

# Polarografija

Kolegij: Elektrokemija

# Ciljevi predavanja

- Definirati pojam polarografije i dati kratak povijesni pregled razvoja polarografskih metoda
- Objasniti dizajn i princip rada kapajuće živine elektrode
- Dati kvantitativni opis procesa koji definiraju mjereni signal tijekom polarografskog eksperimenta
- Prezentirati mogućnosti primjene polarografije
- Istaknuti prednosti i navesti nedostatke kapajuće živine elektrode

# Definicija

Polarografija – voltometrija uz korištenje kapajuće živine elektrode (KŽE) kao radne elektrode

- Klasična polarografija (dc-polarografija) – linearna promjena potencijala tijekom vremena
- Ostale polarografske metode – složenije sekvence varijacije potencijala



# Voltametrijske metode

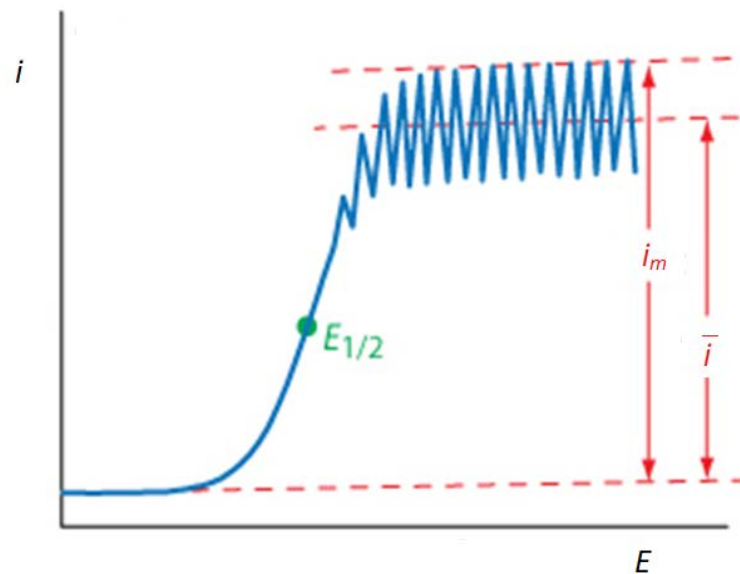
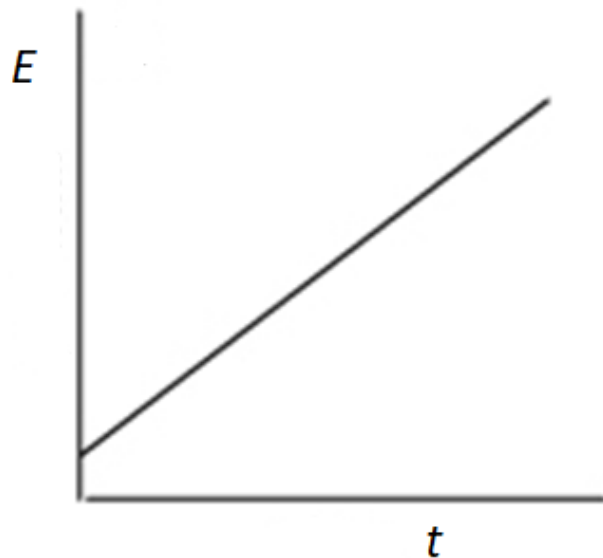
pobuda

NAPON



odziv

STRUJA



# Jaroslav Heyrovsky



- „otac” polarografije
- 1921. Izumio polarograf
- 1959. Nobelova nagrada za kemiju

*„...for his discovery and development of the polarographic methods of analysis”.*

1950. Lingane, Loveridge – semikvantitativno uzeli u obzir sferičnu difuziju

1953. Koutecky – rigorozna korekcija na sferičnost

[1] J. Heyrovsky, *The trends of polarography*, Nobel lecture, 1959.

# Dionyz Ilkovič



*D. Ilkovič*

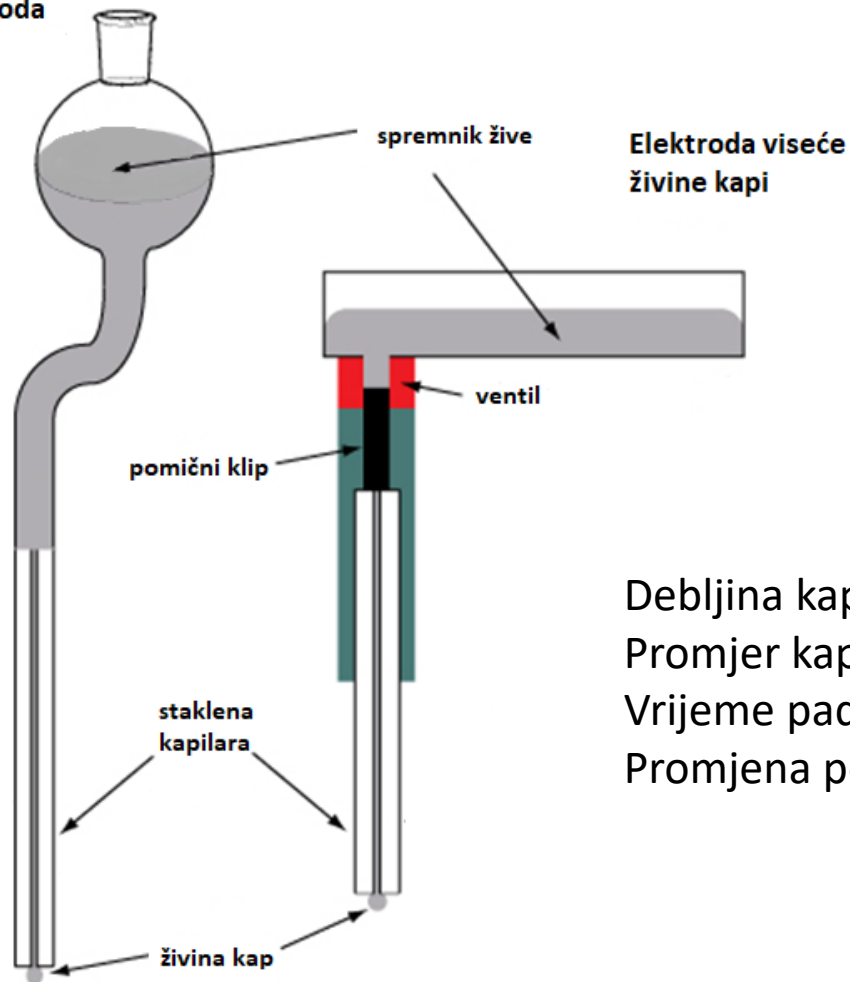
- 1930 diplomand u laboratoriju J. Heyrovskog
- 1933. Kvantitativna karakterizacija difuzijske struje – Ilkovičeva jednadžba

