návratu z expedice, kdy bylo provedeno i celkové vyhodnocení všech provedených analýz.



Obr.: Funkční vzorek elektrochemického analyzátoru PPA-1



Obr.: Ukázka záznamu z testování metody pro stanovení Ni^{II} a Co^{II}



Obr.: Schéma distribuce obsahu iontu kovu nade dnem s ložisky železo-manganových konkrecí

■ Ze získaných výsledků analýz byly na počítači sestaveny modelové diagramy, znázorňující pomocí vrstevnicového systému pravděpodobné rozložení koncentrace daného kovu v příslušné lokalitě a horizontu. Nákres takového diagramu je znázorněn na **obr.** vlevo, přičemž nejtmaší oblast odpovídá nejvyšší úrovni koncentrace, zjištěné příslušnými analýzami. Z průběhu distribuce jsou patrná i jednotlivá ohniska, která simulují ložiska usazené rudy.

■ **SOUHRN A VÝHLEDY** ... Dosavadní zkušenosti naznačují, že již jednou výzkumem zmapované koncentrační poměry v jednotlivých lokalitách potenciálních podmořských ložisek rud nemají dlouhou platnost a jejich změny je zapotřebí monitorovat i nadále. Také na tomto poznání lze doložit význam mezinárodních programů typu INTERMORGEO.

■ **PŘÍKLAD ② ... Program "ESB": Systematické uchovávání vzorků z monitorování znečištění životního prostředí** (podle citace [22] v Seznamu literatury)

■ Základní myšlenkou programu „**Uchovávání vzorků životního prostředí**“ (ESB, z angl. "Environmental Specimen Banking") při jeho uvádění do praxe bylo vytvořit jakýsi **depozitář** resp. **archív vzorků životního prostředí pro budoucí generace**, kde by se všechny skladované materiály uchovaly v podobě, která by i po letech vypovídala o přítomnosti znečišťujících látek. Zastoupení jednotlivých polutantů a jejich obsah totiž odráží stav důležitých přírodních cyklů v době vzorkování, a tak i nepřímo ukazuje na dopady, způsobené lidskou činností.

• Program ESB byl součástí širšího projektu "Specimen Banking", který vznikl souběžně v USA a Japonsku na přelomu 70- a 80-tých let min. st. Na evropském kontinentu došlo k jeho realizaci v SRN a nad celým projektem, oficiálně zahájeným v roce 1985, převzaly garanci dvě instituce: (i) Univerzita Münster, kde bylo vybudováno pracoviště "Human Specimen Bank" (archív vzorků lidských tkání a tekutin) a (ii) Výzkumné centrum Jülich (KFA, z něm. "Kernforschungsanlage"; viz dvojice obr. vpravo), jmenovitě **Ústav užité fyzikální chemie**, jenž nabídl své kapacity, laboratoře a know-how pro plnění ambiciózních úkolů projektu ESB. Ideově i zvoleným experimentálním přístupem jej zaštitili **Stöppler a Nürnberg**, oba celosvětově uznávaní odborníci tehdejší environmentální analýzy, přičemž v druhém jmenovaném měla svoje zastoupení i elektroanalýtika.

• Za nejdůležitější cíle a záměry si program ESB kladl **vytvoření a zajištění podmínek** pro dlouhodobé sledování **trendů znečišťování životního prostředí**. Toto se za cca dvě dekády fungování víceméně podařilo, jak logisticky, tak materiálně i personálně, ale dalšímu rozvoji bohužel nepřála doba, v níž byl celý program realizován. V časech ekonomického sjednocování Německa bylo financování kráceno, dílčí aktivity postupně utlumovány, a celý projekt koncem 90-tých let pozastaven a později de facto zrušen.

• Pro zajímavost i úplnost lze dodat, že na počátku 90-tých let se uvažovalo o jedné z poboček ESB také v České republice, konkrétně v Řeži (cca 20 km severně od Prahy), kde působí **Ústav anorganické chemie** v podobném komplexu a režimu, jaký nabízel německý KFA Jülich. Také tyto aktivity však vyšly naprázdno, neboť z finančních důvodů bylo od celého záměru nakonec upuštěno.



Obr.: KFA Jülich jako místo realizace projektu ESB. Shora: situční mapka; areál KFA, celkový pohled; budova Ústavu užité fyzikální chemie a buňka sběrného střediska ESB (v popředí).

■ Program ESB lze charakterizovat i jako **systematický sběr materiálu a údajů**, umožňujících v budoucnu provádět srovnávací analýzy, a s jejich pomocí **identifikovat a interpretovat zjištěné změny** v jednotlivých oblastech životního prostředí a na jejich základě iniciovat i **příslušná opatření**.

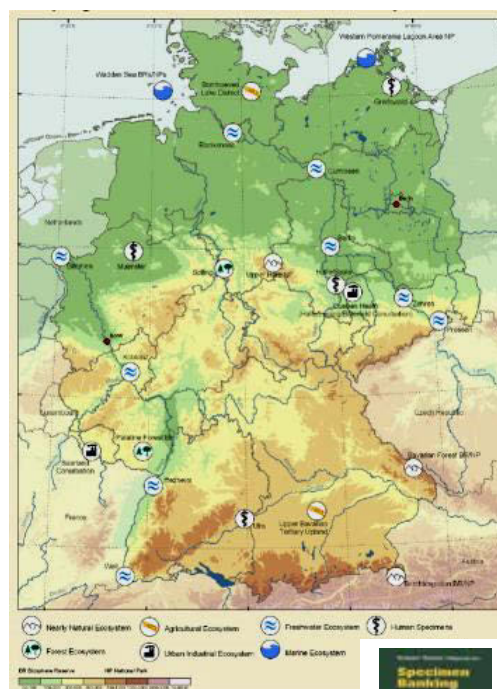
● **Hlavní cíle programu** "Environmental Specimen Banking" lze shrnout do následujících bodů:

- **stanovení vybraných analytů** (elementy, sloučeniny), **dokumentace vzorků** v době jejich uložení;
- **pozdější, periodicky prováděné analýzy** již uložených vzorků (srovnáním s novými technikami a případná **stanovení jiných složek**, jež nebyla — či nemohla být — prováděna v době archivace);
- **pozorování trendů** v životním prostředí s použitím autentických materiálů z minulosti (tzn. již archivovaných vzorků), či namátkové **zjišťování změn** během skladování a jejich dokumentace.

- **Přehled závazných postupů** při sběru, zpracování a ukládání vzorků lze popsat takto:
 - **sběr reprezentativních vzorků** na vybraných lokalitách (viz jednotlivé kategorie, uvedené níže);
 - **způsob odběru vzorků a jejich transport** (podle typu materiálu a vzdálenosti sběrného místa);
 - **charakterizace vzorků** z pohledu fyzikálních a (bio)toxikologických vlastností plus dokumentace;
 - **konzervace vzorků zmrazením** při teplotě $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ (v tekutém dusíku), jako konsensuální způsob stabilizace rozličných typů environmentálních materiálů a všech přítomných anorganických složek;
 - **homogenizace zmrazených vzorků** (rozemletím na prášek) a jejich rozdělení na část, která bude uložena do speciálních kontejnerů s tekutým dusíkem, a na část, která bude podrobena analýze a její výsledky vyhodnoceny, zdokumentovány a uloženy do archivu.

● **Výběr reprezentativních vzorků pro ESB a volba lokalit**, kde budou jednotlivé vzorky v pravidelných periodách odebrány, představovaly již na počátku téma k diskusi. Na základě kompromisu mezi ekology, kteří požadovali pravidelné analýzy téměř stovky materiálů z velkého množství vzorkovacích míst, a mezi chemiky, kteří argumentovali ekonomickou i praktickou nereálností těchto požadavků, bylo na území celého Německa, ale i v jeho bezprostřední blízkosti, zvoleno **7 biotopů, 25 lokalit a 25 typů vzorků** (viz také obr. vpravo a situační mapka).

● Jednalo se o následující kategorie a konkrétní vzorky:
(i) **mořský biosystém** [tkáň (medúza, mušle, ryba "slizoun", ptačí vejce (racek ch.)]; (ii) **přímořská oblast** s brakickou vodou [totéž]; (iii) **přírodní ekosystémy** jen minimálně dotčené lidskou činností, jako např. vysokohorská oblast, vysočina s lesními porosty, nížiny s luhy a háji [vzorky: jehličí (borovice, smrk), listí (buk a topol), tkáň (srnec, zajíc)]; (iv) **sladkovodní systémy**, oblasti s jezery, řekami a rybníky [voda, tkáň (škeble "slávka", ryba "cejn v."), usazeniny]; (v) **zemědělská oblast** s polním obděláváním [totéž jako (v) + půdy]; (vi) **oblast s lehkým průmyslem** [totéž] a (vii) **(znečištěná) průmyslová oblast** s těžebním, hutním a chemickým průmyslem [totéž jako (v) + polévací prach a popel, odpadní vody a kaly].

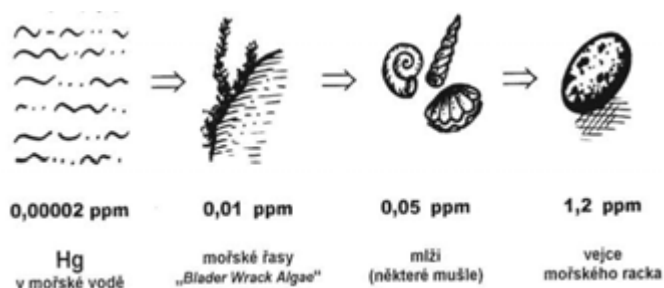


Obr.: Lokality a vzorkovací místa na území Německa v rámci "ESB" vpravo: Monografie o projektu

- **Strategie volby vzorků pro ESB** ... Při výběru analyzovaných materiálů rozhodovala především jejich **reprezentativnost** při **sledování obsahů znečišťujících látek** na rozličně postižených územích, přičemž ve většině případů byla při výběru rozhodující **schopnost bioakumulace** stopových prvků, coby ukazatele úrovně znečištění životního prostředí. Zde rozhodovalo poznání, že je snazší analyzovat vzorek s naakumulovaným stopovým elementem, než původní materiál, který může obsahovat hledanou látku v tak mizivém množství, že je jen velmi obtížně stanovitelná i pro nejvýkonnější instrumentální techniky.

● Jedním z příkladů je monitorování vysoce toxických sloučenin rtuti v mořské vodě, kdy se využívá empiricky navržený koloběh: rtuť v mořských vodách (obvykle jako HgCl_3^- a o původní koncentraci cca 2×10^{-5} ppm, což odpovídá 20 ng.l^{-1} Hg^{II}) je účinně akumulována určitým druhem tzv. hnědých řas. Ty obsahují až $10\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ Hg a představují přirozenou potravu pro řadu mořských živočichů; živí se jimi např. měkkýši (některé druhy mušlí), které pak obsahují ve své tkáni až $50\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ Hg. K dalšímu nahromadění rtuti dochází v důsledku toho, že tyto mušle jsou přirozenou potravou mořských racků. Jsou-li jejich vejce, která obsahují již kolem $1,2\text{ mg.l}^{-1}$ Hg, sesbírána a použita jako vzorky, je evidentní, že stanovení rtuti na takové koncentrační úrovni lze již provést moderními instrumentálními technikami, mimo jiné i elektroanalyticky.

• Příslušná metoda byla i ve výbavě ESB a pocházela z výzkumné práce tamějšího týmu Nürnbergu a postupu již rutinně užívaného v environmentální analýze. Využívalo se nahromadění na rotující zlaté elektrodě a následné detekce pomocí diferenčně pulsní voltametrie. V této sestavě metoda umožnila stanovit i $50 \text{ ng.l}^{-1} \text{ Hg}^{\text{II}}$, za podmínek velmi důkladného rozkladu vzorků moderními technikami mineralizace na mokré cestě, popř. také po převedení na jemný prášek zmrazením v tekutém dusíku.



Obr.: Schematické znázornění pochodu při bioakumulaci rtuti v mořském biotopu

● **Instrumentální zázemí v ESB** ... Úspěšné uskutečňování celého projektu ESB samozřejmě vyžadovalo používat již ověřené postupy při odběru a rozkladu vzorků, a v neposlední řadě i spolehlivé instrumentální techniky a příslušné analytické metody. Je nabíledni, že potřeba takové vybavenosti znamenala i velkou finanční náročnost celého programu, a to jak z pohledu pořizovacích a provozních nákladů, tak pro potřebné materiální, logistické a personální zabezpečení.

• Pro rozklady vzorků a jejich převedení do roztoku pro většinu instrumentálních měření program využíval moderní metody mineralizace na mokré cestě, které v době realizace projektu reprezentovalo vysokotlaké zpopelnění v uzavřeném systému a s konvenčním ohřevem (HPA, z angl. "High Pressure Ashing").

