

C6200–Biochemické metody

# 13\_ELEKTROCHEMIE

## 13B\_AMPEROMETRIE

Petr Zbořil

# Charakteristika amperometrických metod

- Probíhá elektrodový děj trvale
- Měří se protékající proud (důsledek elektrolýzy aj. pochodů na elektrodě)
- Děje katodické ( $e^-$  do roztoku,  $Me^+$  na elektrodu, katodické větve, obvyklejší
- Děje anodické, opak,  $Me^+$  do roztoku – rozpouštění, anodické větve

# Vedlejší vlivy

- Elektrodový děj  $\Rightarrow$  změny na elektrodě a okolí
  - Vyčerpání aktivní látky v bezprostředním okolí
  - Polarizace elektrod, redukováný kov apod.
- Adsorpce na elektrodu  $\Rightarrow$  změna dvojvrstvy
  - Nabíjecí, kapacitní proudy
- Eliminace x využití

# Vedlejší vlivy

- Eliminace
  - Kapající elektroda – obnovení povrchu, míchání
  - Míchání nucené – pohyb kapaliny, rotace (vibrace) elektrody
  - Odlišení proudů
- Využití
  - Změna kapacitního proudu – charakter adsorbované vrstvy jako dielektrika

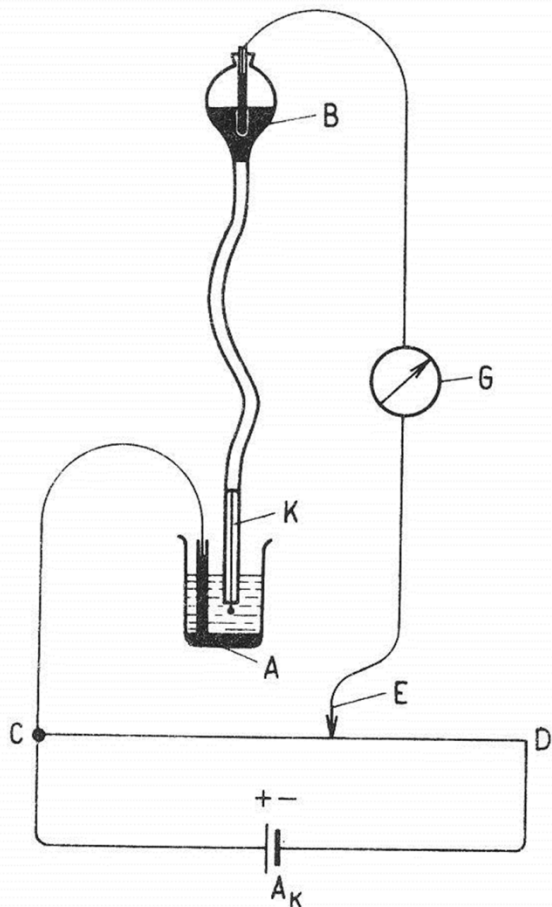
# Způsoby provedení

- **Kontrolovaný parametr**
  - Potenciál, měří se proud – potenciostatické m.
  - Proud, měří se potenciál – galvanostatické m.
- **Stálost podmínek – změna proudu s časem (při stejném potenciálu) – podle elektrod**
  - Stacionární – tuhé elektrody, visící kapka – voltametrie
  - Nestacionární – kapající elektroda – polarografie

# Polarografie

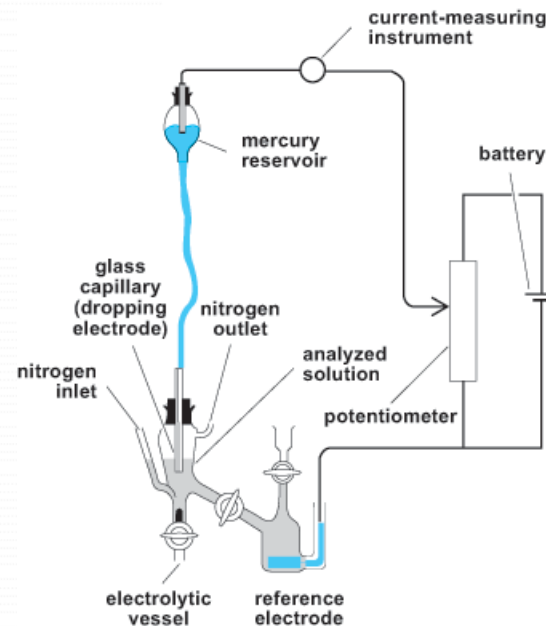
- Kapající rtuťová katoda, anoda o velké ploše
- Vkládá se rostoucí potenciál (záporně – tj. fakticky klesající)
- Měří se proud (většinou katodický, střední hodnota, celkový či složky – dle modifikace)
- Vyvinuta J. Heyrovským a spol. (M. Shikata, D. Ilkovič), NC 1959