*„This is the most exact electrochemical law announced since Faraday’s laws in 1833.”*[1]

- Teorijski opis i objašnjenje *i* vs. *E* krivulja

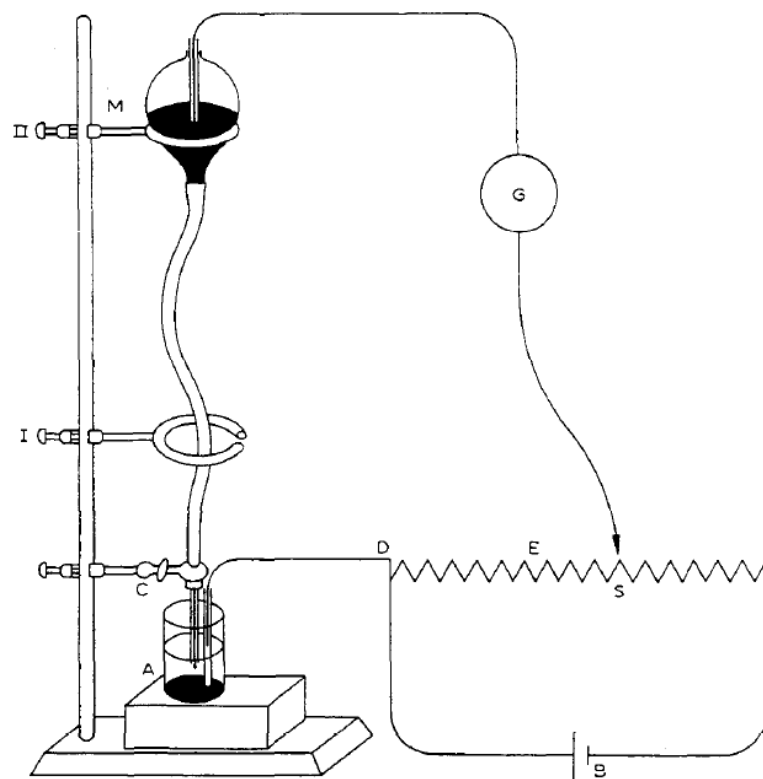
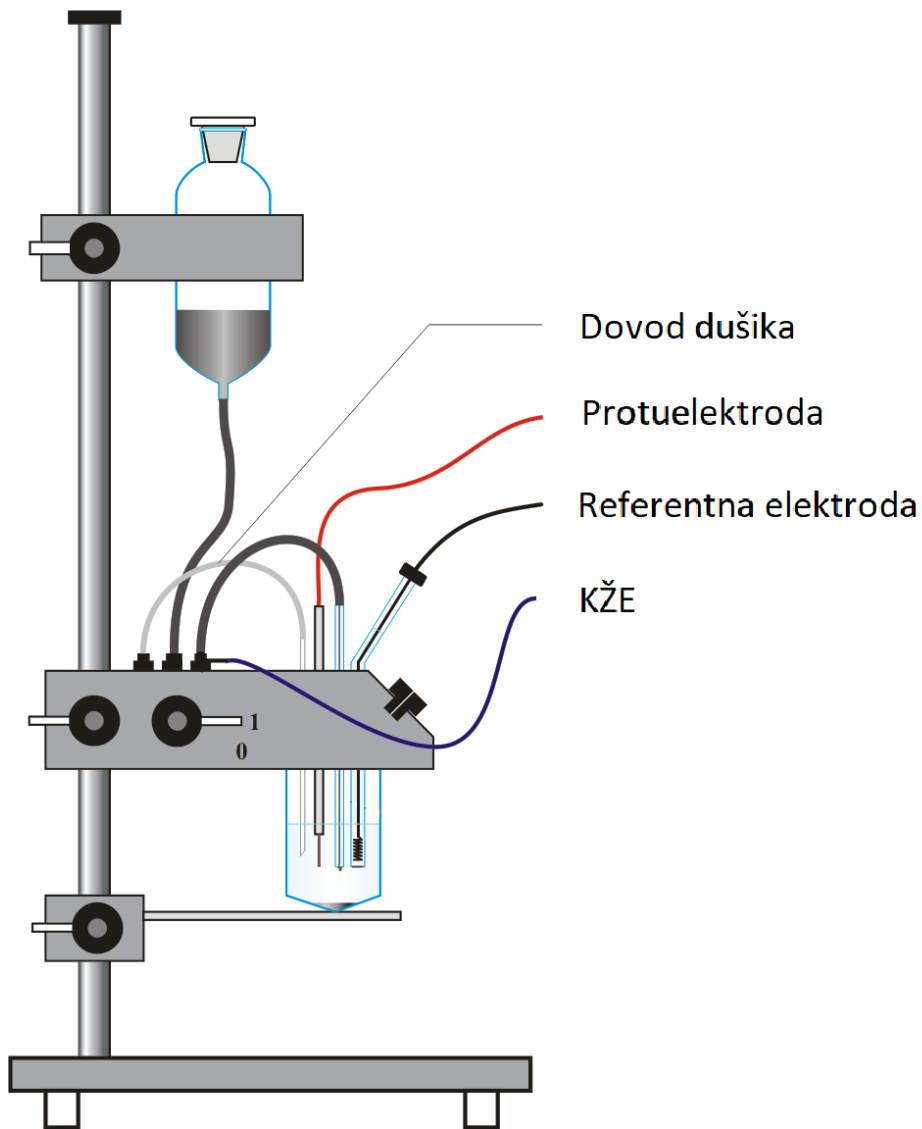
# Shematski prikaz kapajuće živine elektrode i elektrode viseće živine kapi