• K samotným analýzám sloužily osvědčené techniky pro stopovou analýzu, jako atomové absorpční spektrometrie (ET-AAS, GF-AAS a HG-AAS), atomová emisní spektrometrie (ICP-AES), ale i tehdy málo vídaná hmotnostní spektrometrie s izotopickým zředováním (ID-MS) či neutronová aktivační analýza (NAA). Pro některé speciální aplikace pak instrumentální park doplňovaly i rentgenové techniky (XPS, XRF a XRD), iontová chromatografie s vodivostní detekcí (IC-EC) a elektrochemická stripping analýza.

● **Elektroanalýza pro potřeby ESB** ... Většinou zavedené elektrochemické postupy v kombinaci s příslušnou úpravou vzorků sloužily jako referenční metody ke kontrole výsledků stanovení, provedených jinými instrumentálními technikami pro vybrané elementy. Jak ukazuje dvojice schémat na další straně, jednalo se o vysoce citlivé metody, jejichž podstatou byla elektrochemická stripping analýza, provozovaná na špičkových analyzátoch své doby (viz obr.), umožňující plně automatizovaná měření. Jako pracovní elektroda byla používána GCE s kovovými filmy, připravovaná *ex situ* a pravidelně přístrojem kalibrovaná.



Obr.: Jednoučelový analyzátor PSU™ pro stripping potenciometrii patří k základní výbavě ESA v ESB

■ Přehledy úprav vzorků a elektroanalytických metod, používaných v rámci programu, uvádějí schémata I+II na další straně. Jednotlivá stanovení lze stručně charakterizovat takto:

- **Zn, Cd, Pb, Cu** ... elektrolytická prekoncentrace a reoxidace ("stripping") na MF-GCE v režimu *ex situ*, (+ TI) mez detekce pro Pb až 1 ng.l^{-1} (v mořské vodě); $0,5 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ pro pevné materiály;
- **Hg** ... elektrolytická prekoncentrace a reoxidace na rotované AuE nebo AuFE (*ex situ*), mez detekce až 50 ng.l^{-1} pro přírodní vody; $0,5 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ pro mineralizované vzorky;
- **As + Se** ... elektrolytická prekoncentrace za přítomnosti Cu^{2+} a katodická redukce na Au-GCE, mez detekce až $1 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ pro přírodní vody, resp. $5 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ mineralizované vzorky;
- **Ni + Co** ... adsorptivní prekoncentrace přes komplexy s DMG a katodická redukce na MF-GCE; nejširší dynamický rozsah ze všech používaných metod: $1 \text{ až } 1000 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ Ni a Co.

■ První schéma na obr. dole slouží k orientaci, jak se v rámci ESB provádělo rozdělení vzorků a jejich rozklad pro potřeby elektroanalytických měření. Z jednotlivých operací je rovněž zřejmé, že šlo o zavedené postupy pro vzorky přírodních vod a roztoky materiálů, připravené mineralizací.

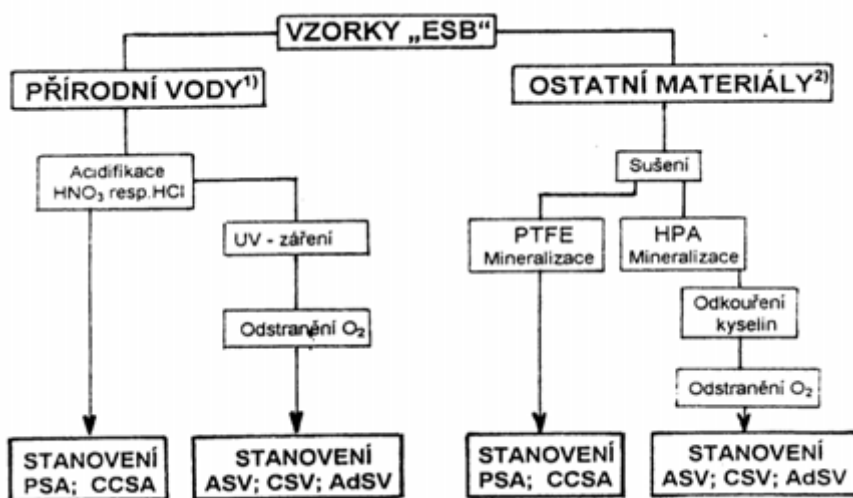


Schéma I :

Příprava vzorků pro potřeby elektrochemické stripping analýzy

Poznámky:

- 1) vzorky přírodních vod skladovány za chladu a acidifikovány (na pH 2),
- 2) všechny ostatní vzorky uchovávány v zmrazeném stavu (jako homogenní materiály, např. prášky)

Použité zkratky (v abecedním pořadí) ... ASV: anodická stripping voltametrie, AdSV: adsorptivní stripping voltametrie, CCSA: stripping analýza s konstantním proudem, CSV: katodická stripping voltametrie, HPA: vysokotlaké zpopelnění (mineralizace na mokré cestě), PSA: potenciometrická stripping analýza s chemickou oxidací, PTFE: klasická mineralizace na mokré cestě v nádobkách z polytetrafluorethylenu (Teflon®).

■ Následující obr. pak ukazuje, jak se jednotlivé elektroanalytické techniky uplatnily v ESB a pro které konkrétní ionty kovů a skupiny kovů. Schéma dokládá, že se vesměs jedná o běžně sledované těžké kovy, strategické kovy a toxické polokovy.

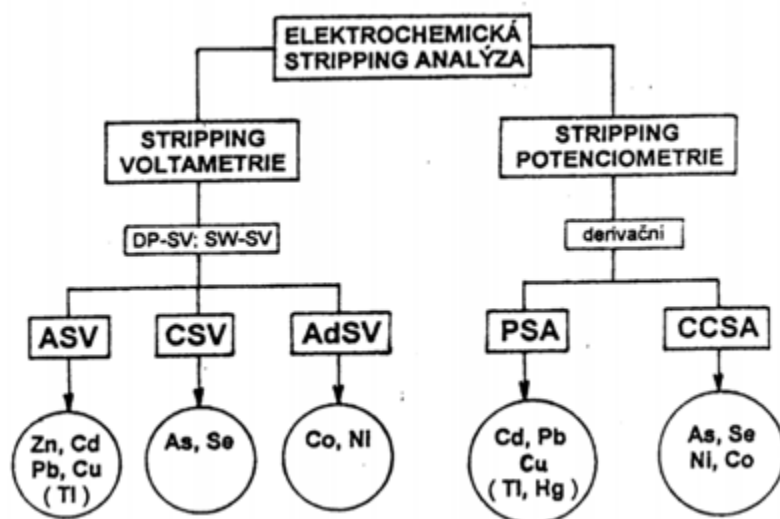


Schéma II :

Přehled využití technik a metod elektrochemické stripping analýzy v rámci projektu

Použité zkratky:

- DP-SV ... diferenční pulsní s. voltametrie,
 SW-SV ... square-wave stripping voltametrie,
 ostatní: viz legenda k předchozímu obr.

■ ZÁVĚR A VÝHLEDY ... Rovněž ze stručné prezentace programu "Environmental Specimen Banking", uskutečňovaného na pracovišti Výzkumného centra Jülich, lze konstatovat, že celý projekt představoval názorný a následováníhodný příklad kontroly a ochrany životního prostředí. Jeho praktická realizace však ukázala, že je třeba znovu pečlivě zvážit celkový rozsah systematicky sledovaných lokalit a typů odebíraných vzorků, aby byl i finančně únosný.

■ **PŘÍKLAD ③ ... Program "CHEMSENS": Elektroanalýza na povrchu planety Mars s roboticky řízenou multisenzorickou jednotkou** (podle citace [13] v Seznamu literatury)

■ Kapitulu se stručnou prezentací interdisciplinárních projektů zakončuje unikátní ukázka možností moderní elektroanalýzy pro extraterrestrální výzkum, v tomto případě zkoumání chemického složení povrchu sousední planety v naší Sluneční soustavě – na Marsu.

■ V současné době je výzkum *Rudé planety* nejpropracovanější díky již několika úspěšným misím, kde příslušné kosmické moduly byly schopny dopravit na její povrch speciální robotické systémy, jejichž součástí byly i miniaturizované analyzátoři s integrovanými senzorickými jednotkami a v tamějších podmínkách (viz **obr.** dole a údaje v legendě) pak provádět fyzikální a chemické rozbory.

Obr.: Planeta Mars a její typický povrch

Vybrané fyzikální a chemické charakteristiky:

vzdálenost od Země ... 56 až 400 miliónů km
(v důsledku výstředné oběžné dráhy)
velikost (v poměru k Zemi) ... 53 %
teplota povrchu (průměr) ... -60°C
teplota povrchu (min. / max.): $-130^{\circ}\text{C} / +17^{\circ}\text{C}$
atmosféra (chem. složení) ... $\text{CO}_2, \text{N}_2, \text{Ar}, \text{O}_2$
litosféra (chem. složení) ... Si, O, H, Fe, Ca



■ Přesto, že se premiéra elektroanalytických měření konala až při prozatím poslední misi, je možno pro zajímavost uvést krátký historický přehled všech dosud zrealizovaných projektů se stručnou specifikací instrumentální výbavy:



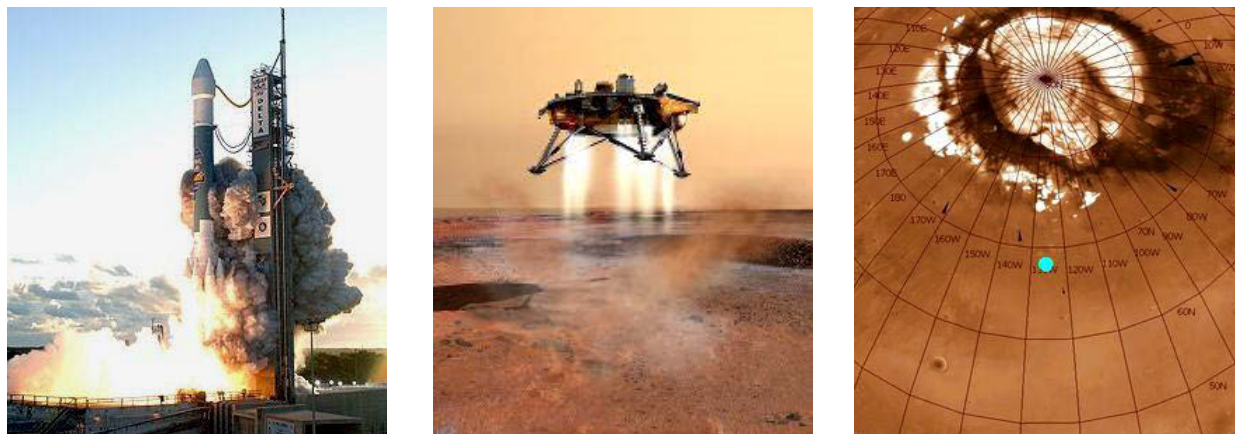
• **Viking 1 & 2 Landers (1976)** ... Prvními sondami, jež úspěšně přistály na Marsu a zahájily samostatnou vědecko-výzkumnou činnost na jeho povrchu, byla dvojice modulů VIKING 1 (**obr.** vlevo nahoře) a VIKING 2 v polovině 70-tých let. Odstartovaly ze Země v srpnu a říjnu roku 1975 — oba na raketě TITAN 3E — a na cestu k Marsu potřebovaly bez dvou měsíců celý rok. Instrumentální výbavu představovaly: (i) XRF spektrometr (ii) chromatograf v režimu GC-MS; (iii) senzorická jednotka pro identifikaci biologických markerů, nezbytných pro existenci života, (iii) meteorologická ministanice, (iv) seismometr; (v) měřič magnetismu; (vi) dvě snímávací kamery; (vii) anténová soustava k předávání signálů na Zem. Celá instrumentace vážila asi 90 kg a byla schopna fungovat nepřetržitě několik let.

• **Pathfinder / Sojourner Rover (1997)** ... Sonda s šestikolovým vozítkem SOJORNER (**obr.** uprostřed) přistála na Marsu asi 20 let po průkopnické misi sond Viking, s úkolem pokračovat ve výzkumu s využitím modernější instrumentální výbavy, zahrnující: (i) α -protonový rentgenový spektrometr, APXS, schopný identifikovat téměř všechny elementy až do obsahu 0,1 %; (ii) meteorologická ministanice s teploměry a tlakoměry; (iii) 3-kamerový systém; (iv) laserový systém pro kontrolu pohybu vozítka; (v) přístroje pro měření akcelerace a přilnavosti plus (vi) řada dalšího vybavení.

• **Opportunity / Spirit Rover - MER-A (2004)** ... "Mars Exploration Rover" - typ "A"; **obr.** dole) dopravený na Mars v roce 2004, byl aktivní šest let. Součástí vozítka, konstrukčně vycházejícího z předešlého modelu SR-97, byla tato výbava pro chemické rozbory: (i) α -protonový spektrometr, (ii) Mössbauerův spektrometr pro speciální analýzy železitých minerálů a hornin, (iii) mikroskopická sonda s vysokým rozlišením a (iv) brusná jednotka "AT" s řízeným vzorkovačem pro přípravu materiálu k analýze. Další instrumentální výbava byla obdobná předchozímu modelu.

