

Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem

# **MODERNÍ ELEKTROANALYTICKÉ METODY**

## **Praktické úlohy**

Ing. Marek Došek



EVROPSKÁ UNIE  
Evropské strukturální a investiční fondy  
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

STUVIN – Studium, výzkum a inovace – rozvoj přírodovědných a technických doktorských programů na Univerzitě J. E. Purkyně v Ústí n., reg. č. CZ.02.2.69/0.0/0.0/16\_018/0002735

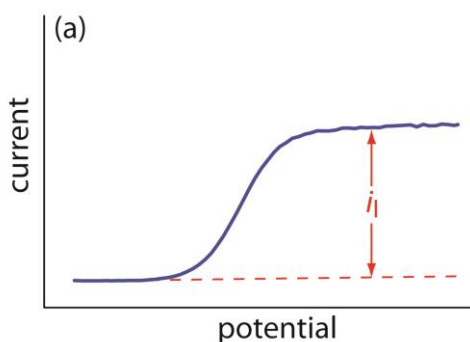
## Polarografické stanovení těžkých kovů ve vodách

### Historie:

Polarografii a od ní odvozené metody řadíme mezi elektrochemické analytické metody. Roku 1959 obdržel Jaroslav Heyrovský za objev polarografie Nobelovu cenu. V současné době se polarografie nahrazuje metodami odvozenými, tyto metody poté označujeme jako tzv. voltametrické metody. Název polarografie se především používá pro původní Heyrovského metodu, kdy pracovní elektrodou je kapající rtuťová elektroda (DME). V současné době se od rtuťových elektrod již upouští jednak z důvodu toxicity a její ceny, ale stále jsou zde jisté výhody, kterých pevné elektrody nedosahují. Polarografie na pevných elektrodách se označuje jako voltametrie.

### Teorie:

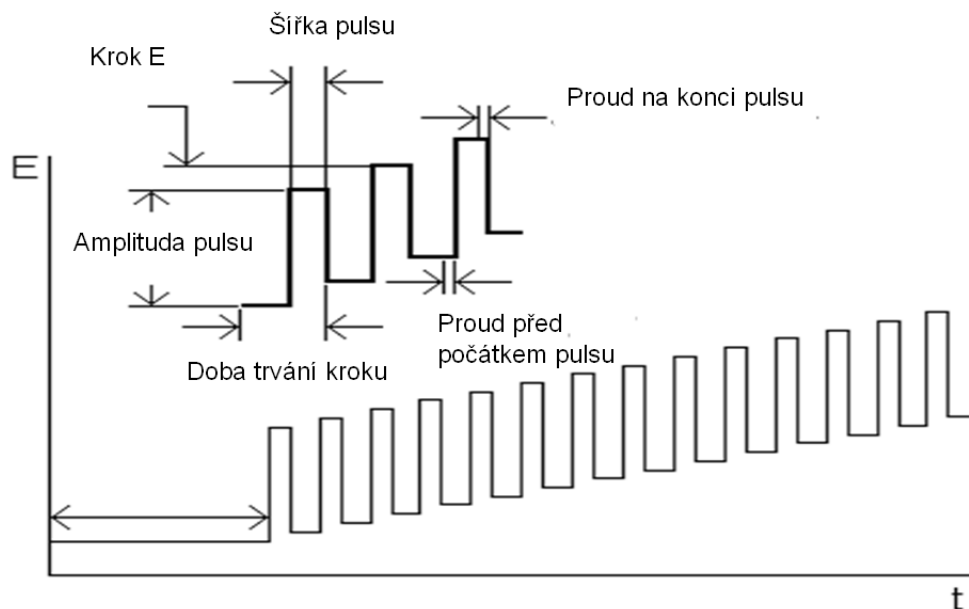
Při polarografické či voltametrické analýze je měřen proud protékající pracovní elektrodou, která je ponořena v analyzovaném roztoku, v závislosti na potenciálu, který je na ni vkládán z vnějšího zdroje. Výsledkem je tzv. polarizační křivka (voltametrická křivka), tedy závislost proudu  $[I]$  na potenciálu  $[E]$  (obr. 1), jejíž tvar závisí na použité polarografické či voltametrické technice.



Obrázek 1: Polarizační křivka

V této úloze se seznámíte s jednou z nestacionárních voltametrických technik - diferenční pulzní polarografií. Tato metoda využívá principů původní polarografie, ale odlišuje se tím, že potenciálový program, který se lineárně s časem mění (stoupá nebo roste) je modulován potenciálovými pulzy o amplitudě řádově 10 až 100 mV. Proud se vzorkuje (měří) před začátkem pulsu a na konci každého pulzu, registruje se rozdíl proudů  $[I_2 - I_1]$ . Tím je odstíněn tzv. kapacitní proud, který jinak při malých koncentracích mnohonásobně převyšuje faradický

proud, který nás zajímá. Tím je zvýšena citlivost metody až o tři řády. Proto také má výsledná polarografická křivka podobu píku, nikoliv vlny.