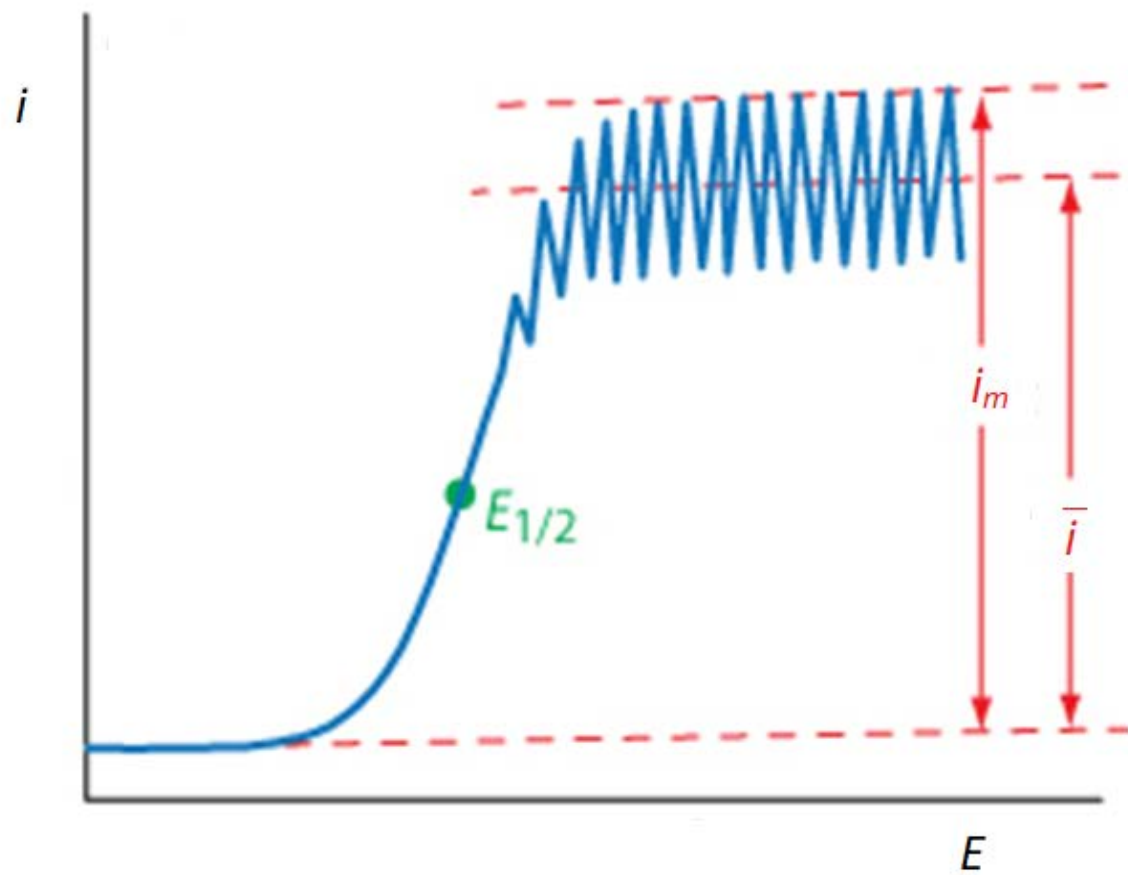
Kapajuća živina elektroda



Debljina kapilare - 50  $\mu\text{m}$   
Promjer kapi prije padanja - 1 mm  
Vrijeme padanja kapi - 2 do 6 s  
Promjena potencijala - 1 - 3 mV/s

# Shematski prikazi eksperimentalnog sustava za polarografiju





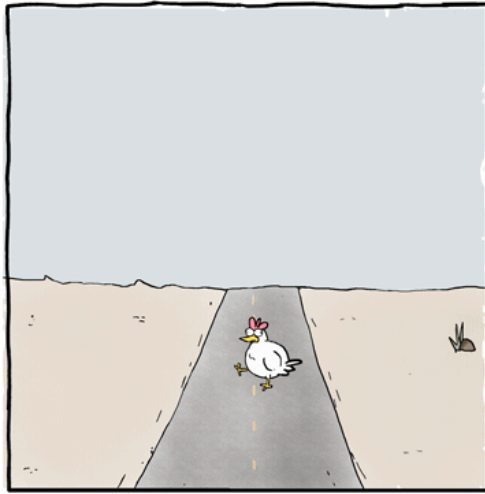
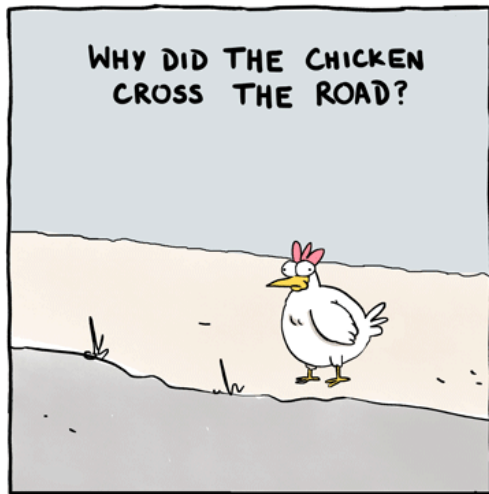


# Što uzrokuje pojavu struje?

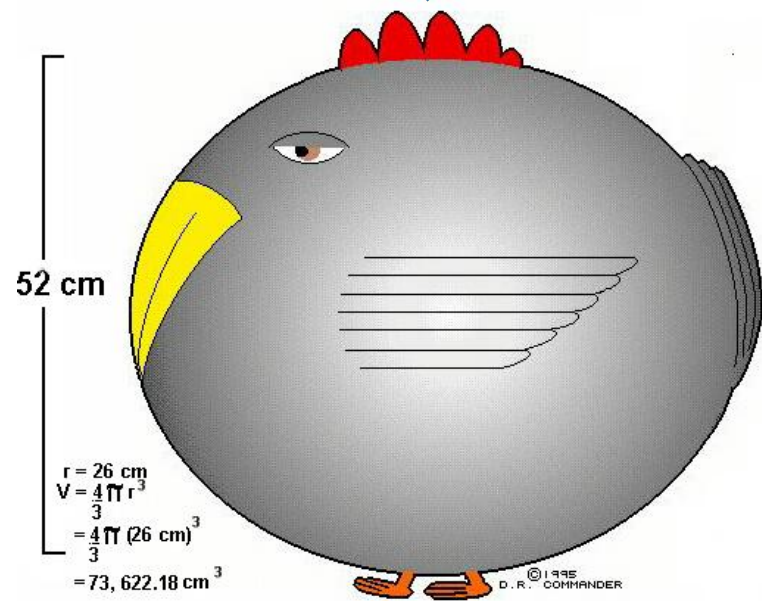
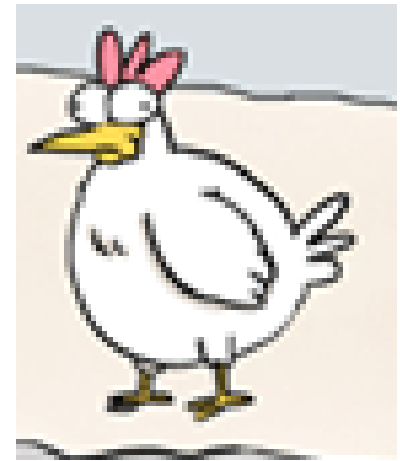
- Faradayska struja – posljedica kemijske reakcije
- Kapacitativna struja – posljedica promjene naboja u električnom dvosloju
- Struja prijenosa – posljedica migracije čestica prema elektrodama