# Klasická DCP



Obr. 7.36 Základní zapojení pro polarografii

*K* – rtuťová kapková elektroda,  
*B* – zásobník rtuti, *A* – vrstva rtuti jako anoda, *CD* – odporový drát,  
*E* – smýkavý kontakt, *G* – galvanometr,  
*A<sub>K</sub>* – akumulátor



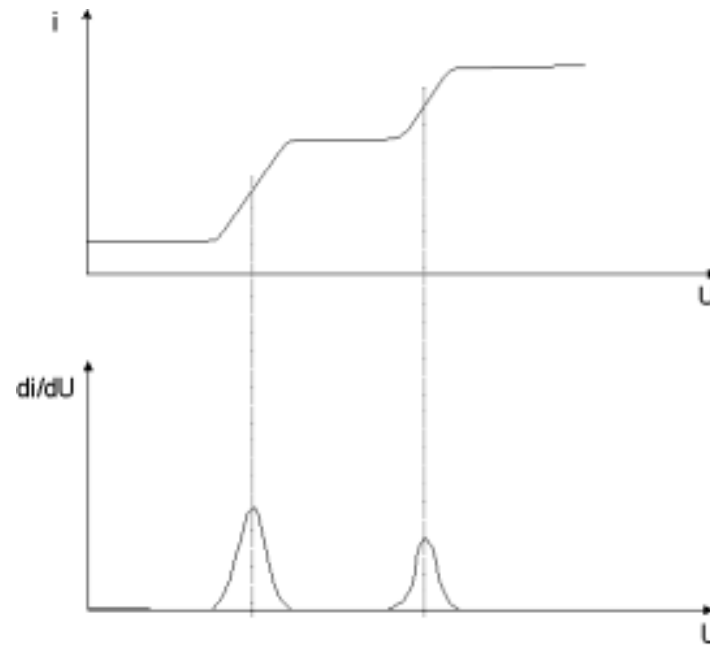
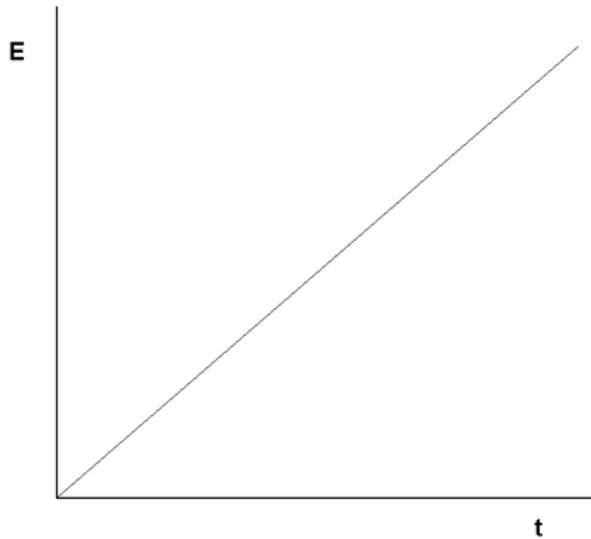
- Schéma DCP

# Klasická DCP

- $I = f(E)$
- Vzrůst  $I$  po dosažení rozkladného potenciálu – probíhá elektrodový děj
- Ohmický a faradaický proud (+nabíjecí)
- Vliv elektrolytu – vodivosti
  - $E = E_p - E_n - I.R$ , dosáhne-li  $E_r$  – pak  $I_d$
- Difusní proud – Ilkovič
  - $I_d = 0,627 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-2/3} \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} m_h^{2/3} \cdot t_1^{1/6} \cdot c$