Obrázek 2: Princip diferenční pulsní polarografie

Měření je realizováno v tzv. polarografické či voltametrické nádobce, která kromě pracovní elektrody obsahuje pomocnou (Pt či C) elektrodu a referentní elektrodu. Jedná se o tzv. tříelektrodové zapojení, které je běžnější oproti tzv. dvouelektrodovému zapojení.

### Chemikálie a pomůcky:

- 0,2 M chlorid draselný
- standardní roztok  $\text{Cd}^{2+}$  (10 mg/l)
- standardní roztok  $\text{Zn}^{2+}$  (10 mg/l)
- standardní roztok  $\text{Pb}^{2+}$  (10 mg/l)
- 20 ml nedělená pipeta
- kádinky
- automatická pipeta 10 – 100  $\mu\text{l}$ , (žlutá)
- automatická pipeta 100 – 1000  $\mu\text{l}$ , (modrá)
- špičky k automatickým pipetám
- stříčka s deionizovanou vodou
- polarograf od firmy Metrohm

### **Pracovní postup:**

#### **a) Určení hodnot potenciálů redukce $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ a $\text{Pb}^{2+}$ iontů**

Do polarografické nádoby napipetujeme nedělenou pipetou 20 ml základního elektrolytu chloridu draselného (0,2 M), vložíme pomocnou Pt a referentní argentochloridovou elektrodu. Při vkládání a manipulaci s elektrodami dbáme zvýšené opatrnosti. V obslužném softwaru, který ovládá polarograf, zadáme všechny parametry (za asistence vyučujícího) a spustíme měření. Před počátečním měřením je velmi důležité důkladné odstranění kyslíku z roztoku vyubláním inertním plynem (dusík) po dobu pěti minut a změříme DPP základního elektrolytu, čímž ověříme případné nečistoty.

Následně do roztoku přidáme 0,2 ml standardního roztoku  $\text{Cd}^{2+}$  iontů, roztok probubláme dusíkem (30 s) a změříme polarografický záznam a poznamenáme si hodnotu potenciálu redukce  $\text{Cd}^{2+}$  iontů [ $E_{\text{Cd}^{2+}}$ ]. Toto měření zopakujeme ještě jednou. Poté do polarografické cely přidáme 0,2 ml standardního roztoku  $\text{Zn}^{2+}$  iontů, roztok probubláme dusíkem (30 s) a opět si poznamenáme [ $E_{\text{Zn}^{2+}}$ ] a měření opakujeme. Poté do polarografické cely přidáme 0,2 ml standardního roztoku  $\text{Pb}^{2+}$  iontů, roztok probubláme dusíkem (30 s) a opět si poznamenáme [ $E_{\text{Pb}^{2+}}$ ] a měření opakujeme.