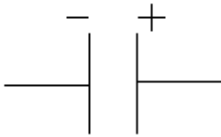
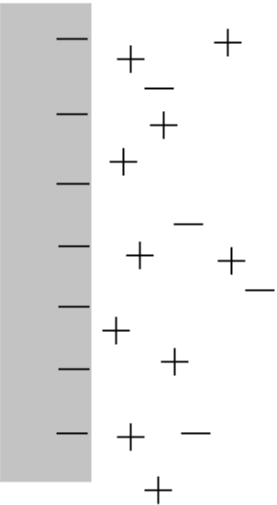
**Kvantitativni opis pojedinih doprinosa mjerenom signalu?**



yesterdayspopcorn.com



**Idealno polarizabilna elektroda** – elektroda na kojoj ne može doći do izmjene elektrona s otopinom, odnosno na kojoj nisu moguće ni reakcije redukcije ni oksidacije



$$C = \frac{q}{E}$$

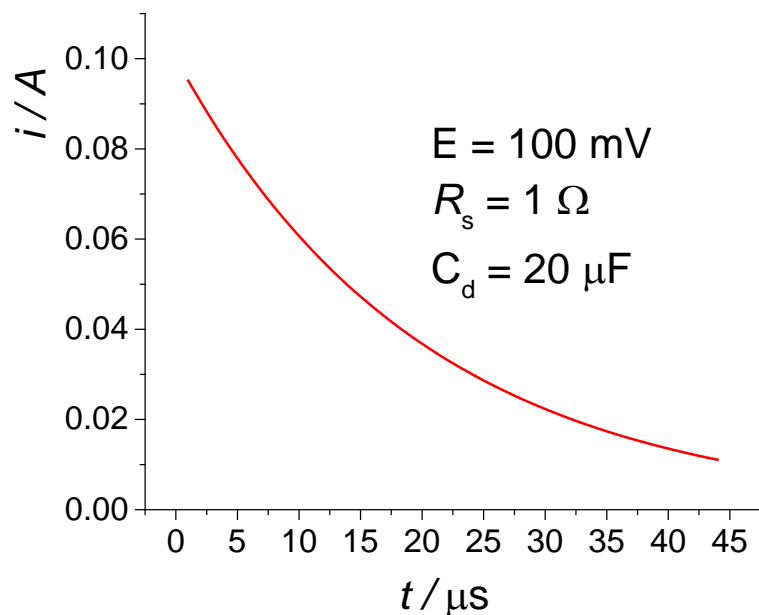
Idealno polarizabilna elektroda



**kondenzator**

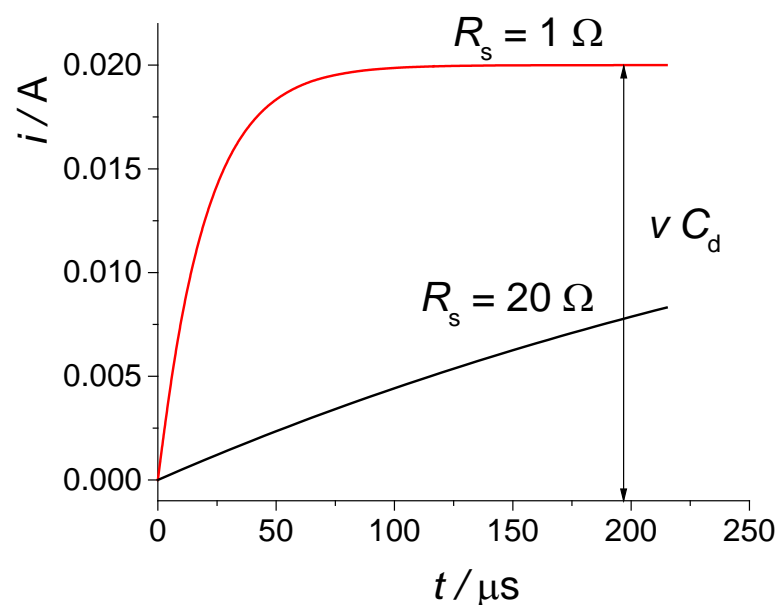
## Struja nabijanja kondenzatora uz konstantni potencijal