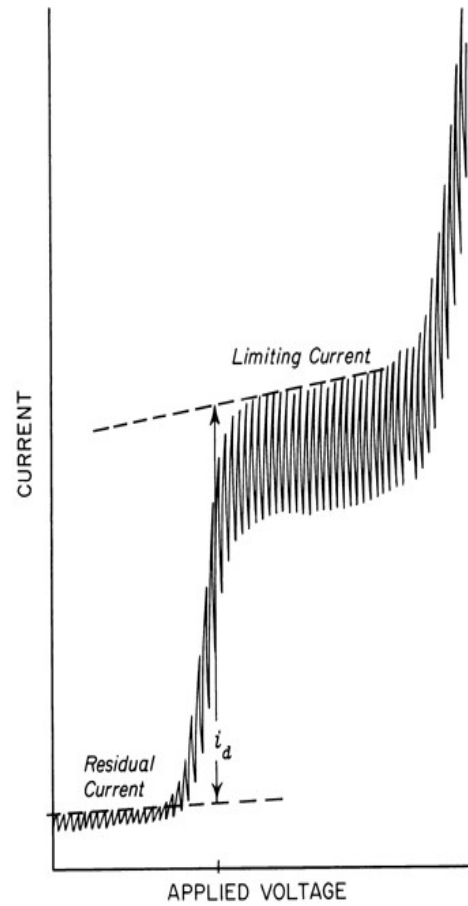


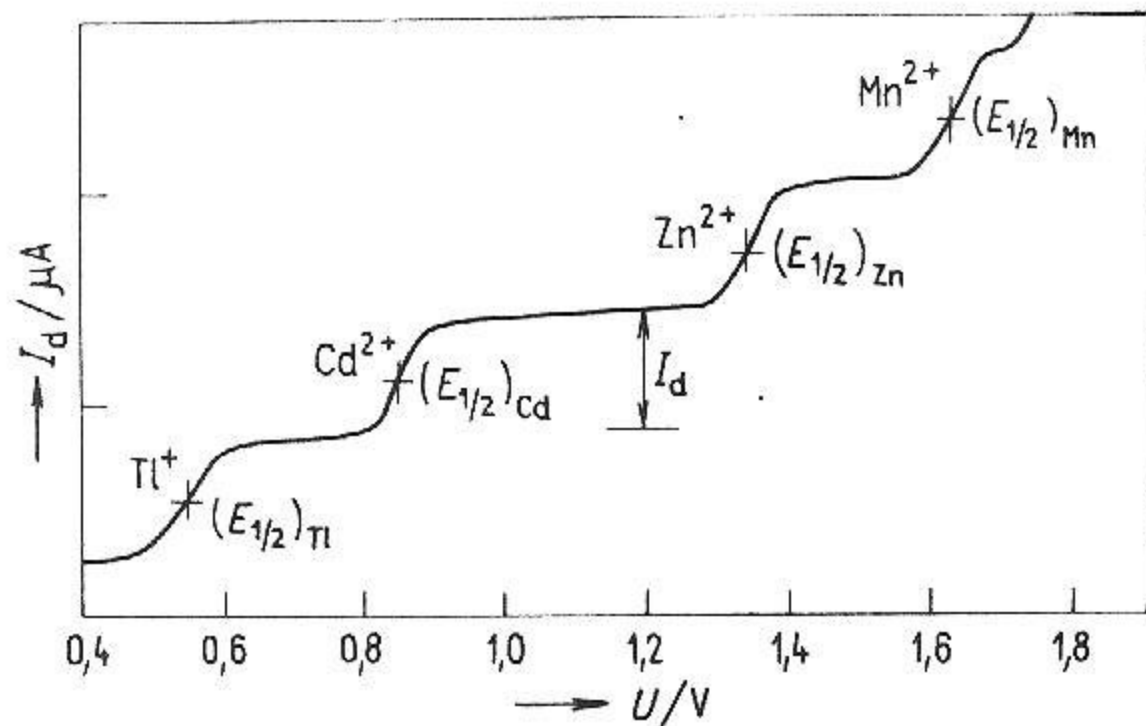
# Klasická DCP



- Časový průběh potenciálu, proudová odezva

# Polarografická vlna





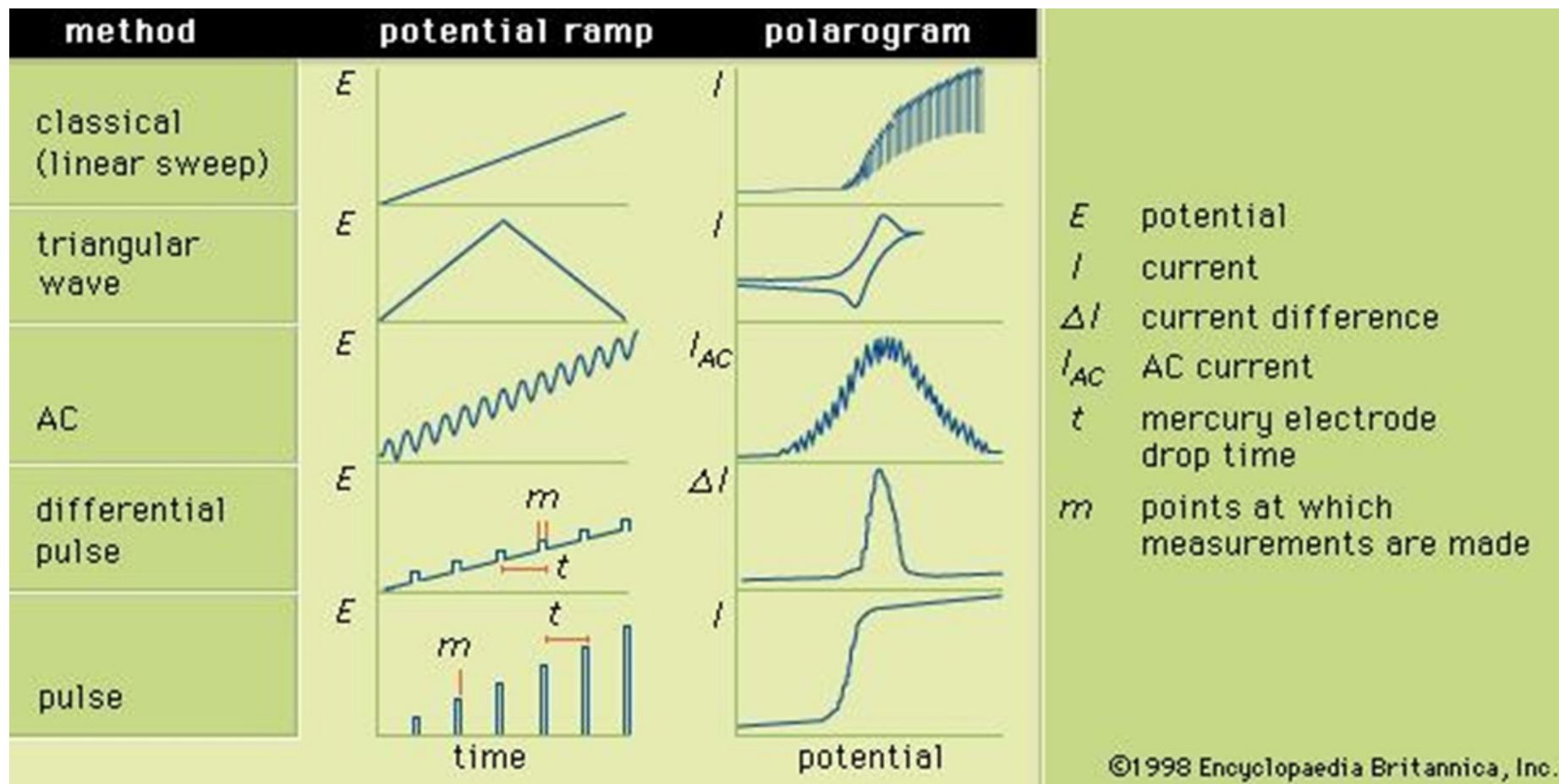
Obr. 7.38 Polarografické křivky s vlnami iontů  $Tl^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  a  $Mn^{2+}$  s vyznačením půlvnových potenciálů  $E_{1/2}$  a výškou vlny ( $I_d$ )

# Užití

- Analytika kovů
- Další redoxaktivní sloučeniny
- Organické látky (P. Zuman)
- Modifikace metody