◀ **Obr.:** Moduly Viking 1 (**nahoře**), Sojourner (**uprostřed**) a MER-A (**dole**)

• **Phoenix Mars Lander (PML) / The WCL System (2007)** ... Tato v pořadí čtvrtá a prozatím poslední mise (viz ilustrační snímky na **obr. dole**) byla specifická tím, že se v jejím programu pro práci robotické laboratoře poprvé uplatnila **elektroanalytická měření**. Šlo o v titulku uvedený **system WCL** (z angl. "Wet Chemistry Laboratory"), jehož podstatou byla **kompaktní jednotka** (**obr. úplně dole**) pro rozборы vzorků speciálně ovlhčených v malém množství elektrolytu. Příslušná sestava zahrnovala: (i) **soubor(y) ISE** v miniaturním provedení, (ii) **pH-sondy**, (iii) **soubor Au- μ -elektrod** pro měření v režimu CV a ASV, (iv) **chronoamperometrický senzor** ke sledování změn redoxních potenciálů a (v) **vodivostní cela** na bázi duální uhlíkové elektrody.

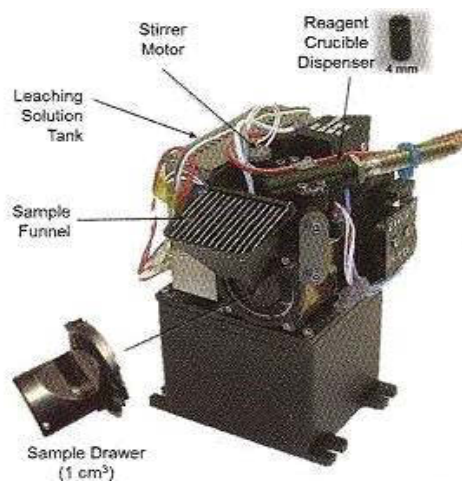


Obr.: Start rakety Delta II (McDonnell Douglas), která dopravila modul Phoenix Mars Lander na Mars (**vlevo**), výzkumná stanice při přistání (**uprostřed**), pohled na část planety v oblasti severní polární čepičky s označením místa, kde modul přistál (**vpravo** a symbol "●").

Pozn.: Další výbava vědeckými přístroji a zařízení u modulu Phoenix Mars zahrnovala: (a) **analýzátor tepelně uvolněných plynů** (TEGA, z angl. "Thermal & Evolved Gas Analyzer") v kombinaci s hmotnostním spektrometrem a vysokoteplotní pískou, sloužící pro spékání vzorků marťanského prachu před analýzou složení; (b) **optický mikroskop** (OM) a **mikroskop atomových sil** (AFM, "Atomic Force Microscope") ve spojení s manipulátorem a dávkovačem pro přísun vzorků; (c) **sonda pro měření teploty a elektrické vodivosti** (TECP, "Thermal and Electric Conductivity Probe") se souborem hrotů, jimiž se snímá (i) teplota atmosféry a povrchu během marťanského dne, (ii) relativní vlhkost, (iii) tepelná a elektrická vodivost, (iv) dielektrická permitivita, (v) tlak těsně nad povrchem a (vi) rychlost větru; (d) **meteorologická stanice** (METS, "Meteorological Station") pro systematický záznam počasí na planetě v průběhu tzv. soilu (marťanský den) v koordinaci s jednotkou TECP. Stanice obsahovala i (e) **detektor světla** se spektrálními charakteristikami (LIDAR, "Light Detection and Ranging") a zařízení pro vzorkování prachu z atmosféry, (f) **robotický manipulátor** (RA, "Robotic Arm") konstruovaný tak, aby dosáhl až do vzdálenosti cca 250 cm od korpusu stanice a zároveň byl schopen rýt do hloubky až 50 cm pro odebrání vzorků pod povrchem; (g) **stereo-kamera** pro snímání povrchu planety (SSI, "Surface Stereo Imager") s vysokým rozlišením a několika režimy záznamu, včetně nahrávání krátkých videosekvencí.

■ **Elektroanalytická robotická jednotka "Wet Chemistry Laboratory (WCL)":** ... Přístrojová výbava sondy obsahovala čtyři systémy WET, jejichž úkolem — podle oficiálních propagačních materiálů NASA — bylo „... *prostudovat a pochopit chemismus vodných roztoků hornin a minerálů na povrchu planety a tím identifikovat zdroje chemických procesů a jejich úlohu při podpoře projevu případného života na Marsu...*“

Obr.: Elektroanalytický systém "WET" a jeho hlavní součásti ► **Legenda** (s překladem anglických popisek, zleva odspodu): podavač vzorků, násypka pro vzorky, komora pro zvlhčování vzorků, motorek míchadla (pro elektrodovou celu), kelímek pro použitá činidla (odpadní nádobka).

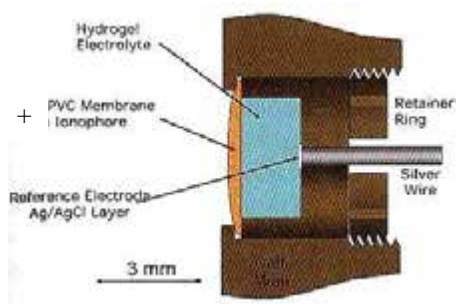


• **Stručná charakterizace elektroanalytické jednotky WCL a jejích součástí**

• **Titanový kontejner** (V = 25 ml, obr. vpravo) s deionizovanou vodou jako zásobník pro zvlhčování / rozpouštění vzorků a pro počáteční kalibraci používaných elektrod a čidel. Do dna zásobníku jsou pak zamontovány jednotlivé **soubory (mini)elektrod**. (Na snímku je struktura elektrod a příslušných tištěných spojů patrná v dolní části uprostřed.)



• **Soubor iontově-selektivních elektrod** (celkem 25 miniaturních čidel; viz obr. uprostřed), vesměs s **pevnými membránami** a nosnými elektrolyty, které tvořily **vodivé polymery** neboli **hydrogely**. ISE jsou konstruovány jako **knoflíkové uspořádání** (angl. "Button Shape"), jež je optimální pro miniaturizaci.

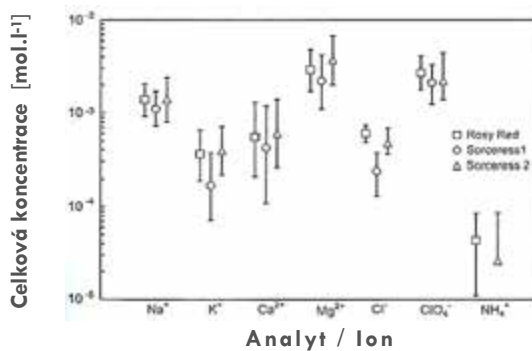
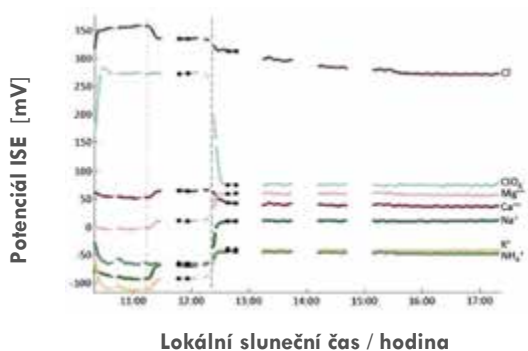


Obr.: Konstrukce hydrogelové iontově-selektivní elektrody (ISE)

Legenda / překlad anglických popisků (shora dolů): elektrolyt z tzv. hydrogelu, membrána z měkčeného PVC s přidaným ionoforem, vrstva Ag/AgCl jako srovnávací elektroda, fixační kroužek, Ag-drátek.

• Součástí setu byly ISE pro indikaci Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NH₄⁺, Cl⁻, Br⁻, I⁻ a NO₃⁻ / ClO₄⁻ plus mini-jednotka ke stanovení SO₄²⁻ (titrací s Ba²⁺), elektroda typu Ir / Ir₂O₃ a dvojice pH-čidel pro měření kyselosti v rozmezí pH 0-12 a s přesností ±0,5 pH. K některým měřením byla používána Li / Li⁺-ISE jako speciální srovnávací elektroda s elektrolytem na bázi polykarbonátu (a víceméně tatáž jako u konstrukcí moderních lithiových baterií).

- Zbývající elektrochemická výbava pak zahrnovala několik dalších samostatných jednotek, a to jmenovitě:
- **soubor 564 Au-mikroelektrod** (Ø = 12 µm) k měření v režimu ASV ke stanovení malých obsahů těžkých kovů;
- **Au-disková elektroda** (Ø = 250 µm) s potenciálovým rozsahem ±1,0 V vs. Ag/AgCl ke studiu elektrodového chování a reakční kinetiky v režimu cyklické voltametrie u vybraných sloučenin zčásti organického původu;
- **Ag- a Pt-elektrody** (obě Ø = 1 mm) k chronopotenciometrickému stanovení Cl⁻, Br⁻, I⁻ a pro chronoamperometrické sledování příznačných změn vybraných redoxních potenciálů (±1,0 V vs. ref.r., s přesností 20 mV).
- **duální uhlíková elektroda** jako speciální vodivostní cela (s vnitřním diskem a vnějším kroužkem, izolovaných od sebe vrstvou PVC) pro měření vodivosti zvlhčených vzorků, resp. čerstvě připravených výluhů / roztoků.



Obr.: Ukázky z elektroanalytických experimentů provedených na Marsu s jednotkou ECU / WCL vlevo ... záznamy "E - t" na ISE pro vzorek typu Sol-30 (Rosy Red); vpravo ... koncentrace kationtů a aniontů, zjištěné ve třech různých vzorcích 25 mL výluhu z 1 gramu marťanské půdy.

■ **ZÁVĚR:** Zařazení elektrochemické jednotky do systému WCL **splnilo očekávání** a byla získána **řada cenných údajů**, některé nedosažitelné dříve používanými spektrálními měřeními. Překvapivým zjištěním byla **přítomnost chloristanu**, jehož výskyt odhalila měření s NO₃-ISE, která je na tyto ionty obzvlášť citlivá. Ion ClO₄⁻ představuje účinný inhibitor biologických pochodů a tím i vysoce toxickou látku. Jeho prokázaná přítomnost je tak v rozporu s hypotézami o možném životě na Marsu.

■ **PŘÍLOHA Sp-I: Speciace říční vody. Přehled zastoupení iontů, komplexů a molekul ve sladké vodě ^{*)}**

MAJORITNÍ SLOŽKY			
PRVEK	FORMA (ČÁSTICE)	OBSAH ^{** , #)}	
		[mg.kg ⁻¹]	%
kovy:			
Na	Na ⁺	12,065	99,6
	NaHCO ₃ ⁰	0,025	0,2
	NaSO ₄ ⁻	0,025	0,2
Ca	Ca ²⁺	11,825	92,1
	CaHCO ₃ ⁺	0,505	4,0
	CaSO ₄ ⁰	0,385	3,0
Mg	CaCO ₃ ⁰	0,125	0,9
	Mg ²⁺	7,340	91,2
	MgSO ₄ ⁰	0,425	5,3
	MgHCO ₃ ⁺	0,270	3,4
K	MgCO ₃ ⁰	0,010	0,1
	K ⁺	1,450	99,8
Bi	KSO ₄ ⁻	0,003	0,2
	BiO ⁺	0,015	100
nekovy:			
C	HCO ₃ ⁻	72,135	99,6
	CO ₃ ²⁻	0,300	0,4
Si	H ₄ SiO ₄ ⁰	28,360	100
Cl	Cl ⁻	10,005	100
S	SO ₄ ²⁻	7,115	100
B	H ₃ BO ₃ ⁰	0,270	91,5
	B(OH) ₄ ⁻	0,025	8,5
F	F ⁻	0,095	100
Br	Br ⁻	0,001	100
O	OH ⁻	0,005	0,1
H	H ⁺	1 × 10 ⁻⁵	--
<p>^{*)} podle: <i>Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems</i>; G.E. Batley, ed., CRC Press, 1989. (použito údajů z výsledků modelování speciálními počítačovými programy)</p> <p>^{**)} pro t = 25 °C; uvedené hodnoty lze považovat i za hmotnostní obsah v mg.l⁻¹ resp. μg.l⁻¹ (hustota říční vody je cca 1 kg.l⁻¹).</p> <p>^{#)} Procentní zastoupení jednotlivých forem daného prvku</p>			