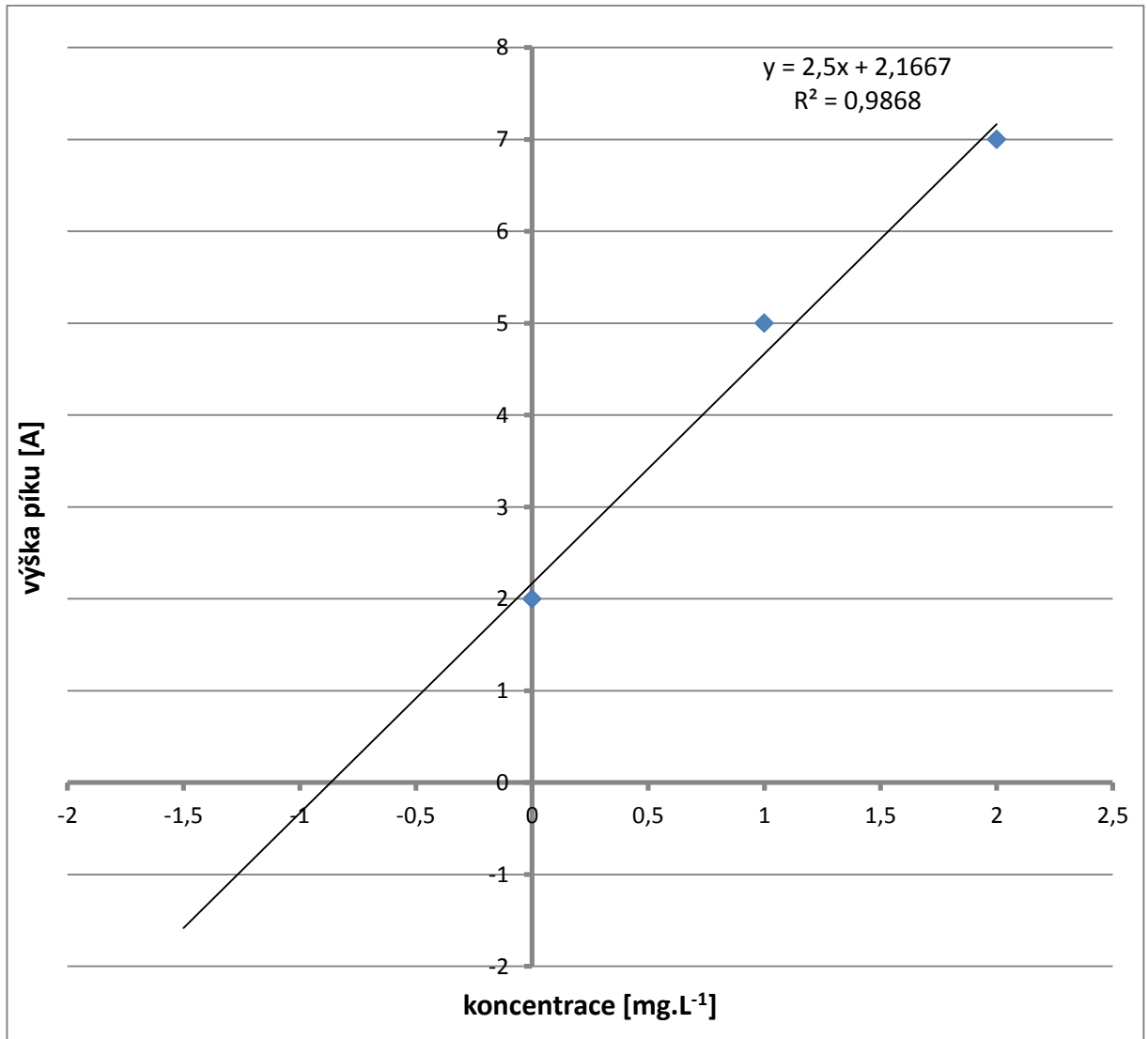
#### **b) Stanovení koncentrace $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ a $\text{Pb}^{2+}$ iontů v neznámých vzorcích metodou standardního přídávku**

Před měřením vlastního vzorku vyměníme základní elektrolyt v cele, do které opět napipetujeme 20 ml 0,2 M roztoku chloridu draselného. Před počátečním měřením je velmi důležité důkladné odstranění kyslíku z roztoku vyubláním inertním plynem (dusík) po dobu pěti minut a změříme DPP základního elektrolytu, čímž ověříme případné nečistoty.

Do cely odpipetujeme 1,0 ml neznámého vzorku (vzorek v 25 ml odměrné baňce), promícháme a probubláme dusíkem (30 s), změříme diferenční pulzní polarogram a poznamenáme si hodnoty proudových odezev jednotlivých iontů ve vzorku, měření ještě jednou opakujeme.

V následujícím kroku do polarografické cely napipetujeme malé množství standardního roztoku  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Pb}^{2+}$  iontů a opět změříme diferenční pulzní polarogram a poznamenáme si hodnoty proudových odezev vzorku se standardním přídávkem. Cílem je přidat takové množství standardního roztoku, aby se píky jednotlivých iontů zvětšily přibližně jednou. V následujícím kroku do polarografické cely odpipetujeme stejné množství standardních roztoků ještě jednou.

Z naměřených dat sestrojíme kalibrační křivku (závislost proudové odezvy na koncentraci) pro jednotlivé ionty a vypočteme jejich koncentraci ve vzorku v mg/l, tedy v 25 ml odměrné baňce. Pozor na zředění vzorku základním elektrolytem.



Obrázek 3: Výsledký graf kvantifikace pomocí metody přidavku standardu

#### Výpočet

Použijeme lineární regresi a rovnici přímky  $y = ax + b$ . V excelu použijeme příkaz „přidat spojnicí trendu“ a „zobrazit rovnici přímky“. Abychom nemuseli ručně opisovat zobrazené hodnoty, využijeme integrovaných funkcí SLOPE a INTERCEPT. Pomocí nápovědy MS Excel získáme hodnoty těchto dvou funkcí pro naše data, které představují směrnici a průnik osou y.

Následně použijeme výpočet

$$c = D * F$$

F získáme převrácením směrnice přímky ( $F = 1/a$ ) a D je hodnota průniku osou y ( $b$ ) (INTERCEPT). Při výpočtu koncentrace kovů ve vzorku nesmíme zapomenout, že vzorek byl zředěn v základním elektrolytu.

### **Protokol:**

Protokol musí obsahovat:

- název práce
- princip
- použité chemikálie
- hodnoty redukčních potenciálů jednotlivých iontů
- výpočty
- koncentrace iontů v neznámých vzorcích
- kalibrační křivky (grafy)
- závěr