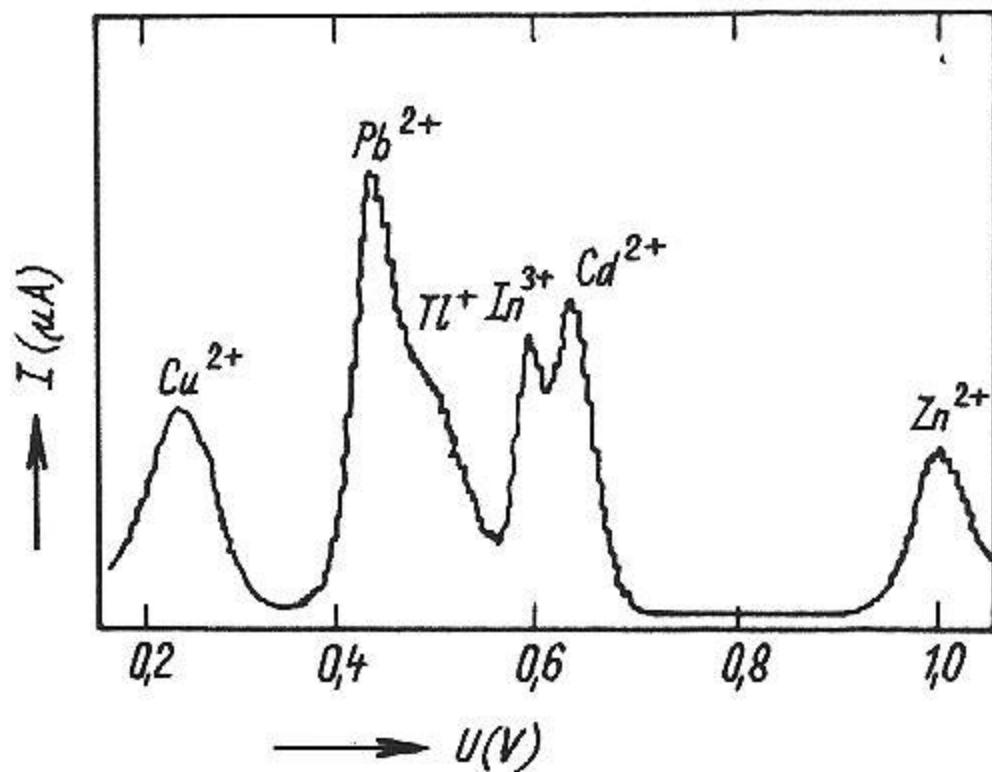
# Modifikace polarografie

- Způsoby vkládání E a měření I



# ACP, SWP

- Polarografie se střídavou složkou
  - Superpozice přes základní „rampu“
  - Sinusoidní nebo čtvercový průběh přidané složky
    - 50 – 100 Hz, 10 – 20 mV resp. 200 Hz, 1 – 50 mV
  - Měření střídavé složky I – záznam má tvar derivace
- Rozlišení reverzibilních a ireverzibilních dějů
  - Reverzibilní výrazné, ireverzibilní malé (O<sub>2</sub> – není nutno odstranit)
- Zvýšení citlivosti díky eliminaci nabíjecího proudu
  - Limit 10<sup>-6</sup> M i 10<sup>-7</sup> M proti 10<sup>-5</sup> M u DCP