MINORITNÍ (STOPOVÉ) SLOŽKY			
PRVEK	FORMA (ČÁSTICE)	OBSAH ^{** , #)}	
		[μg.kg ⁻¹]	%
kovy:			
Fe	Fe ²⁺	8,880	88,3
	FeOH ⁺	1,165	11,5
	Fe(OH) ₄ ⁻	0,006	0,1
	Fe ³⁺	5 × 10 ⁻¹²	--
Mn	Mn ²⁺	3,460	96,5
	MnSO ₄ ⁰	0,090	2,5
	MnOH ⁺	0,035	1,0
Ni	Ni ²⁺	1,175	38,2
	NiCO ₃ ⁰	1,900	61,8
Zn	Zn ²⁺	0,410	44,8
	ZnCO ₃ ⁰	0,375	41,0
	Zn(HS) ₂ ⁰	0,130	14,2
Al	Al(OH) ₄ ⁻	0,380	99,9
	Al ³⁺	3 × 10 ⁻⁷	--
Cu	Cu ²⁺	0,060	95,2
	Cu(OH) ₂ ⁰	0,003	4,8
Cd	Cd ²⁺	0,055	98,2
	CdOH ⁺	0,001	1,8
Pb	PbCO ₃ ⁰	0,035	93,8
	PbOH ⁺	0,002	5,4
	Pb ²⁺	0,0003	0,8
Ag	AgHS ⁰	0,055	99,9
	Ag ⁺	2 × 10 ⁻⁸	--
Co	Co ²⁺	0,035	35,0
	CoCO ₃ ⁰	0,065	65,0
Cr	Cr ³⁺	2 × 10 ⁻¹²	--
nekovy a polokovy:			
N	NO ₃ ⁻	895	86,9
	NH ₄ ⁺	135	13,1
P	HPO ₄ ²⁻	150	85,7
	H ₂ PO ₄ ⁻	25	14,3
As	HAsO ₄ ²⁻	3,5	100
J	J ⁻	2,0	100
S	HS ⁻	1,5	88,2
	H ₂ S ⁰	0,2	11,8

Obr.:
Proměny řek
od pramene
až k ústí...
(ilustrační
foto)



Bystřina u pramene



Pstruhové pásmo



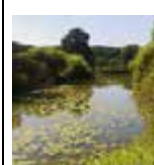
Lipanové pásmo



Parmové pásmo



Cejnové pásmo



Říční slepé rameno



Brakické pásmo
(blízko ústí do moře)

■ **PŘÍLOHA Sp-II: Speciace mořské vody. Přehled zastoupení iontů, komplexů a molekul ve slané vodě***

MAJORITNÍ SLOŽKY			
PRVEK	FORMA (ČÁSTICE)	OBSAH **, #)	
		[mg.kg ⁻¹]	%
kovy:			
Na	Na ⁺	10 900	93,5
	NaSO ₄ ⁻	750	6,4
	NaHCO ₃ ⁰	15	0,1
Mg	Mg ²⁺	1 090	61,3
	MgSO ₄ ⁺	660	37,5
	MgHCO ₃ ⁺	15	0,9
	MgCO ₃ ⁰	5	0,2
	MgF ⁺	3	0,1
K	K ⁺	410	95,3
	KSO ₄ ⁻	20	4,7
Ca	Ca ²⁺	380	48,0
	CaCl ⁺	270	34,1
	CaSO ₄ ⁰	135	17,1
	CaHCO ₃ ⁺	4	0,5
	CaCO ₃ ⁰	2	0,3
Sr	Sr ²⁺	7	100
nekovy:			
Cl	Cl ⁻	19 900	100
S	SO ₄ ²⁻	1350	100
C	HCO ₃ ⁻	75	97,4
	CO ₃ ²⁻	2	2,6
Br	Br ⁻	70	100
B	H ₃ BO ₃ ⁰	20	80,1
	B(OH) ₄ ⁻	5	19,9
Si	H ₄ SiO ₄ ⁰	7	100
F	F ⁻	0,80	100
O	OH ⁻	0,04	100
H	H ⁺	8 × 10 ⁻⁶	--
*) podle: <i>Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems</i> ; G.E. Batley, ed., CRC Press, 1989. **) pro t = 25 °C; hmotnostní obsah v mg.l ⁻¹ resp. µg.l ⁻¹ (hustota mořské vody je 1,03 kg.l ⁻¹). #) Procentní zastoupení jednotlivých forem daného prvku			

MINORITNÍ (STOPOVÉ) SLOŽKY			
PRVEK	FORMA (ČÁSTICE)	OBSAH **, #)	
		[µg.kg ⁻¹]	%
kovy:			
Li	Li ⁺	170	100
Rb	Rb ⁺	120	100
Ba	Ba ²⁺	20	100
Al	Al(OH) ₄ ⁻	3,90	74,3
	Al(OH) ₃ ⁰	1,35	25,6
	Al ³⁺	3 × 10 ⁻⁹	--
Zn	Zn ²⁺	2,05	56,2
	ZnCO ₃ ⁰	1,60	43,8
Ni	NiCl ₂ ⁰	1,05	38,2
	NiCO ₃ ⁰	0,95	34,6
	Ni ²⁺	0,75	27,2
Mn	MnCl ⁺	0,15	71,4
	Mn ²⁺	0,06	28,6
Cd	CdHS ⁺	0,115	45,5
	CdCl ₂ ⁰	0,075	29,6
	CdCl ⁺	0,060	23,7
	Cd ²⁺	0,003	1,2
Pb	PbCO ₃ ⁰	0,045	67,2
	PbI ₂ ⁰	0,015	22,4
	Pb ²⁺	0,007	10,4
Hg	HgCl ₃ ⁻	0,040	99,9
	Hg ²⁺	2 × 10 ⁻¹⁵	--
Cu	Cu(OH) ₂ ⁰	0,031	98,7
	Cu ²⁺	0,0004	1,3
Ag	AgCl ₄ ³⁻	0,003	99,9
	Ag ⁺	1 × 10 ⁻⁷	--
Cr	Cr ³⁺	5 × 10 ⁻¹⁸	--
nekovy a polokovy:			
N	NO ₃ ⁻	300	100
J	J ⁻	65	100
P	HPO ₄ ²⁻	10	96,0
	H ₂ PO ₄ ⁻	0,40	3,9
	PO ₄ ³⁻	0,01	0,1
As	HAsO ₄ ²⁻	2,05	100

Obr.:
Moře a oceány v nejrůznějších podobách
(ilustrační foto)
▼

Pobřeží s písčitou pláží

Příboj na břehu oceánu

U skalnatého pobřeží

U příkrých útesů

Shluk korálových atolů

Pohled na širý oceán

Slévání dvou oceánů

NĚKTERÉ TRENDY SOUČASNÉ ELEKTROANALÝZY

■ Podobně jako u jiných instrumentálních měření, tak i pokroky v elektroanalýze mohou vyústit v inovované, či zbrusu nové techniky, jakožto výsledky vývoje, který sleduje nejmodernější trendy. Jedno z těchto směřování již bylo komentováno v předchozím textu – byla to miniaturizace, vedoucí ke kapesním analyzátorům s titěrnými 3-elektrodovými celami, nebo dokonce ke kompaktním mini-jednotkám, natištěným na jednom jediném integrovaném obvodu.



Obr.: Moderní trendy v elektroanalýze reflektují rovněž příslušné monografie a učebnice

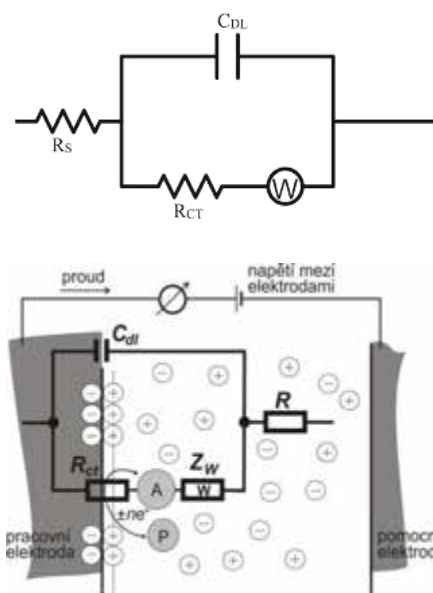
■ Mezi směřování, o nichž dosud nebyla řeč a jež jsou zřejmé z posledního období, patří rovněž stále větší obliba některých speciálních technik a dosud málo využívaných kombinací, jako jsou: (i) elektrochemická impedanční spektroskopie, (ii) elektrochemicky generovaná (chemi)luminescence, (iii) spektroelektrochemie nebo (iv) využívání moderní mikroskopie v elektroanalýze při studiu elektrodových materiálů a elektrodových procesů samotných. Všechna zde uvedená měření již našla své místo nejen v odborné literatuře (viz ilustrační obr. nahoře), ale i v běžných laboratořích, a z tohoto důvodu bude o nich stručně pojednáno.

ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE (EIS)

● Experimentální technika, známá i jen pod zkratkou **EIS** (z angl. "Electrochemical Impedance Spectroscopy"), pomáhá definovat a popsat elektrické vlastnosti daného elektrochemického systému — většinou nově zaváděných a testovaných elektrod —, což může být prospěšné pro praktickou (elektro)analýzu.

■ **PRINCIP:** Měření v režimu EIS je založeno na jevu, jenž se nazývá perturbace (vynucená odchylka) elektrochemického systému napěťovým signálem sinusového tvaru o malé amplitudě a využívá následné měření komplexní impedance, Z_i , v závislosti na dané frekvenci, f_i . Stanovení elektrických vlastností umožňuje ekvivalentní obvod, navržený jako aproximační model, u něhož lze jednotlivým prvkům přiřadit konkrétní fyzikální význam.

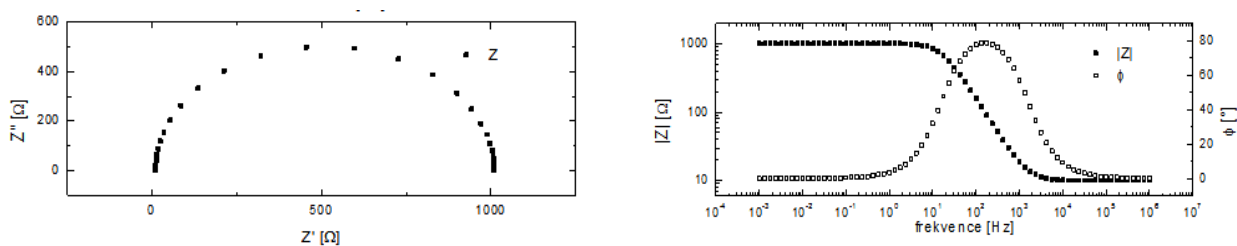
● Např. aktivita povrchu pracovní elektrody "W" a studovaná reakce na fázovém rozhraní se namodeluje jako tzv. Randlesův obvod (RC, z angl. "Randles Circuit"; viz obr. vpravo nahoře) který tvoří odpor nosného elektrolytu (roztoku, "R_S") v zapojení s odporem přenosu náboje, "R_{CT}", a kondenzátorem, jenž vyjadřuje kapacitu elektrické dvojvrstvy "C_{DL}". Přímé srovnání s reálnou situací na pracovní elektrodě v roztoku elektrolytu a s přiřazením příslušných elektrických veličin, pak nabízí obr. vpravo dole. Ve zkratce se dá říci, že uvedený Randlesův obvod je výchozím modelem pro další, většinou již složitější případy.



Obr.: Randlesův obvod v EIS (nahore) se zobrazením v elektrodové cele (dole)

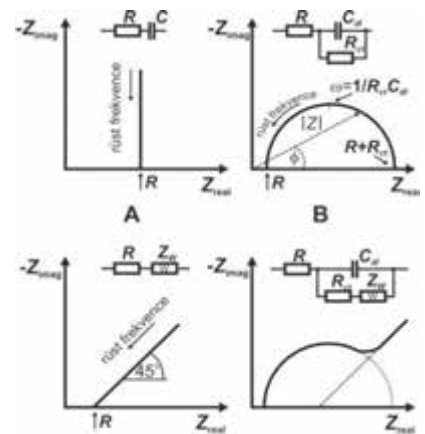
Pozn.: Příslušná měření probíhají v širokém rozsahu 10^{-6} až 10^6 Hz, což dovoluje postihnout charakter elektrodových dějů a tak např. rozhodnout, zda jsou řízeny pouze difúzí, nebo i kineticky (zpomaleným přenosem náboje). Tímto se zároveň definují vlastnosti elektrody, která taková měření zprostředkovává. Podmínkou správného měření je volba takové amplitudy, aby odezva systému zůstala lineární, aby nedocházelo k nevratným změnám na povrchu sledovaného materiálu, tzn. elektrody samotné. Volba amplitudy závisí na povaze studovaného systému, přičemž správný výběr představuje kompromis mezi snahou minimalizovat šum v impedanční odezvě (použitím vysoké amplitudy) a potlačit vznik nelineární odezvy (použitím malé amplitudy). Významnou výhodou elektrochemické impedanční spektroskopie je možnost provádět měření v režimu in situ.

