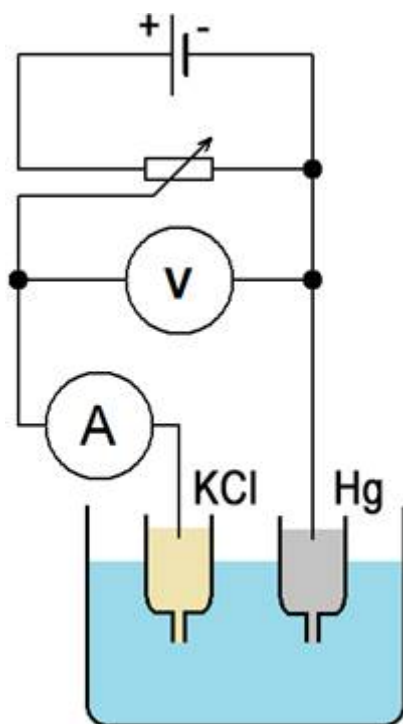


Polarografie

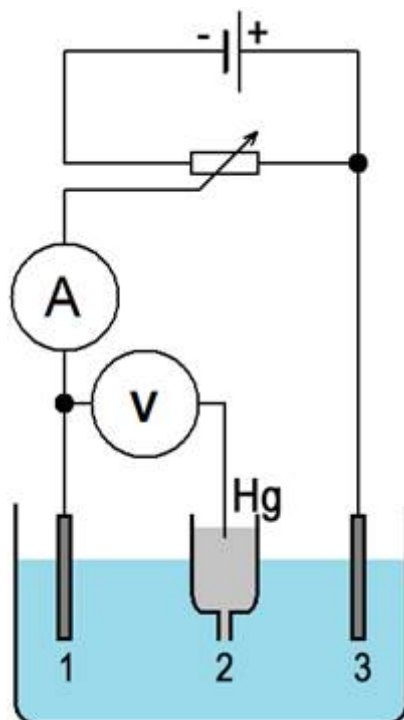
Polarografie je analytická metoda, jejímž autorem je český akademik Jaroslav Heyrovský (1890 - 1967). Jedná se o nejrozšířenější elektrochemickou metodou chemické analýzy na světě, která se používá k určování přítomnosti (tj. kvality) a koncentrace (tj. kvantity) redukovatelných nebo oxidovatelných neznámých látek v roztoku.

První naměřené závislosti zaznamenal Heyrovský 10. února 1922 při [elektrolýze](#) roztoku chloridu sodného; v roce 1959 za svůj objev získal Nobelovu cenu. Publikovaná metoda zaujala japonského vědce Masuzó Šikatu, s jehož pomocí Heyrovský sestavil v roce 1924 první polarograf umožňující automatický záznam proměřovaných křivek.

Princip metody je založen na měření [elektrického proudu](#), který prochází analyzovaným roztokem, v závislosti na napětí mezi elektrodami ponořenými do roztoku. Metoda slouží k určování přítomnosti a koncentrace redukovatelných nebo oxidovatelných neznámých látek v roztoku. Je možné pomocí ní tedy provádět chemickou analýzu roztoku. Základní princip měření je zobrazen na obr. 111.



Obr. 111



Obr. 112

V této souvislosti je nutné si uvědomit, že elektrody mohou být dvojího druhu:

1. polarizovatelná elektroda - je elektroda s malým aktivním povrchem, na které může i malý elektrický proud vyvolat relativně velké změny, čímž nastává polarizace elektrody (v důsledku chemických změn se mění i její elektrodový potenciál). Vzhledem k její malé velikosti probíhají elektrochemické děje jen v její blízkosti, a proto jsou chemické změny v roztoku (složení, koncentrace, ...) minimální. Proto lze takovou elektrodu používat opakovaně ve stejném roztoku. Polarizovatelnými elektrodami jsou rtuťová kapka, platina, grafit, ...
2. nepolarizovatelná elektroda - je elektroda, která má konstantní elektrický potenciál, a proto se používá jako srovnávací elektroda (referenční elektroda).

Vhodnou polarizovatelnou elektrodou, která se zapojuje jako katoda, je rtuťová elektroda ve tvaru kapky. Jako referenční elektrodu lze použít např. argentochloridovou elektrodu. Na povrchu kapky se vytvoří elektrická dvojvrstva. Při zvyšování elektrického napětí mezi anodou a katodou se začínají vylučovat ionty na katodě. Tím narůstá elektrický proud procházející roztokem. Nárůst elektrického proudu začíná, dosáhne-li napětí přiložené na elektrody rozkladného napětí daného iontu (resp. prvku) v roztoku.

Dokud není elektrické napětí dostatečně velké, aby překonalo elektrické napětí dané vzniklou dvojvrstvou na elektrodě, elektrický proud roztokem neprochází.

Velikost proudu je přitom limitována množstvím iontů, které mohou z roztoku ke katodě (resp. anodě) přecházet. Když nastane rovnovážný stav a vyrovná se počet iontů vylučovaných z katody s počtem iontů přecházejících na katodu z roztoku, přestane se elektrický proud procházející roztokem zvětšovat (viz graf zobrazený na obr. 113).

Oba typy iontů totiž vytvoří v okolí katody zmiňovanou dvojvrstvu, která funguje v tomto případě jako jakási „bariéra“, která brání dalšímu uvolňování iontů nesoucích elektrický náboj (a tedy způsobujících průchod elektrického proudu) do roztoku

Elektrické napětí, při kterém se přestane hodnota elektrického proudu zvyšovat, se nazývá **půlvlnný potenciál**. Hodnota tohoto potenciálu popisuje střed nárůstu polarizační křivky a závisí na

použité kombinaci elektrod a [elektrolytu](#).