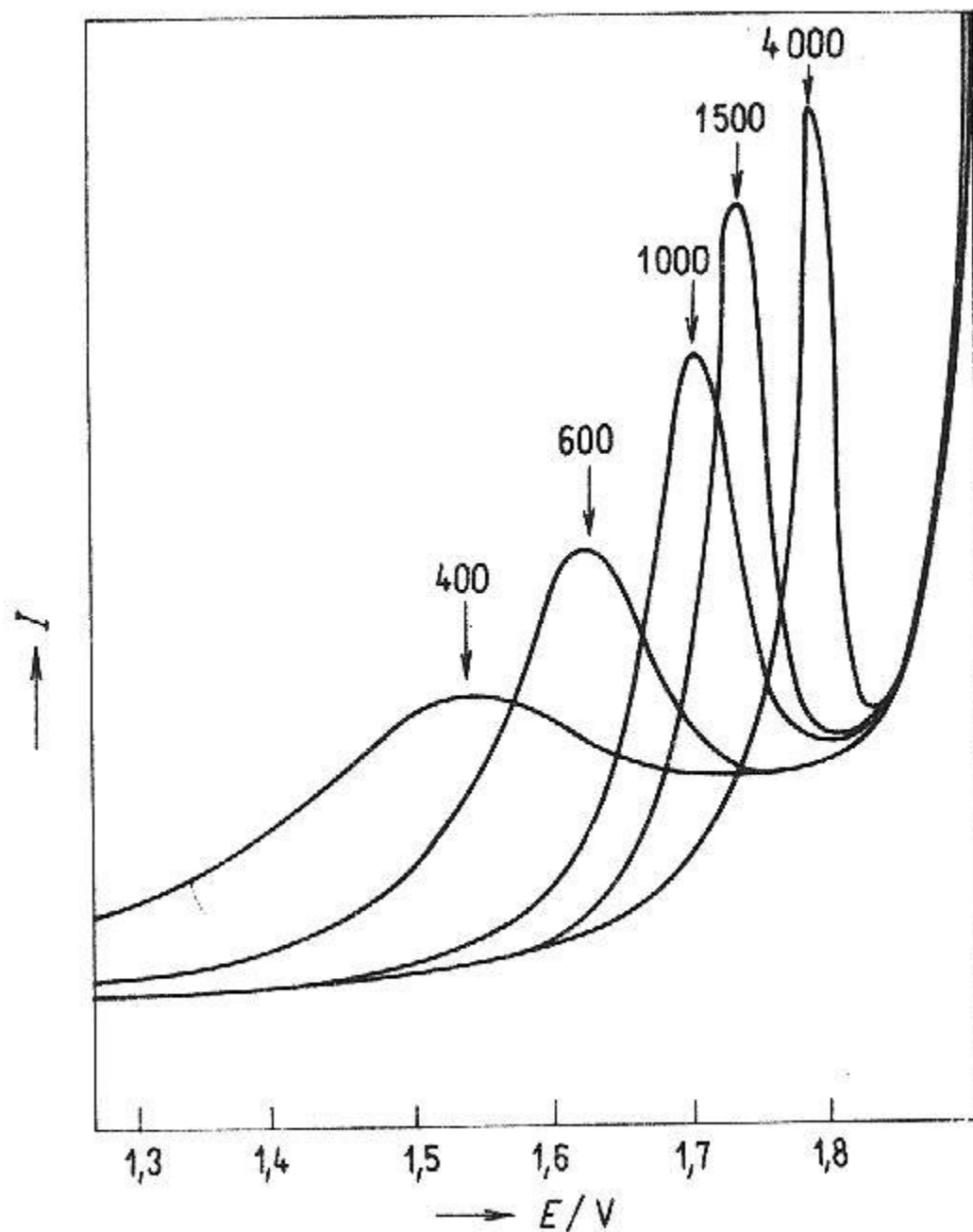


Obr. 7.42 Polarogram s pravoúhlým střídavým napětím (square wave) pro šest kationtů

# Adsorpční pochody

- Tenzometrie – zejména SWP
  - Změna kapacity – vliv adsorpce na rozhraní
  - Konkurence s dipoly vody
  - Změna permitivity
  - Měří se střídavá složka –  $f(C)$

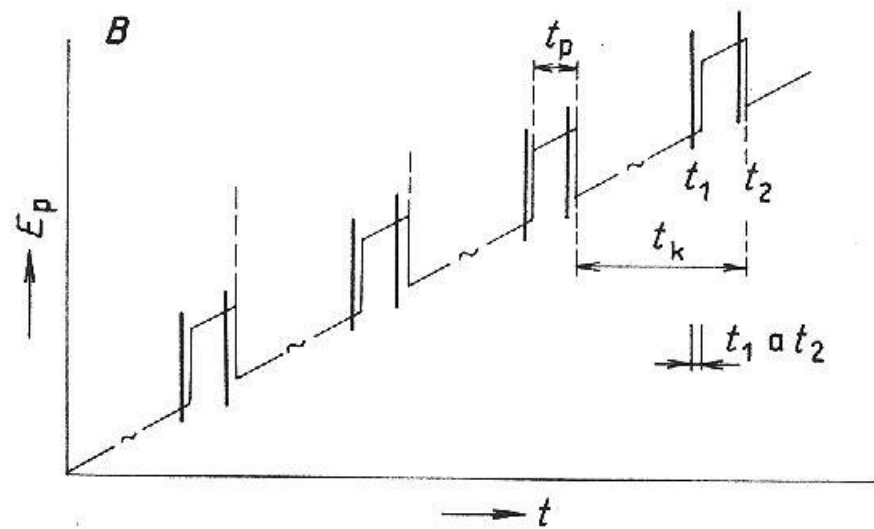
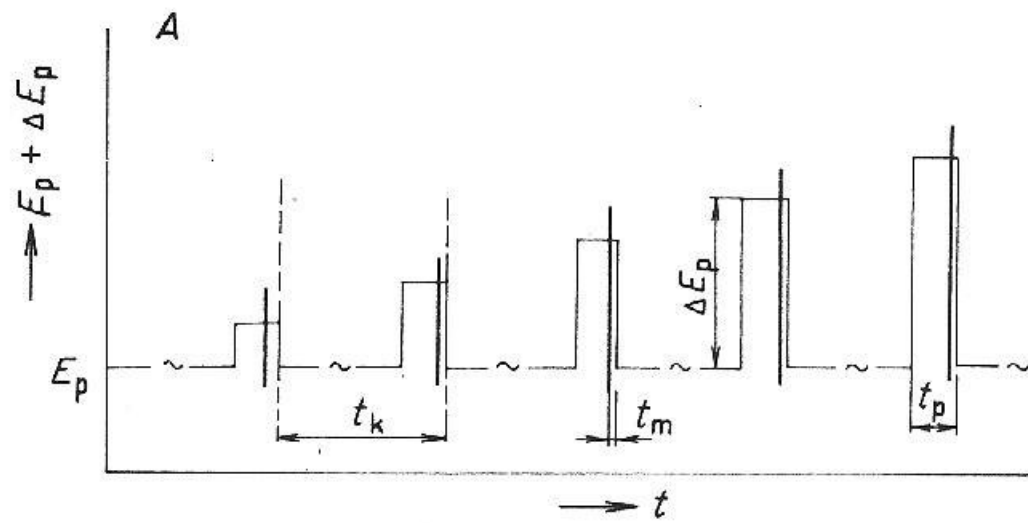