- Výstupem z měření jsou impedanční spektra na dvojici obr. dole, které naznačují, že se využívají dvě různá grafická zobrazení. Prvním z nich jsou tzv. (i) Nyquistovy diagramy, vyjádřené v komplexní rovině jako půlkruhová křivka (graf vlevo); méně často jsou používány (ii) Bodeho diagramy jako semilogaritmické obrazy: sigmoida a gaussovská křivka (složený graf vpravo).

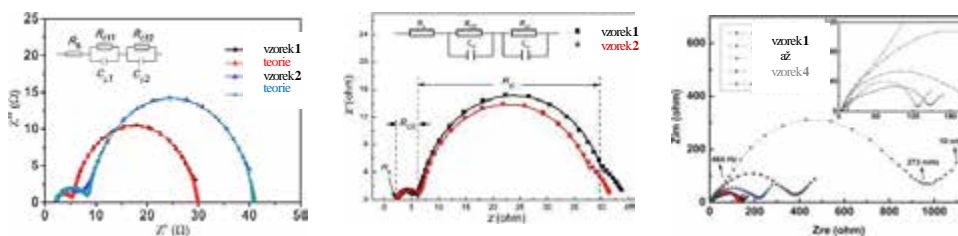


Obr.: Nyquistovy a Bodeho diagramy v elektrochemické impedanční spektroskopii (EIS)

- Obvykle se postupuje tak, že platnost navrženého ekvivalentního obvodu se ověří experimentem, kdy se získají příslušné grafy. Možný je i opačná cesta, kdy ze změřeného tvaru impedančního spektra a z celkového chování systému se navrhne odpovídající ekvivalentní obvod.
- Vzájemnou souvislost Nyquistových diagramů s konkrétní podobou navržených ekvivalentních obvodů ukazuje obr. vpravo, sestavený pro jednodušší případy. Složitější pak nabízí grafy na obr. dole, jež jsou tu zařazeny jen na ukázkou, bez interpretace jednotlivých případů, které jsou již nad rámec tohoto úvodního seznámení s technikou EIS.



Obr.: Ekvivalentní obvody a jejich grafické obrazy " Z_{img} vs. Z_{real} " ►

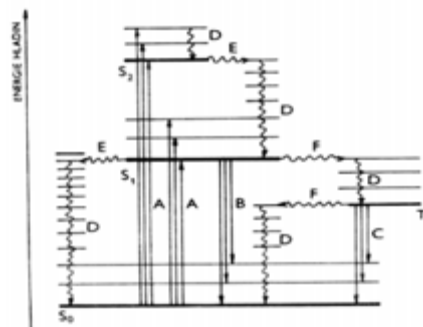


Obr.: Vybrané ukázky vyhodnocení elektrochemických systémů pomocí EIS (ilustrační příklady)

- **VYUŽITÍ:** Příklady konkrétního uplatnění měření technikou EIS jsou následující studované systémy (i) kov v korozivním prostředí či (ii) povrch elektrody ve styku s měřeným roztokem, přičemž u druhého případu lze EIS s výhodou využít při mapování povrchové morfologie heterogenních elektrod, včetně modifikátorů zabudovaných v jejich struktuře.

ELEKTROCHEMICKY GENEROVANÁ (CHEMI)LUMINESCENCE (ECL)

● Podstatou je spektrální jev, **luminescence**, v principu **sekundární emise světla**, kdy vnější vazebné elektrony u látky excitované primárním zářením nejprve přejdou na vyšší energetické hladiny a poté se vrací do základního stavu, přičemž **přebytečná energie** se přemění ve světelnou*; výsledkem je **vyzáření fotonů**; viz obr. vpravo. (Podle toho, jak jsou elektrony převedeny do excitovaného stavu, a jakým způsobem je jejich energie vyzářena, nastává buď **fluorescence** nebo **fosforescence**, přičemž jako zvláštní případy se vyčleňují, podle původu vzniku, **chemiluminescence** a **bioluminescence**.)



Obr.: Schéma energetických hladin v molekule a příslušných přechodů

Legenda: A-D ... energetické hladiny, E,F ... typy emise, S₁ a S₂ ... singletové stavy. Rovné šipky představují zářivé přechody spojené s absorpcí nebo emisí fotonu, vlnovky potom tzv. nezářivé přechody.

*) U většiny látek je takový návrat z vybuzeného stavu provázen nezářivým přechodem, kdy je rozdílová energie pohlcena systémem jako teplo.



Obr.: Světélkování luminolu po reakci s H₂O₂ a oxidace luciferinu v těle světlušky obecné

● **Fluorescence** je sekundární záření s velmi krátkou dobou dosvitu (10⁻⁸ až 10⁻⁶ s), zatímco **fosforescence** má dosvit výrazně delší (10⁻⁶ až 10 s). S oběma světelnými jevy se lze setkat v běžném životě. Fosforescenci reprezentuje **bílý fosfor**, P₄, jehož světélkování dalo jevu i název. Fluorescence je častější; známé jsou některé organické látky s touto schopností (např. fluorescein, estery akridinu), **reflexní prvky** na oblečení či značkovácí **popisovače / fixy**, jež obsahují samosvítlivá, tzv. tixotropní akrylátová barviva (např. LumiSafe-Hi-Glow®); z anorganických látek fluoreskuje iont uranuly, UO₂²⁺, nebo cheláty některých lanthanoidů, např. Eu^{III}Y²⁻ a Sm^{III}Y⁻.

● **Chemiluminescence** je projevem **chemické reakce v homogenním systému**, samotnou příčinou zřetelného záření je potom nestálý intermediát či produkt se specifickou chemickou strukturou, často radikál resp. struktura s atypickými vazbami. Typickým příkladem je **luminol** (5-aminoftalylhydrazid) a jeho reakce s H₂O₂, která vede ke vzniku nestálého organického peroxidu a doprovázena modrým světélkováním (viz obr. vlevo nahoře). Vznik **bioluminescence**, vyskytující se u živých organismů, je podobný a její projev obvykle výsledkem enzymem katalyzované **biochemické reakce**. Učebnicovým příkladem je **luciferin** (derivát dithiazinu) v těle světlušky a **enzym luciferáza**, jejichž interakce za přítomnosti O₂ dává zelenkavé světlo, zřetelné hlavně ve tmě, kdy je tento drobný hmyz neaktivnější (obr. dole). (Bio)světélkuje také hnilý dřev, v bažinách unikající plynny methan, nebo některé drobné plodnice hub.

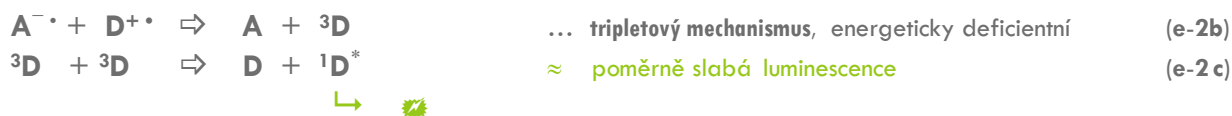
■ **PRINCIPY:** Speciální typ měření, kdy se **na elektrodách** současně generují **silný oxidant a silný reduktant**. Je-li jejich vzájemná rekombinace dostatečně exotermická, nastane výše popsaná excitace a při návratu pak následná **emise světla**: v tomto případě **elektrochemicky generovaná (chemi)luminescence (ECL)**. Příslušné reakce probíhají v **heterogenním systému**, kde příslušné fáze tvoří měřený roztok a materiál elektrod, což je zásadní rozdíl od jinak příbuzné chemiluminescence, jež se vytváří v **homogenním prostředí** – chemickou reakcí v roztoku.

■ Experiment v ECL lze přiblížit schematickými rovnicemi, kdy na elektrodách vznikají energeticky **aktivované intermediáty**, u nichž je reakce s přenosem elektronů **velmi rychlá**, exoenergetická (–ΔG ≈ 1,5 až 3,5 eV),



vytvoří se excitovaný stav, následovaný návratem do základního stavu a vyzářením přebytečné energie.

- Rekombinace obou meziproduktů, tzv. iontová anihilace, jejímž výsledkem je luminescence, probíhá dvěma možnými způsoby:



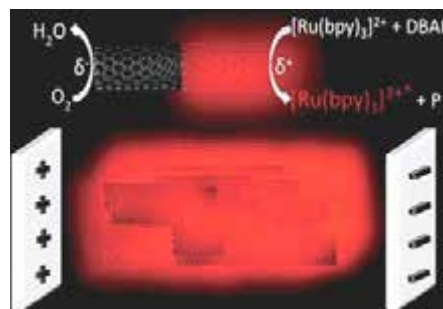
- Aby elektrolyticky generovaný systém a vzájemná reakce analytu a katolytu vedla k vyzáření přebytečné energie, musí celková a elektrochemická energie splňovat relaci:

$$E_T [\text{eV}] = z_i \cdot F \{ E_{1/2}(\text{Ox}) - E_{1/2}(\text{Red}) \} - 0,1 \quad \dots \text{základní termodynamická podmínka} \quad (\text{e-2d})$$

kde: " $E_{1/2}$ " značí příslušné půlvlnové potenciály u elektrodových reakcí obou forem **Ox** a **Red**.

- **REDOX SYSTÉMY V "ECL":** Mezi skupiny sloučenin, jejichž radikály a obecně ECL-aktivní formy lze využít patří: (i) **polycyklické aromáty** (často v kombinaci s pětičlennými kruhy), (ii) **aryl-substituované heterocykly** (např. oxazoly, pyrazoliny, pyrroly a karbazoly), (iii) **anorganické komplexy** $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_3]^{2+}$ a $\text{Pt}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4^{4-}$ a (iv) **polyanionické klastry** typu $[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]^{3-}$. Měření se často provádí v nevodném prostředí (ACN, DMFA, DMSO a THF) a jako generační elektrody se používají standardní typy (GCE, Pt, Au nebo Hg), obvykle v páru.

Pozn.: Projev ECL lze rovněž sledovat v uspořádání tzv. bipolární elektrochemie, kdy sledovaný objekt — v tomto případě suspenze uhlíkových nanotrubiček (CNT) — je polarizován elektrickým polem, generovaným mezi dvěma sběrnými elektrodami, jež jsou mimo dotyk s objektem (viz obr. vpravo). Příslušné redoxní reakce jsou "udržovány" na opačných stranách: (1) redukce kyslíku v katodickém poli (vlevo) a (2) oxidace reagentů pro ECL (zde dibutylaminoethanol a $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_3^{2+}$) na anodické straně (vpravo), kde také probíhá emise světla. Tímto pokusem bylo prokázáno, že v této „bezdrátové“ konfiguraci (angl. "Wireless") každá individuální CNT indukuje vlastní světlo a výsledkem je homogenní a intenzivní světlo v roztoku kolem celého studovaného objektu, tzv. "**Bulk ECL**".



Obr.: Princip vzniku ECL generované na suspenzi z CNT bipolární elektrochemií

- **VYUŽITÍ "ECL":** (i) **Molekulární elektrochemie** ... Principů ECL lze využít pro výzkum reakčních mechanismů nově připravených organických sloučenin, kdy studované molekuly vystupují v roli společně reagujících látek (jako "co-reaktanty"). Na základě pozorované (chemi)luminescence lze např. prokázat nestabilní radikálové meziprodukty a je možné i případně určení jinak nedostupných elektrochemických dat, jako jsou oxidačně-redukční potenciály, $E^0(\text{Ox/Red})$, takových látek.

(ii) **ECL a detekce v elektroanalýze** ... Jednou z možností je ECL se spolu-reaktantem (z angl. "ECL with Co-reactant" nebo také: "dc-ECL"), která je využitelná i ke konkrétním stanovením. Např. v elektroanalýze s uhlíkovými pastovými elektrodami (CPE) byly navrženy metody, kde analytem detekovaným prostřednictvím ECL byl (i) molybdenan, MoO_4^{2-} (za přítomnosti *Luminolu* a elektrolyticky generovaného H_2O_2), (ii) peroxidisíran, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (v podobě katalyzátoru reakce Ru^{2+} s fenathrolinem) (iii) kyselina šťavelová (reakcí s elektrolyticky aktivovaným super-komplexem $\{[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_3]_2[\text{Si}(\text{WO}_4)_4]\}$), nebo také — v tomto případě jako nepřímé stanovení — elektrochemicky netečný (iv) o-fosforečnan, HPO_4^{2-} , a to konverzí na $[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]^{3-}$ a reakcí s *Rhodaminem B*.

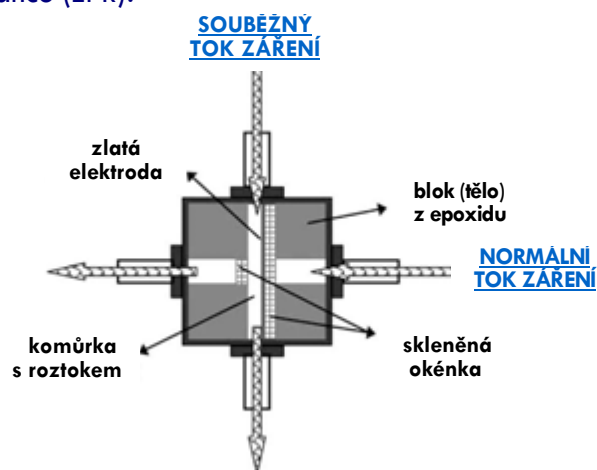
SPEKTROELEKTROCHEMIE (SPE)

● Měření, která kombinují příslušné elektrochemické experimenty se spektrálními měřeními, a to za účelem získání nových informací o zkoumané látce a probíhajících elektrodoových dějích.