Z fyzikálního hlediska je nutné hovořit o elektrickém napětí, které je dáno rozdílem elektrických potenciálů na obou elektrodách. Z hlediska chemické analýzy, která se zabývá jednotlivými prvky (materiál elektrod nebo elektrolyt), se mluví o elektrickém potenciálu, který je typický právě pro konkrétní [chemický prvek](#).

Do základního elektrolytu se přidává navíc další elektrolyt (např. kyselina), aby se zvýšila vodivost celého roztoku. Rtuťová elektroda tvořená kapkou rtuti odkapávající z [kapiláry](#) zobrazené na obr. 111 (resp. obr. 112) se pro každé měření vytváří nová.

V polarografii je nejčastěji používáno k analýze roztoků tříelektrodové zapojení, které je schematicky zobrazené na obr. 112. Jak už z názvu vyplývá, používají se tři elektrody:

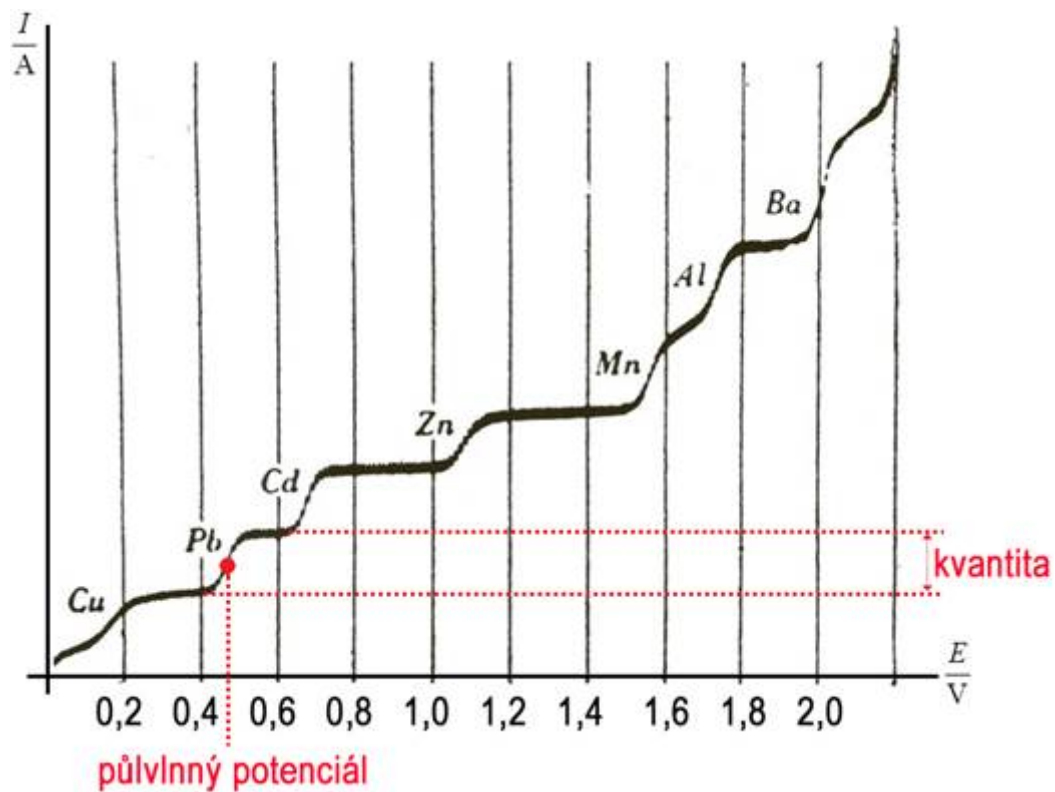
1. [referenční elektroda](#) - označená číslem 1; nejčastěji se jedná o argentchloridovou nebo kalomelovou elektrodu a jedná se o nepolarizovatelnou elektrodu;
2. [pracovní elektroda](#) - označená číslem 2; jedná se o polarizovatelnou elektrodu tvořenou nejčastěji rtutí, která ve formě kapek o průměru přibližně 1 mm odkapává z úzké kapiláry vedoucí ze zásobníku rtuti, do něhož je přiveden platinový vodič, umístěného 20 cm až 100 cm nad roztokem;
3. [pomocná elektroda](#) - označená číslem 3; je vyrobena z inertních materiálů (platina, uhlík, ...) a má větší povrch než elektroda pracovní.

Skutečnost, že se rtuťová elektroda neustále obnovuje, zaručuje reprodukovatelnost měření se stejnými počátečními podmínkami. Navíc při probíhající elektrolýze podléhá chemickým změnám jen malé množství látky. Proto je možné měření opakovat vícekrát se stejným vzorkem.

Elektrický proud roztokem prochází mezi pomocnou elektrodou a pracovní elektrodou. Elektrický potenciál pracovní elektrody je měřen mezi pracovní elektrodou a referenční elektrodou. Během měření nejsou většinou sledovány elektrochemické [reakce](#) probíhající na pomocné elektrodě.

Již dříve uvedený komentář: správně by se mělo používat označení *elektrické napětí* pracovní elektrody, protože se jedná o [veličinu](#) danou rozdílem dvou elektrických potenciálů, ale v literatuře věnované chemii (resp. polarografii) se používá tato terminologie.

Z naměřených dat lze sestavit křivku zobrazenou v grafu na obr. 113. Z této křivky pak lze stanovit nejen hodnoty půlvlnných potenciálů a na základě nich určit chemické složení elektrolytu, ale také určit množství daného prvku obsaženého v příslušném elektrolytu.



Obr. 113

© Encyklopedie Fyziky (<http://fyzika.jreichl.com>); Jaroslav Reichl, Martin Všeticka

Licence <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/> zakazuje úpravy a komerční distribuci.