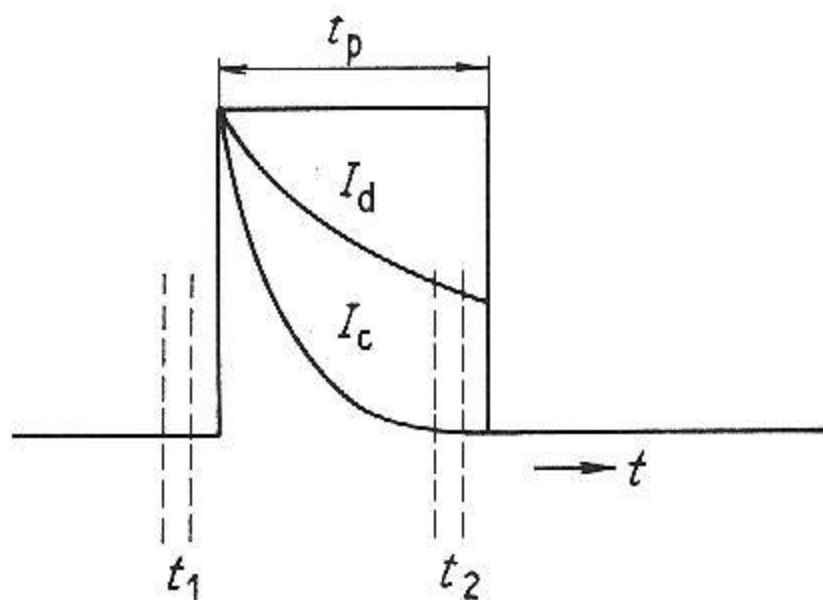
Obr. 7.41 Křivky získané při polarografii AC polyethylenglykolů o různých relativních molekulových hmotnostech (čísla u křivek)

# Pulzní polarografie

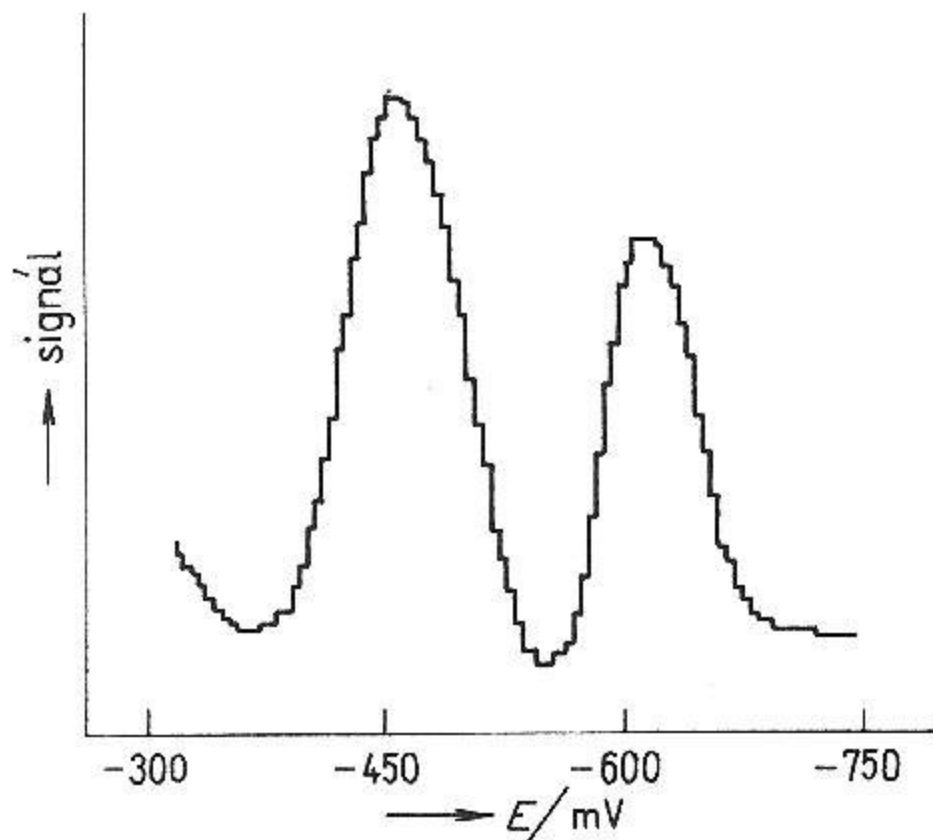
- NPP
  - Měření jedné hodnoty před koncem pulzu
  - Pulz se vkládá ke konci kapky – stálejší podmínky
- DPP
  - Měření 2 hodnot – diference, eliminace kapacitní složky
  - Velká rozlišovací schopnost
  - Metabolity, léčiva, bílkoviny