■ **PRINCIP A KLASIFIKACE:** ... Elektrochemická měření se spojují s celou řadou spektrálních technik, např.: (i) UV-VIS spektroskopie v transmittančním či reflektančním uspořádání, zřejmě nejběžnější varianta SPE vůbec; (ii) luminiscenční spektroskopie, tzn. měření fluorescence a fosforescence; (iii) vibrační spektroskopie, kde se sledují infračervená spektra (IČ) a Ramanova spektra (RS), resp. (iv) nespektrální (optická) měření, jako např. hmotnostní spektrometrie (MS), nukleární magnetická resonance (NMR) a elektronová paramagnetická resonance (EPR).

● **SPE v režimu UV / Vis spektrometrie ...**

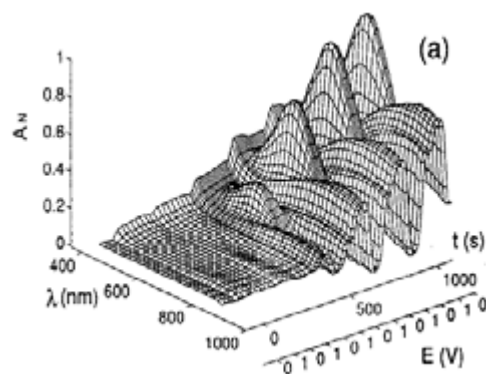
Příslušné experimenty obvykle probíhají za kontrolovaného potenciálu. Velmi důležitá je konstrukce spektroelektrochemické cely; ta závisí na použitém módu spektrálního měření, ale i na konfiguraci a dané geometrii pracovní elektrody. Standardem v SPE bývají opticky transparentní elektrody, které musí splňovat: (i) materiál, z něhož je elektroda zhotovena musí propouštět více než 50% světelného záření v celé oblasti používaných vlnových délek; (ii) elektroaktivita studované látky, většinou její polarizovatelnost v rozmezí potenciálů E_{init} až E_{fin} , a v neposlední řadě také (iii) dobrá stabilita měřeného systému v použitém roztoku (elektrolytu).



Obr.: Schéma měřicí cely pro 2D-spektroelektrochemii. Pohled shora, kdy lze vidět jen pracovní elektrodu typu AuE, avšak celá operuje v 3-elektrodovém zapojení s referenční a pomocnou elektrodou.

● U techniky SPE je nutno brát v úvahu světelné jevy na povrchu elektrody, neboť při dopadu světla na rozhraní může docházet k různým procesům. Nejdůležitější jsou (i) absorpce, (ii) rozptyl a (iii) odraz. Při spektroskopických měřeních je totiž intenzita dopadajícího paprsku I_0 porovnávána s paprskem, který buď projde (tzv. *transmise*: $T = I/I_0$), je odražen (*reflexe*: $R = I_r/I_0$) nebo rozptýlen ("scattering": $S = I_s/I_0$). Tomu pak odpovídají optické parametry SPE cely, jmenovitě: propustnost (absorptivita), míra rozptylu a reflektivita.

■ **VYUŽITÍ:** Spektroelektrochemie umožňuje zachytit všechny běžné elektrodové pochody, ale i přechodné redoxní stavy odhalující existenci různých radikálů a podobných intermediálních produktů. Lze tak získat informace o studované sloučenině na molekulární úrovni, a to i v 3D-modelu (viz obr. vpravo), s charakterizací elektronových vazeb a získání molárních absorpčních koeficientů, ϵ_i . To napovídá, že spektroelektrochemická měření mají hlavně kvalitativní charakter, protože kvantitativní měření bývají experimentálně náročná, vyžadující velmi přesnou geometrii cely, ale i výraznou spektrální aktivitu studovaného systému, s absorpčním koeficientem minimálně $\epsilon_i = 10\,000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.



Obr.: Studium elektropolymerace heterocyklického derivátu pomocí SPE

MODERNÍ MIKROSKOPICKÉ TECHNIKY V ELEKTROANALÝZE

■ Mezi důležité charakteristiky každého materiálu, z něhož má být zhotovena elektroda, patří tzv. **povrchové stavy** (angl. “Surface States”). Jde o soubor mechanických a fyzikálních parametrů, jež víceméně rozhodují o výsledných vlastnostech a chování příslušné elektrody v elektrochemických měřeních. Jsou to především: (i) **celková morfologie (stavební struktura)**, (ii) **homogenita** resp. **heterogenita**, (iii) **porozita**, (iv) **rozložení vodivých a nevodivých center**, a v neposlední řadě také (v) **distribuce přimíšených modifikátorů**. Tyto povrchové charakteristiky lze studovat speciálními postupy, v nichž klíčovou roli hrají **mikroskopická pozorování**.

• Úplné počátky zrodu mikroskopu lze vystopovat v Holandsku již na konci XVI. století, kdy takové zařízení navrhl *Janssen*; jehož dílčími vylepšeními se údajně zabýval i slavný astronom *G. Galilei*. Další mikroskopy (podobné konstrukce jako na obr. vpravo) později sestavili *Lippershey*, *Swammerdan* a především mikrobiolog *Van Leeuwenhoek*, jehož práce jsou považovány za vrchol rané mikroskopie. Významným přelomem v rozvoji mikroskopických pozorování byl přístroj, který v Londýně představil anglický geolog *Hook*, jakožto sestavu, která poprvé využívala (i) oddělený objektiv, (ii) okulár a dodatečně (iii) osvětlovací zařízení.



Obr.: Jeden z prvních mikroskopů, již s možností osvětlovat pozorované objekty ►

• Éra klasických mikroskopů, pracujících výhradně na optických principech, trvala více jak tři století a je logické, že za tak dlouhou dobu doznaly základní konstrukce mikroskopů výrazných zlepšení. Tzv. (i) **optická mikroskopie** dosáhla vrcholu v polovině minulého století, kdy bylo možné pozorovat objekty se zvětšením až na úrovni desetin mikrometru. To však zároveň představovalo i dosažení limitu možností optických systémů jako takových, a tak se začala hledat zařízení, které by dovolovala pozorování i mnohem menších objektů o velikosti na molekulární, nebo dokonce na atomární úrovni.

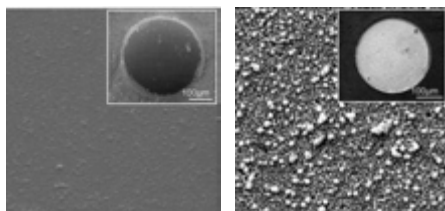
• Zásadní přelom v mikroskopování znamenaly přístroje na bázi (ii) **elektronové mikroskopie** z konce 30-tých let min. st., o jejichž objev se významně zasloužili němečtí vědci *Knoll* a *Von Ardenne*. S postupujícími dekádami následovaly další mikroskopické techniky, mimo jiné: (iii) **skenovací tunelová mikroskopie** a (iv) **mikroskopie atomových sil**, jež se vedle SEM uplatňují i při charakterizaci elektrodových materiálů. V poslední době se objevují techniky, dovolující mikroskopické sledování elektrodových reakcí *in situ*, neboli přímé spojení mikroskopie s elektrochemickým experimentem; souhrnně se nazývají (v) **snímací elektrochemická mikroskopie**.

■ **Optická mikroskopie (OM; angl. “Optical Microscopy”)** ... Jak již bylo uvedeno a samotný název techniky napovídá, základním principem jsou **optické zákonitosti**, využívající určitých vlastností světla, tj. viditelného elektromagnetického záření. Podstatou každého přístroje pro OM je (i) **okulár se soustavou čoček**, popř. i **se zrcadly**, skrz které prochází světlo od pozorovaného objektu směrem k pozorovateli. Následují (ii) **objektiv**, zachycující obraz preparátu a — jako dodatečná výbava — (iii-a) **osvětlení pozorovaného objektu** plus (iii-b) **jednotka ke zlepšení ostrosti**, která obecně klesá s nastavovaným zvětšením. U špičkových optických mikroskopů (obr. vpravo) dosahuje maximální zvětšení "**1 : 1500**", tj. s rozlišením až **0,2 μm**.



Obr.: Moderní optický mikroskop (s možností připojení kamery) ►

Pozn.: U kvalitních optických mikroskopů může být součástí výbavy také: polní clona, kondenzor, sběrná čočka a přídavné polarizační filtry. Podle konstrukce se mikroskopy se rozdělují na (a) monokulární a (b) binokulární (stereo), které nabízejí pohodlnější pozorování, protože do každého okuláru odchází jeden svazek paprsků a lze se dívat oběma očima naráz. Existují také (c) trinokulární mikroskopy, kdy dva tubusy jsou určeny k vizuálnímu pozorování a třetí slouží k připojení fotoaparátu nebo kamery (**obr.** na předchozí str.) Současná technika OM samozřejmě využívá i digitální prvky, ať již pro (i) další zlepšení ostroty, nebo jako (ii) monitor k zobrazení, takže odpadá nepohodlné a pro oči i namáhavé pozorování přes okulár(y).



Obr.: Srovnání povrchů elektrod ze skelného uhlíku (vlevo) a lesklé platiny (vpravo). Snímky z optického mikroskopu (zvětšení: 1:500)

■ **Využití OM v elektroanalýze ...** Vzhledem k omezenému zvětšení jsou i možnosti optické mikroskopie limitované. Jako příklad může posloužit orientační (i) kontrola kvality povrchů pevných elektrod (viz **obr.** vlevo), např. u disku ze skelného uhlíku po jeho přešetření, nebo u Au-E a Pt-E, zda nejsou zoxidovány (potaženy vrstvičkou oxidů). Kontrolovat lze také (ii) membrány a jejich porozitu, (iii) ústí kapiláry u rtuťových kapkových elektrod, nebo (iv) stav upevnění mikrovláken ve skleněných a plastických trubičkách.

■ **Elektronová mikroskopie (EM) ...** Existuje v řadě variant, které mají společné to, že pro zobrazení slouží interakce pozorovaného objektu se svazkem elektronů. Základní konfigurace jsou: (1) transmisní elektronová mikroskopie (TEM; z angl. "Transmission Electron Microscopy"), u níž elektrony prochází skrz tenkou vrstvu vzorku, jejich průnik detekován a zpracován do výsledného obrazu, a (2) skenovací (také řádkovací či rastrovací) elektronová mikroskopie (SEM; angl. "Scanning Electron Microscopy"), kde svazek elektronů ostřeluje povrch vzorku a interakce jsou snímány — řádek po řádku (proto i výše uvedený alternativní název techniky) — a opět zpracovány do vizuální podoby. Ve srovnání s TEM je druhá modifikace rozšířenější a výkonnější, se zvětšením až "1 : 500 000" a rozlišením až **0,5 nm**, takže další text je věnován pouze SEM.

■ **Hlavní součásti** sestavy SEM jsou: (i) elektronový tubus, kde je elektronová tryska (zdroj elektronů, často žhavené wolframové vlákno); (ii) komora se vzorkem, evakuovaná (operující pod velmi nízkým tlakem), (iii) detektor v daném režimu a (iv) přídavná zařízení, např. monitor k zobrazení a obslužný software, včetně programů pro další úpravy sejmutých obrazů či dodatečné kolorování snímků.

• V tubusu jsou elektrony směřovány ke vzorku urychlovacím napětím, typicky 0,1-30 kV. Svazek elektronů lze patřičně upravovat, např. zaostřovat elektromagnetickými čočkami; jde o jednu nebo i více kondenzorových čoček, objektivovou čočku, vychylovací cívký nastavených rastrů a cívký pro korigování astigmatismu (tj. optické deformace obrazu). V komoře se vzorkem je dopadajícím svazkem vyvolána emise sekundárních elektronů, které jsou po odrazu zachycovány a detekovány.

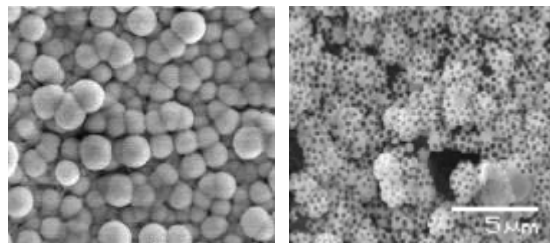
• U SEM se nyní využívají různé detekční režimy, jmenovitě: (α) detektor sekundárních elektronů, SED; (β) detektor zpětně odražených elektronů, BSED; (γ) detektor prošlých elektronů, TED; a (δ) detektor rentgenového záření, EDX, jenž umožní provádět i chemickou analýzu povrchu vzorků, takže souběžně s vytvářením mikroskopovaného obrazu. Kombinace SEM s EDX si brzy získala velkou oblibu a dnes představuje asi nejpoužívanější sestavu k mikroskopování vůbec. Navržen byl také (ε) detektor difrakce odražených elektronů, EBSD, pomocí kterého lze u vzorků získat detailní krystalografický popis.