$$i = \frac{E}{R_s} e^{-t/R_s C_d}$$



## Struja nabijanja kondenzatora uz konstantnu promjenu potencijala

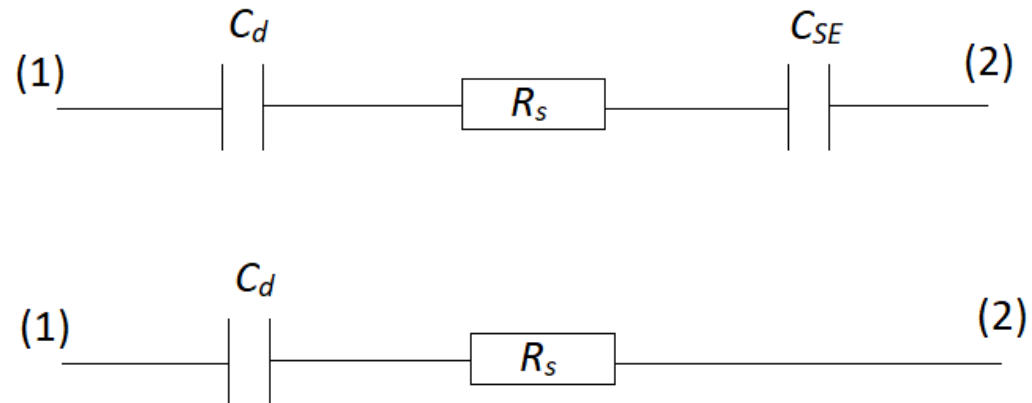
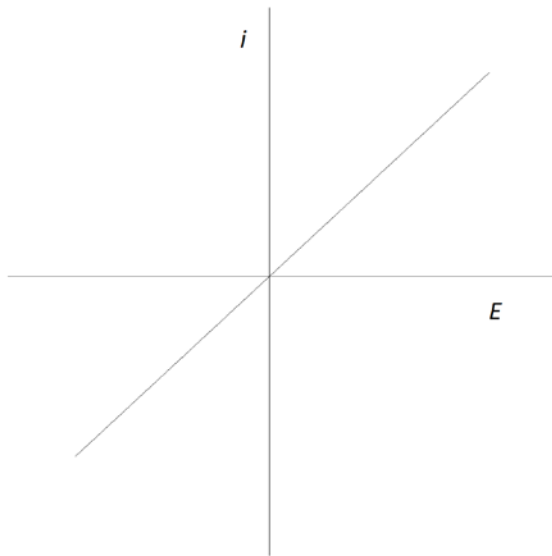
$$i = v C_d (1 - e^{-t/R_s C_d}), \quad v = \frac{dE}{dt}$$



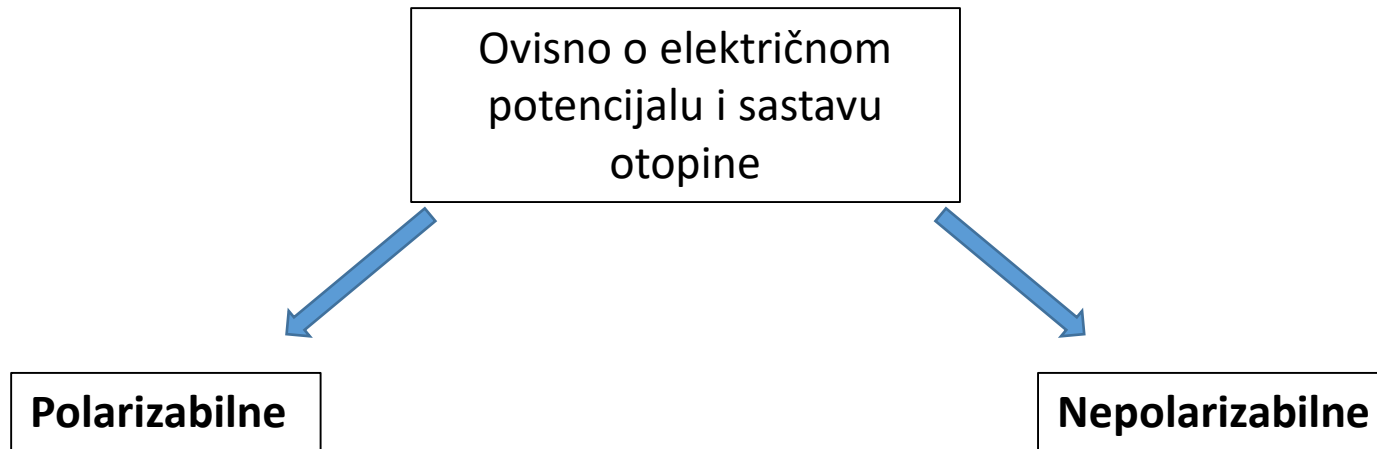
# Idealno nepolarizabilna elektroda

- na elektrodi se događa elektrokemijska reakcija i struja je isključivo posljedica reakcije
- Jakost struje je proporcionalna potencijalu elektrode

$$i = \frac{E}{R_s}$$



# Svojstva i ponašanje realnih elektroda?

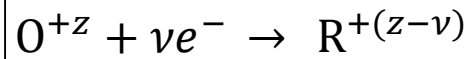


- Umjerene vrijednosti potencijala
- Odsutnost elektroaktivnih vrsta
- Spora kinetika oksidacije ili redukcije otapala

- Više (apsolutne) vrijednosti potencijala
- Prisutnost elektroaktivnih vrsta
- Brza kinetika oksidacije ili redukcije depolarizatora

Elektroaktivna vrsta = depolarizator

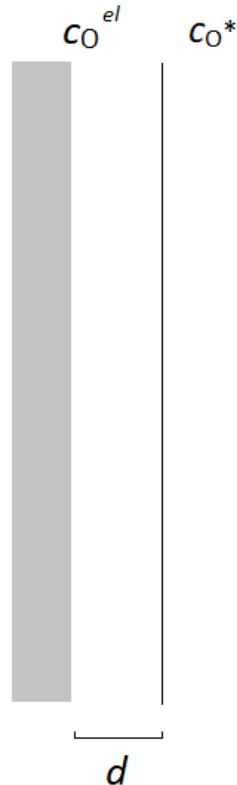
# Difuzijska struja



- Reakcija se događa na elektrodi
- Redukcija vrlo brza
- Difuzijski kontrolirana kinetika reakcije

## 1. Fickov zakon

$$J_{\text{O}} = -D_{\text{O}} \frac{dc_{\text{O}}}{dx} \approx D_{\text{O}} \frac{c_{\text{O}}^* - c_{\text{O}}^{el}}{d}$$



## *difuzijski sloj*

- Izostanak konvekcijskog strujanja – miješanje otopine ne uzrokuje gibanje molekula depolarizatora unutar tog sloja
- Elektromigracija depolarizatora minimizirana zbog prisutnosti potpunog elektrolita
- Difuzija – jedini mogući način transporta elektroaktivne tvari prema elektrodi

$$i_d = \nu F A J_{\text{O}} = \nu F A c_{\text{O}}^* \sqrt{\frac{D_{\text{O}}}{\pi t}}$$

## **Cottrellova jednađžba**

# Difuzijska struja na kapajućoj živinoj elektrodi



$$i_d = \nu F A c_0^* \sqrt{\frac{D_0}{\pi t}}$$

$$D_0(K\check{Z}E) = \frac{7}{3} D_0$$

**Ilkovičeva jednadžba**

$$i_d(t) = 708 \nu m^{2/3} D_0^{1/2} t^{1/6} c_0^*$$

Brzina istjecanja žive – konstantna

$$m = \frac{dm(Hg)}{dt} = \frac{\overset{\text{masa jedne kapi}}{m_k}}{\underset{\text{vrijeme trajanja jedne kapi}}{\tau}}$$