• V závěrečné fázi práce se SEM jsou údaje z detektoru analyzovány a převedeny na výsledné zobrazení, obvykle společně s udáním použitého zvětšení (měřítka) a dalších experimentálních parametrů.



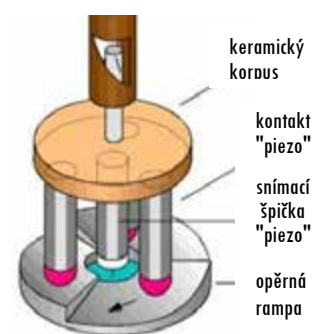
Obr.: Mikroskop v režimu SEM se sondou EDX. Kompletní sestava (ilustrační foto)

■ **Využití SEM v elektroanalýze** ... Rozlišení na subnano-atomární úrovni je natolik veliké, že je tu celá řada uplatnění. Alespoň heslovitě lze uvést: (α) studium morfologie nových materiálů elektrod; (β) kontrola struktury povlaků kovů a podobných depozitů na površích nosných substrátů (viz **obr.** vpravo + dvojice fotogalerií v kapitole o uhlíkových pastových a bismutových elektrodách); (γ) kontrola povrchové distribuce imobilizovaných látek, např. modifikátorů, ochranných filmů či biologických tkání; (δ) sledování stability povrchové struktury elektrod, včetně nepatrných změn (např. drobné nuance vlivem stárnutí); Nakonec tu je také (γ) přímé sledování elektrochemických reakcí pomocí SEM a speciálních mikrosond; viz samostatný odst. na konci kapitoly.



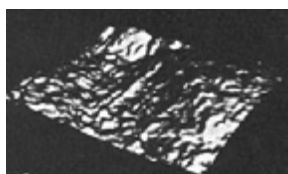
Obr.: Srovnání struktury povlaků antimonu, vyloučených na povrchu uhlíkové elektrody. Původní forma (**vlevo**), porézní forma (**vpravo**). Snímek SEM (zvětšení: 1:3000)

■ **Skenovací tunelová mikroskopie (STM; angl. "Scanning Tunneling Microscopy")** ... Ačkoli tato technika existuje již od 80-tých let min. st. *), její rozšíření v praxi je výrazně menší než u SEM. Důvodem jsou vyšší pořizovací náklady, ale i užší spektrum použití, omezené na elektricky vodivé materiály. Principem je rastrovací snímání povrchu pod napětím, jež umožní miniaturní Pt/Ir-hrot (angl. "Tip", o průměru asi 250 μm; viz schéma na **obr.**), a přechod elektronů tunelovým efektem na špičku hrotu, odkud je příslušný elektrický signál převeden do řídicí jednotky a zde přetvářen na obraz v projekci 3D (viz **obr.** dole).



Obr.: Snímací hlavice STM
Detail s popisem hlavních částí

*) Němečtí fyzikové, *Binnig* a *Rohrer*, obdrželi za objev STM *Nobelovu cenu*.



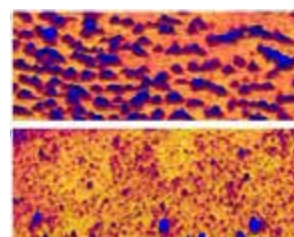
Obr.: STM povrchu uhlíkové pasty z grafitového prášku a oleje typu Nujol (3D-obraz)

■ **Využití STM v elektroanalýze** ... Není příliš rozsáhlé, ale je zajímavé, že omezující podmínka pro sledování pouze vodivých materiálů je tu výhoda. Technika tak může být využita pro (α) mapování aktivních regionů na povrchu elektrody, jež jsou elektricky vodivé, na rozdíl od neaktivních míst, jež se chovají jako izolanty; podobné je (β) sledování míry vodivosti deponovaných či imobilizovaných vrstev na povrchu nosných elektrod a substrátů, jako např. planární konfigurace tištěných senzorů typu SPE. Samozřejmě existují i další, již vysoce (γ) specializované aplikace.

■ **Mikroskopie atomárních sil (AFM; angl. "Atomic Force Microscopy")** ... V principu je podobná předchozí technice STM. K detekci však neslouží elektrický proud, ale meziatomová přitažlivost, a technika umí zobrazovat rovněž nevodivé vzorky.

• Rovněž u AFM je základem miniaturní ostrý hrot, zvláštním mechanismem vtlačovaný do vzorku. Uvedený režim je kontaktní a proto může vést k poškození křehkých materiálů. Existuje tak i bezkontaktní uspořádání, kde hrot a vzorek na sebe působí skrze *Van der Waalsovy síly*. Blížkost principů technik mikroskopie atomárních sil a tunelového snímání vedla některé výrobce k tomu, že v současnosti nabízejí i duální sestavy AFM / STM.

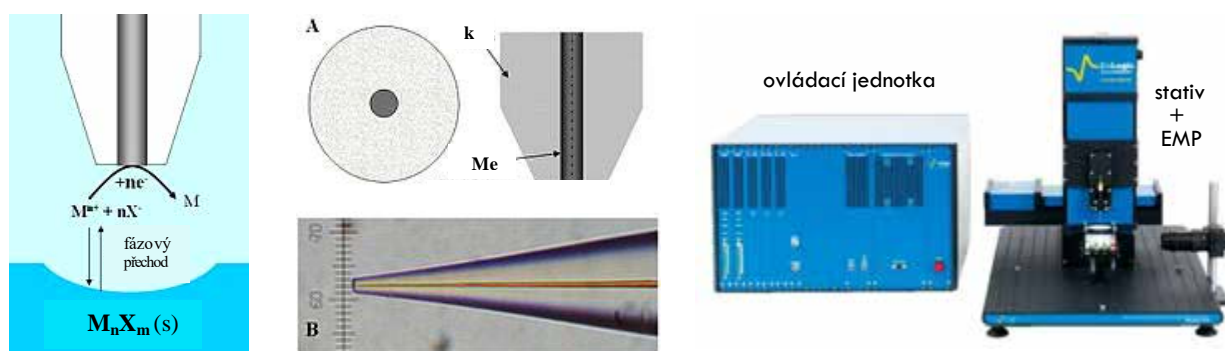
■ **Využití AFM v elektroanalýze** ... Schopnost snímat i nevodivé, resp. málo vodivé materiály je nespornou výhodou. K takovým materiálům patří i povrchy modifikovaných elektrod, kdy silnější vrstvička depositů snižuje vodivost. Přesto jsou pořízené snímky jasné a zřetelné; viz **obr.** vpravo.



Obr.: Studie vylučování povlaků bismutu "ex situ" pomocí AFM
nahore: bez podpory depozice kovu; **dole:** s podporou © KBr.

■ **Snímací elektrochemická mikroskopie (SECM; z angl. “Scanning Electrochemical Microscopy”)** ... Reprezentuje přímé spojení elektrochemických měření s mikroskopickým snímáním. Techniku zavedl na přelomu 80- a 90-tých let min. st. americký elektrochemik Bard v návaznosti na již používané snímací mikroskopické sondy (SPM, z angl. “Scanning Probe Microscopy”). SECM lze využít ke studiu elektrochemického chování na (mezi)fázových rozhraních (l)/(s), (l)/(g) a (l₁)/(l₂).

• Při SECM se sleduje proudový signál z povrchu studovaného materiálu při aplikovaném potenciálu, přičemž snímačem je speciální ultramikrosonda (UMP, “Ultra-Micro Probe”; viz obr. dole, vlevo a uprostřed). Poloha hrotu se přesně kontroluje, k čemuž u originální sestavy sloužila elektronová mikroskopie v režimu SEM. Pro ustálený stav na hrotu miniaturní elektrody platí: $i_{T,\infty} = 4 z_i F D x_i c_i a_{el}$ kde: $i_{T,\infty}$... limitní difúzní proud, “ c_i ” ... koncentrace látky (oxidované formy), “ a ” ... poloměr snímací špičky UMP.



Obr.: SECM: Princip a instrumentální výbava. Vlevo: schéma snímané elektrodové reakce v mezifázi (l)/(s); uprostřed: konstrukce UMP a jejího hrotu (A ... pohled zespodu a profil, B ... detail špičky hrotu, k ... korpus, Me ... kovový materiál hrotu); vpravo: Komerčně vyráběná sestava pro SECM (angl. “SECM Working Station”)

■ **Využití SECM v elektroanalýze** ... Technika dovoluje sledovat různé elektrodové děje v bezprostřední blízkosti a téměř *on-line*. Provedená pozorování se pak převádí do 2D- (a výhledově i do 3D-modelů), čímž se vytváří názorné obrazy o povrchové reaktivitě a kinetických aspektech sledovaného elektrodového děje. Technika SECM si již získala značnou oblibu, prodává se příslušné zařízení (viz obr. nahoře vpravo), a tak byly navrženy také její alternativní varianty: (i) elektrochemická tunelová mikroskopie (ESTM) a (ii) elektrochemická mikroskopie atomových sil (EAFM), kde SEM nahrazují principiálně odlišné mikroskopické techniky, jejichž specifické schopnosti nabízejí další možnosti původní sestavy.

Pozn.: Podobné spojení „naživo“ mezi prostorem, kde probíhá elektrochemická reakce a zařízením, které tento proces sleduje, představuje technika, známá jako elektrochemické mikrováhy s křemenným krystalem (EQCM; angl. “Electrochemical Quartz Crystal Microbalance”). Ačkoli se nejedná o mikroskopické pozorování, koncepce celé sestavy je stejná jako u SECM.

• Zařízení typu EQCM tvoří křemenný krystal, na který jsou nanášeny dvě kovové elektrody. Na ně se přivádí střídavé elektrické napětí, které v krystalu vyvolá kmitání s vlastní stabilní rezonanční frekvencí, jež citlivě reaguje na změny hmotnosti materiálu nanášeného na elektrodách. Křemenný krystal s nanášeným materiálem vystupuje jako elektrodová cela ve 3-elektrodovém zapojení (kruhového tvaru, viz obr.), kde se potom sledují „*in situ*“ změny hmotnosti na elektrodách. Z proudové odezvy se vyhodnocuje prošlý náboj, tj. počet přenesených elektronů, z čehož lze usuzovat, jaké konkrétní elektrodové reakce za daných podmínek v systému probíhají.

• EQCM bývá uváděna jako doplňěk elektrochemických elektroanalytických studií s využitím LSV nebo CV. Byla již také vyvinuta varianta s nanášením práškových materiálů na krystal – jakási obdoba tradiční elektrochemie pevné fáze (SSE; viz příslušná kapitola), a to i s podobnými aplikacemi.



Obr.: Zařízení pro EQCM, včetně kruhového držáku do něhož se vkládají 3-el. cely (dole + detail nahoře)

Použitá literatura

- Následující seznam uvádí (v abecedním pořadí) skripta, učebnice, monografie a další zdroje, ze kterých byly použity obrázky a/nebo převzaty některé informace při sestavování tohoto učebního textu.
01. Baborovský J., Plzák F.: **Elektrochemie**. Česká Akademie Císaře Franze Josefa pro vědy, slovesnost a umění, Praha; 1905.
 02. Barek J., Opekar F., Štulík K.: **Elektroanalytická chemie**, 2. přepracované vydání (učební text). Vydavatelství UK, Praha; 1997.
 03. Beinrohr E.: **Prietokové elektroanalytické metody v praxi**. 2Theta, Český Těšín, 2013.
 04. Březina M., Zuman P.: **Polarografie v biochemii, farmacii a lékařství**. Zemědělské nakladatelství, Praha; 1952.
 05. Banič F.G.: **Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons, Chichester (UK); 2012.
 06. Doležal J., Musil J.: **Polarografická analýza nerostných surovin**. Státní nakladatelství technické literatury (SNTL), Praha; 1977.
 07. Doležal J., Zýka J.: **Polarometrické titrace**. SNTL, Praha; 1961.
 08. Heyrovský J., Kůta V.: **Základy polarografie**. Nakladatelství československé akademie věd (NČSAV), Praha; 1962.
 09. Heyrovský J., Zuman P.: **Úvod do praktické polarografie**. NČSAV, Praha; 1953.
 10. Ilkovič D.: **Polarografie (Jaroslava Heyrovského)**. Jednota čs. matematiků a fyziků, Praha; 1940.
 11. Ilkovič V., Dubnička S.: **Profesor Dionýz Ilkovič**. Perfekt, Bratislava; 2015.
 12. Jílek A., Kořa J.: **Vážková analýza a elektroanalýza, I. díl**; str. 262-363. Česká společnost pro vědu a průmysl, Praha; 1946.
 13. Kalcher K., Moretto L.M. (Ed.): **Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors, Volume I + II: Fundamentals & Applications**. Springer, Berlin; 2014 a 2015.
 14. Kalous V.: **Základy fyzikálně-chemických metod**, 2. vydání. SNTL, Praha; 1975.
 15. Kalvoda R.: **Technika oscilopolarografických měření**. SNTL, Praha; 1963.
 16. Komárek K.: **Mikrochemie I: Mikroanalýza kvalitativní**. Melantrich, Praha; 1948.
 17. Komárek K.: **Mikrochemie II: Mikroanalýza kvantitativní**. Příroda, Praha; 1952.
 18. Koryta J.: **Jaroslav Heyrovský**. Melantrich, Praha; 1990.
 19. Koryta J., Dvořák J.: **Elektrochemie**, 3. rozšířené vydání. Academia, Praha; 1983.
 20. Kotrlý S.: **Elektroanalytické metody** (skripta). VŠCHT Pardubice, Pardubice; 1985.
 21. Okáč A.: **Výklad k základním operacím v chemické analýze**. Jednota čs. matematiků a fyziků, Praha; 1946.
 22. Ostapczuk P., Froning M.: **Advanced electrochemical techniques for the determination of heavy metals in specimen bank materials**; in: Rossbach M., Schlodt J.D., Ostapczuk P. (eds): **Specimen banking: Environmental monitoring and modern analytical approaches**, str. 153–165. Springer, Berlin; 1992.
 23. Rost R.: **Mikrochemické určování nerostů**. Státní přírodovědecké nakladatelství, Praha; 1961.
-

--- (dokončení z předchozí str.)

24. Spálenka M.: **Příručka polarografické anorganické analýzy**. SNTL, Praha; 1961.
25. Štulík K., Barek J.: **Elektrochemické analytické metody** (učební text KACh, PŘF UK Ph), Státní pedagogické nakladatelství, Praha; 1984.
26. Štulík K., Pacáková V.: **Elektroanalytická měření v proudících tekutinách**. SNTL, Praha; 1989.
27. Švancara I.: **Analýza anorganických materiálů a surovin + Dodatek I a Dodatek II**. Univerzita Pardubice, 2001 + 2015 a 2016; (neoficiální učební texty).
28. Švancara I.: **Instrumentální analýza**, písemné přípravy na přednášky a semináře z předmětu. Univerzita Pardubice; 1996 až 2017; (neoficiální učební texty).
29. Švancara I.: **Elektroanalýza s uhlíkovými pastovými elektrodami**; v: *Možnosti inovací v elektroanalytické chemii*, str. 49-58. Pražské analytické centrum inovací, VŠCHT Praha; 2006.
30. Švancara I.: **Senzory na bázi uhlíkové pasty**; v: *Senzory* (Barek J., ed.), str. 67-78. Pražské analytické centrum inovací, VŠCHT Praha; 2007.
31. Švancara I., Kalcher K., Walcarius A., Vytřas K.: **Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes**. Taylor & Francis / CRC Press, Boca Raton (FL, USA); 2012.
32. Tockstein A.: **Theoretická polarografie**. Přírodovědecké nakladatelství, Praha; 1952.
33. Tockstein A.: **Fyzikální chemie II** (skripta), 1. a 2. vydání. VŠCHT Pardubice; 1975 a 1980.
34. Tockstein A.: **Elektrochemie: Vybrané kapitoly** (skripta). VŠCHT Pardubice, 1980.
35. Tomíček O.: **Kvantitativní analýza**. Česká lékárnická společnost, Praha; 1947.
36. Vydra F., Štulík K.: **Biamperometrické titrace**. SNTL, Praha; 1971.
37. Veselý J., Weiss D., Štulík K.: **Iontově-selektivní elektrody**. SNTL, Praha; 1983.
38. Vydra F., Štulík K., Juláková E.: **Rozpouštěcí polarografie a voltametrie**. SNTL, Praha; 1977.
39. Vytřas K.: **Potenciometrie: Vybrané kapitoly**, 2. doplněné vydání. ALIT, Praha; 1997.
40. Vytřas K. a kol.: **Laboratorní cvičení z instrumentální analýzy**, 5. nezměněné vydání (skripta). Vydavatelství Univerzity Pardubice, Pardubice; 2005.
41. Wang J.: **Analytical Electrochemistry**. VCH Publishers, Deerfield Beach (FL, USA); 1994.
42. Wang J.: **Electroanalytical Techniques in the Clinical Chemistry and Laboratory Medicine**. VCH Publishers, Deerfield Beach (FL, USA); 1988.
43. Wang J.: **Stripping analysis: Principles, Instrumentation, and Applications**. VCH Publishers, Deerfield Beach (FL, USA); 1985.
44. Zuman P.: **Organická polarografie: Metodika a použití**. SNTL, Praha; 1966.
45. [http://](#) aneb **Materiály z volně přístupných internetových databází** * (obrázky a schémata, fotografie, firemní materiály a letáky, PDF, PWP a WW-prezentace, pocházející z českých a zahraničních univerzit, resp. vysokých škol, oficiální stránky vědeckých ústavů a jiných institucí).



*) Ilustrační materiály přebírané z jiných zdrojů byly většinou dále upraveny, aby vyhovovaly zvolenému formátování textu; u cizojazyčných předloh byly popisky převedeny do češtiny. Z některých zdrojů, jmenovitě z citací [2,12,14,16,17,24,25 a 33], bylo převzato obrázků více; kde to bylo možné, i se svolením autorů. Jinak platí, že při obecně velkém počtu použitých ilustrací, schémat, obrázků a fotografií tvořily značnou část vlastní kresby a příspěvky. (**Pozn. aut.**)

Literatura k dalšímu studiu

■ Cvičebnice / Sběrka příkladů (doplněk k tomuto textu)

Ivan Švancara, Tomáš Mikysek:

Elektroanalýza: Cvičebnice. Neoficiální učební text (skripta), 60 stran. Vlastním nákladem, Univerzita Pardubice; 2016.

- Pro studenty předmětu „*Elektroanalytická chemie*“ k dispozici po celý semestr v elektronické podobě na univerzitní síti STAG (ve formátu PDF).
- Doplnkový materiál, jenž zahrnuje asi sedmdesát řešených příkladů z elektrochemie a elektroanalýzy plus na dvě stovky konkrétních otázek a problémů z obou oblastí. Příklady jsou koncipovány jako vzorové a určeny k procvičování a přípravě na písemné testy v rámci předmětu; také proto jsou všechny řešené s příslušným komentářem. Naproti tomu odpovědi na otázky si studenti musí vyhledat sami, popř. svoji přípravu konzultovat s vyučujícím(i).



■ Vysokoškolská skripta a učební texty:

Antonín Tockstein:

Elektrochemie: Základní kurs (kapitola ze skript „*Fyzikální chemie II*“) + **Elektrochemie: Vybrané kapitoly** (skripta pro studenty specializace). Učební texty Vysoké školy chemicko-technologické Pardubice, 50 + 100 stran. SNTL Praha, 1980.

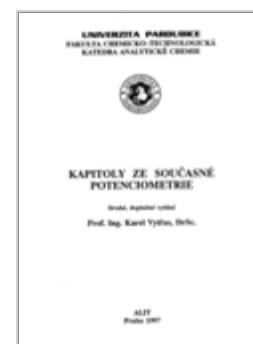
- Na požádání k nahlédnutí u vyučujících.
- Učební texty Katedry fyzikální chemie na VŠCHT Pardubice; druhý z nich určen posluchačům specializace *Technická analytická a fyzikální chemie*, nabízející i řadu řešených příkladů. Pro současné studenty předmětu „*Elektroanalytická chemie*“ lze doporučit jako doplňkový materiál s originálně pojatým výkladem, ale značně pokročilým matematickým aparátem.



Karel Vytřas:

Potenciometrie: Vybrané kapitoly. Učební text na Univerzitě Pardubice, 2. doplněné vydání, 75 stran. ALIT Praha, 1997.

- Na požádání k nahlédnutí u vyučujících, k dispozici rovněž ve formátu PDF.
- Tématika rovnovážné potenciometrie zpracována v celé její šíři, včetně důrazu na fyzikálně-chemické základy a reflexe trendů konce minulého století. Jelikož jsou akcentovány především praktické aspekty, text lze doporučit jako nadstavbový materiál k základním přednáškám z teorie rovnovážných měření a potenciometrie. Zahrnuty jsou rovněž některé speciální přehledy a tabulky s rovnovážnými daty.



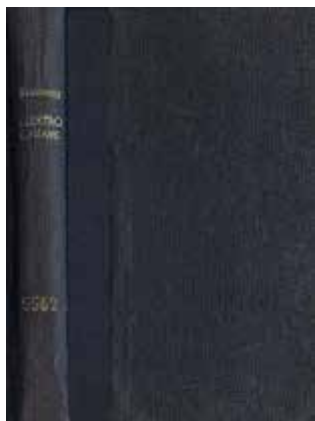
Jiří Barek, Karel Štulík, František Opekar:

Elektroanalytická chemie. Učební text Univerzity Karlovy v Praze, 2. přepracované vydání, 190 stran. Vydavatelství UK Praha, 1997.

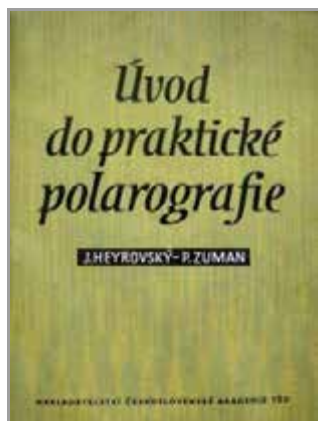
- Na požádání k nahlédnutí u vyučujících, k dispozici také v PDF-formátu. (zapůjčení na delší dobu je možné jen v Univerzitní knihovně)
- Komplexní učební text, zahrnující jak elementární základy elektrochemie, tak problematiku elektroanalýzy, včetně pokročilých technik. Věnuje se všem tradičním elektroanalytickým měřením (potenciometrie, polarografie, voltametrie, coulometrie, amperometrie, konduktometrie), ale představuje i některá speciální témata, jako jsou stripping analýza, detekce v průtoku nebo problematika mikroelektrod. Bohatě ilustrováno, s řadou tabulek a schémat.



■ Monografie a učebnice (vybrané tituly):



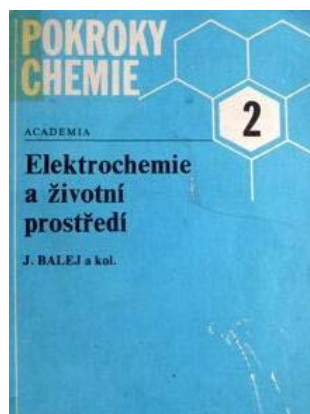
Baborovský, Plzák: **Elektrochemie**, (české vydání). ČACFJ Praha, 1905.



Heyrovský, Zuman: **Úvod do praktické polarografie**. NČSAV Praha, 1953.



Koryta a kol.: **Elektrochemie**, 1. vydání. NČSAV Praha, 1966.



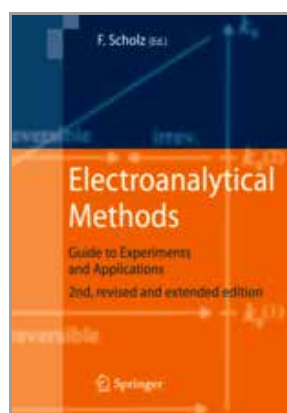
Balej a kol.: **Elektrochemie a životní prostředí**. Academia Praha, 1982.



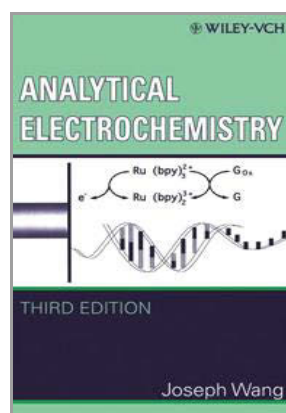
Kalvoda a kol.: **Elektroanalytická chemie životního prostředí**. SNTL Praha, 1985.



Štulík a kol.: **Elektroanalytická měření v proudících kapalinách**. SNTL Ph, 1989.



Scholz et al.: **Electroanalytical Methods**. Springer, Berlin & New York, 2002.



Wang: **Analytical Electrochemistry**, 3. vydání. Wiley, New York, 2006.



Kalcher et al.: **Environmental Analysis by El. Sensors & Biosensors**. Springer, 2014.

Název	Elektroanalýza: Vybrané kapitoly (učební text)
Autor	prof. Ing. Ivan Švancara, Dr.
Vydavatel	Univerzita Pardubice
Určeno pro	studenty Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice
Odpovědný redaktor	doc. Ing. Martin Adam, Ph.D.
Do tisku	říjen 2019
Stran	260
Náklad	e-kniha
Vydání	první
Výroba	Polygrafické středisko Univerzity Pardubice

ISBN 978 - 80 - 7560 - 247 - 3 (pdf)