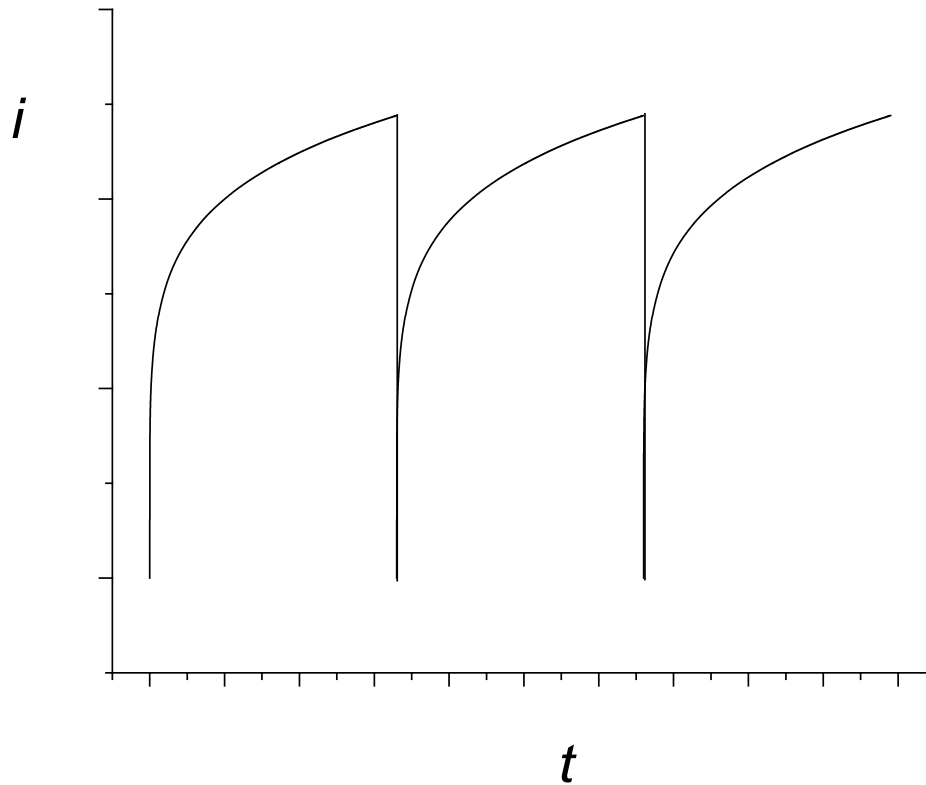
$$A = 4\pi r^2 = \pi^{1/3} \left( \frac{6tm_k}{\tau\rho(Hg)} \right)^{2/3}$$



# $i$ vs. $t$ krivulja

difuzijom kontrolirani uvjeti

$$i_d(t) = 708 \nu F m^{2/3} D_0^{1/2} t^{1/6} c_0^*$$



# Informacija maksimalne difuzijske struje

kvantitativna karakterizacija sastava otopine

$$i_d(max) = 708 \nu F m^{2/3} D_O^{1/2} \tau^{1/6} c_O^* \longrightarrow i_d(max) = k c_O^*$$

- Konstanta ovisna o karakteristikama elektrode i vrsti analita
- Moguće je odrediti jednostavnim pokusima s otopinom poznatog sastava (baždarni pravac ili metoda dodatka standarda)

$$\overline{i_d} = 607 \nu F m^{2/3} D_O^{1/2} \tau^{1/6} c_O^* \longleftarrow \text{Srednja difuzijska struja}$$

# Ovisnost struje o potencijalu

$$c_0^{el} \neq 0$$

$$c_0^{el} = 0$$

$$i = \nu F A c_0^* \frac{\sqrt{D_O/\pi t}}{1 + \sqrt{\frac{D_O}{D_R}} e^{\frac{\nu F(E-E^\circ)}{RT}}}$$

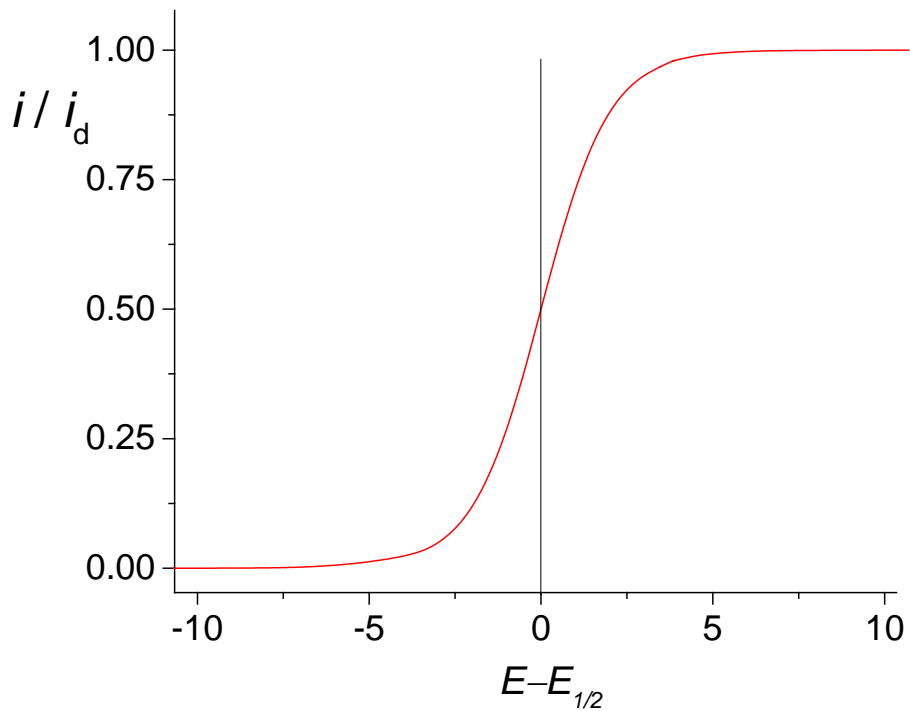
$$i_d = \nu F A c_0^* \sqrt{D_O/\pi t}$$



## Heyrovsky-Ilkovičeva jednadžba

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad E_{1/2} = E^\circ - \frac{RT}{\nu F} \ln \sqrt{\frac{D_O}{D_R}}$$

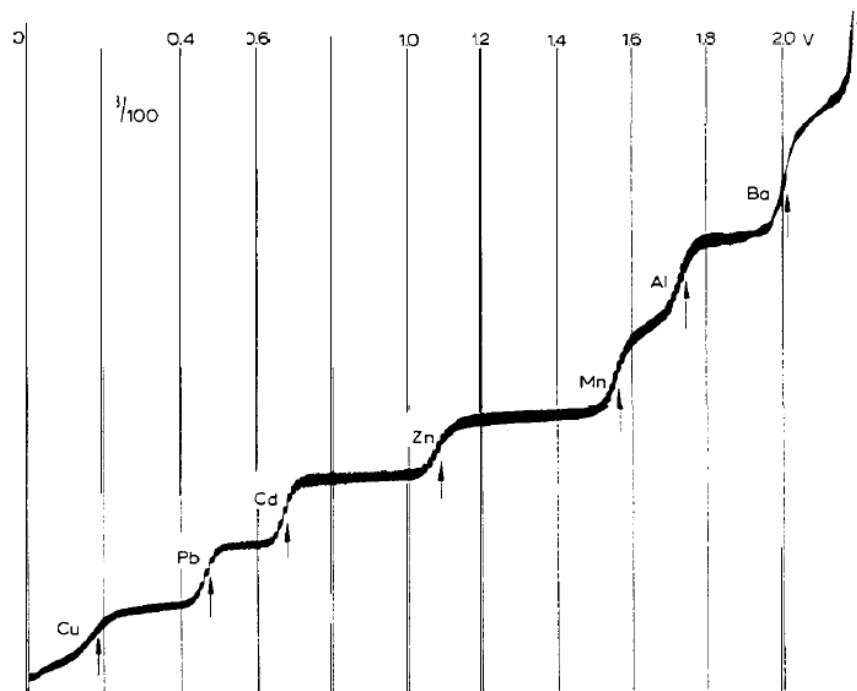
# Polarografski val



Poluvalni potencijal



kvalitativna karakterizacija sastava



# Prednosti kapajuće živine elektrode

- Ujednačeno spontano istjecanje žive
- Obnavljanje površine elektrode
- „obnavljanje” otopine u neposrednoj blizini elektrode konvekcijskim strujanjem
- Nastajanje amalgama s brojnim metalima
- Širok raspon potencijala - gotovo idealno polarizabilna elektroda u čistoj vodi



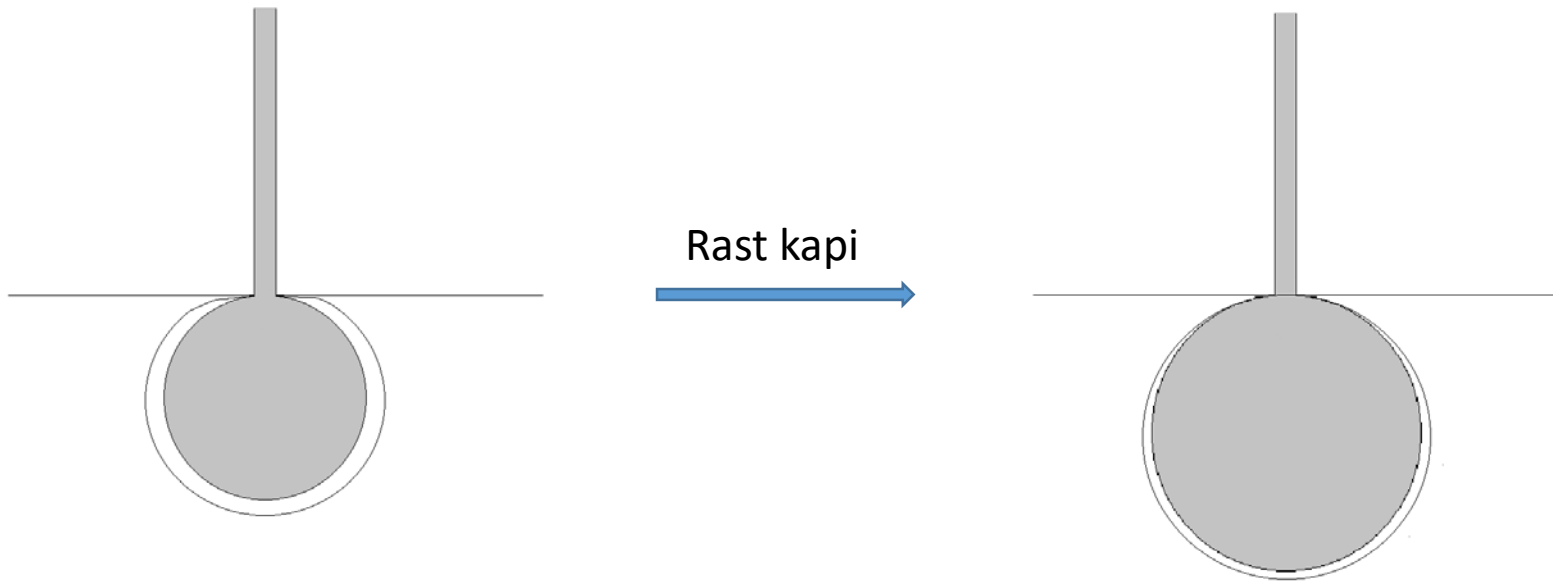
**Izrazita reproducibilnost  $i$  vs.  $E$  krivulja**

# Nedostatak KŽE

Visoka kapacitativna struja



Relativno niska osjetljivost ( $c^* > 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ )



- Povećanje površine elektrode
- Stanjenje električnog dvosloja

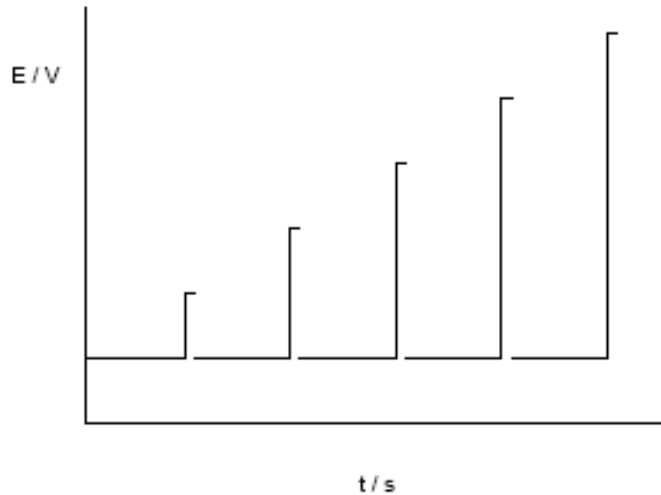


**Pojava kapacitivne struje**

$$i_c = C_d(E_z - E) \frac{dA}{dt}$$

$$i_c = 0,00567C_d(E_z - E)m^{2/3}t^{-1/3}$$

## Pulsna polarografija



Trajanje kapi - 1 s

Trajanje pulsa - 50  $\mu$ s

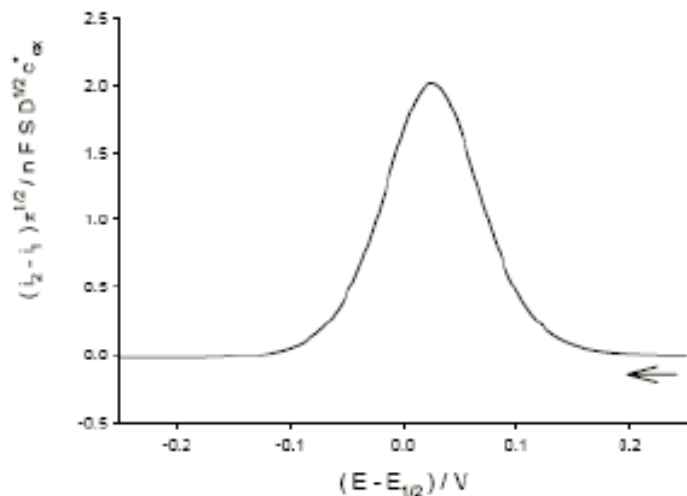
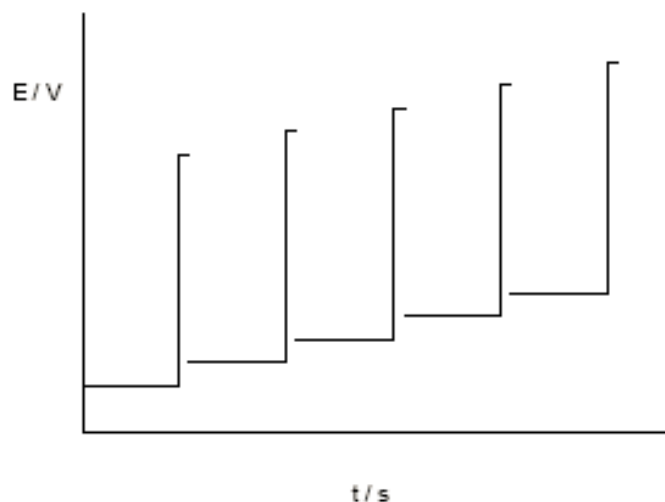
Kapacitativna struja nabijanja električnog dvosloja mnogo manja od kapacitativne struje stanjenja dvosloja zbog povećanja površine kapi

Pri kraju života kapi najmanja promjena površine

- Potencijal se narine tek pri kraju života kapi
- Bilježi se struja nakon povećanja potencijala
- Minimizacija doprinosa kapacitativne struje voltamogramu



## Diferencijalna pulsna polarografija



$$\Delta\Phi = \frac{1}{1+e^{\varphi_1}} \left( \frac{1}{\sqrt{t_1+t_p}} - \frac{1}{\sqrt{t_1}} \right) + \left( \frac{1}{1+e^{\varphi_2}} - \frac{1}{1+e^{\varphi_1}} \right) \cdot \frac{1}{\sqrt{t_p}}$$

$$\Delta\Phi = \frac{(i_2 - i_1)\sqrt{\pi}}{nFS c_{ox}^* \sqrt{D}}$$

$t_1$  – trajanje periode prije pulsa

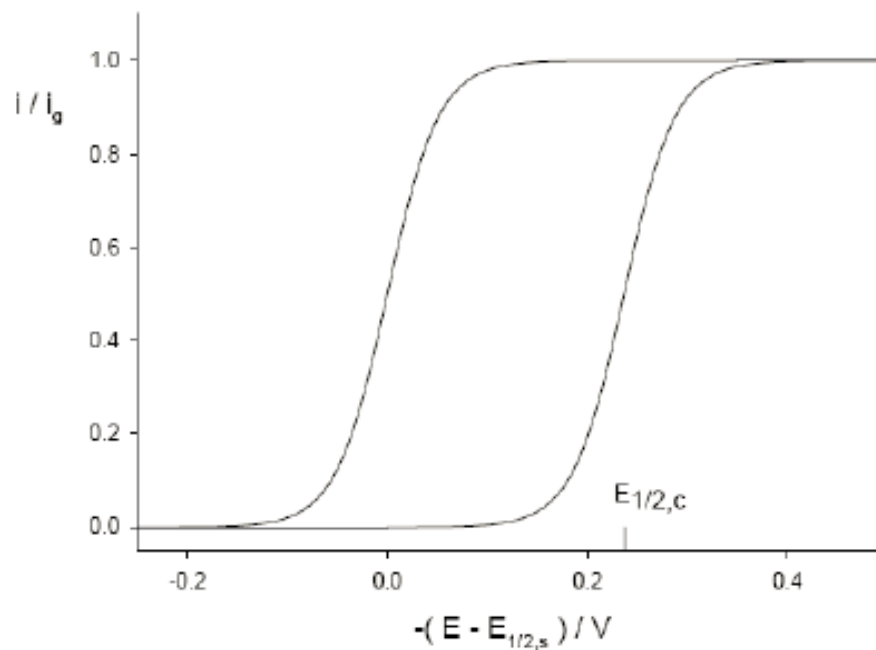
$t_p$  – trajanje pulsa

$$\varphi_2 = \frac{nF}{RT} (E_2 - E^0) \quad \text{potencijal pulsa}$$

$$\varphi_1 = \frac{nF}{RT} (E_1 - E^0) \quad \text{potencijal rampe.}$$

- Diferenciran signal dva analita koja se reduciraju pri različitim potencijalima
- Povećava se osjetljivost prema analitu niže koncentracije

## Polarografsko određivanje konstanti ravnoteže kompleksiranja



$$E_{1/2,c} = E_{1/2,s} - \frac{RT}{nF} \ln \{ 1 + \beta_1 [L] \}$$

$$E_{1/2,c} = E_{1/2,s} - \frac{RT}{nF} \ln(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3 + \dots)$$