Obr. 7.43 Schematické znázornění časového průběhu polarizačního napětí v normální pulsní polarografii (NPP) (A) a v diferenční pulsní polarografii (DPP) (B)  $t_k$  — doba kapky RKE,  $t_p$  — doba (šířka) pulsu,  $t_m$  — interval, během kterého se měří proud,  $t_1$  a  $t_2$  — intervaly měření proudu před začátkem pulsu a na konci pulsu



Obr. 7.44 Časový průběh elektrolytického ( $I_d$ ) a kapacitního ( $I_c$ ) proudu  
 $t_p$  — doba pulsu,  $t_1$  a  $t_2$  — intervaly, ve kterých se měří proud



Obr. 7.45 DPP-polarogram  
 $5 \cdot 10^{-7} \text{M-Tl}^+$  a  $5 \cdot 10^{-7} \text{M-Pb}^{2+}$   
v  $0,1 \text{M-NaOH}$

# Voltametrie

- Stacionární elektrody

- Visící Hg kapka
- Pt disky, drátky, plíšky
- Jiné kovy – Au, Ag
- Uhlík – slinutý, práškový (pojidlo)

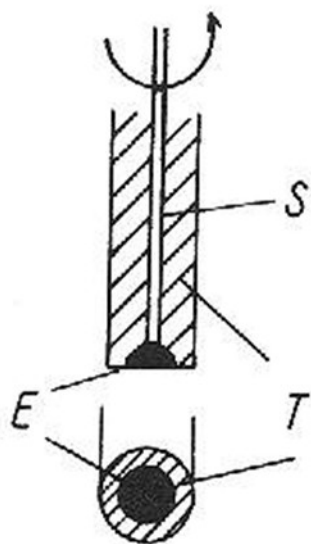
- Nucené míchání

- Míchadla, turbinky – proud kapaliny
- Rotace, vibrace

- Proud

- $I_d = 0,620 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-2/3} \cdot n \cdot F \cdot \Pi \cdot r^2 \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot c$

# Voltametrie



Obr. 7.48 Disková rotační platinová elektroda  
*E* — platina, *T* — PTFE, *S* — vodivý hřídel

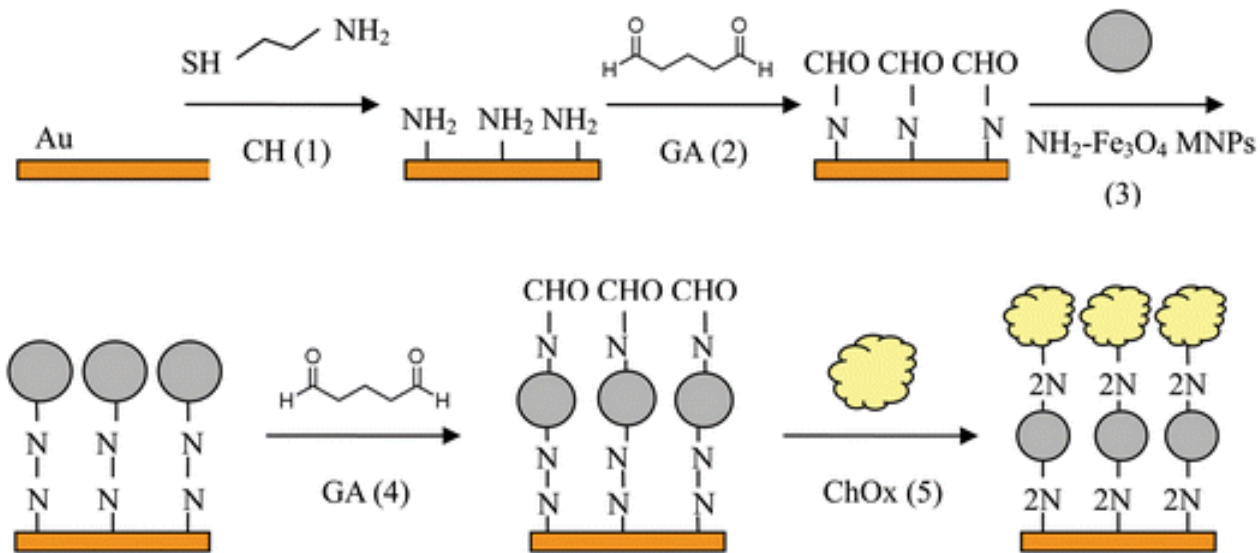
- Rotační disková elektroda

# Aplikace

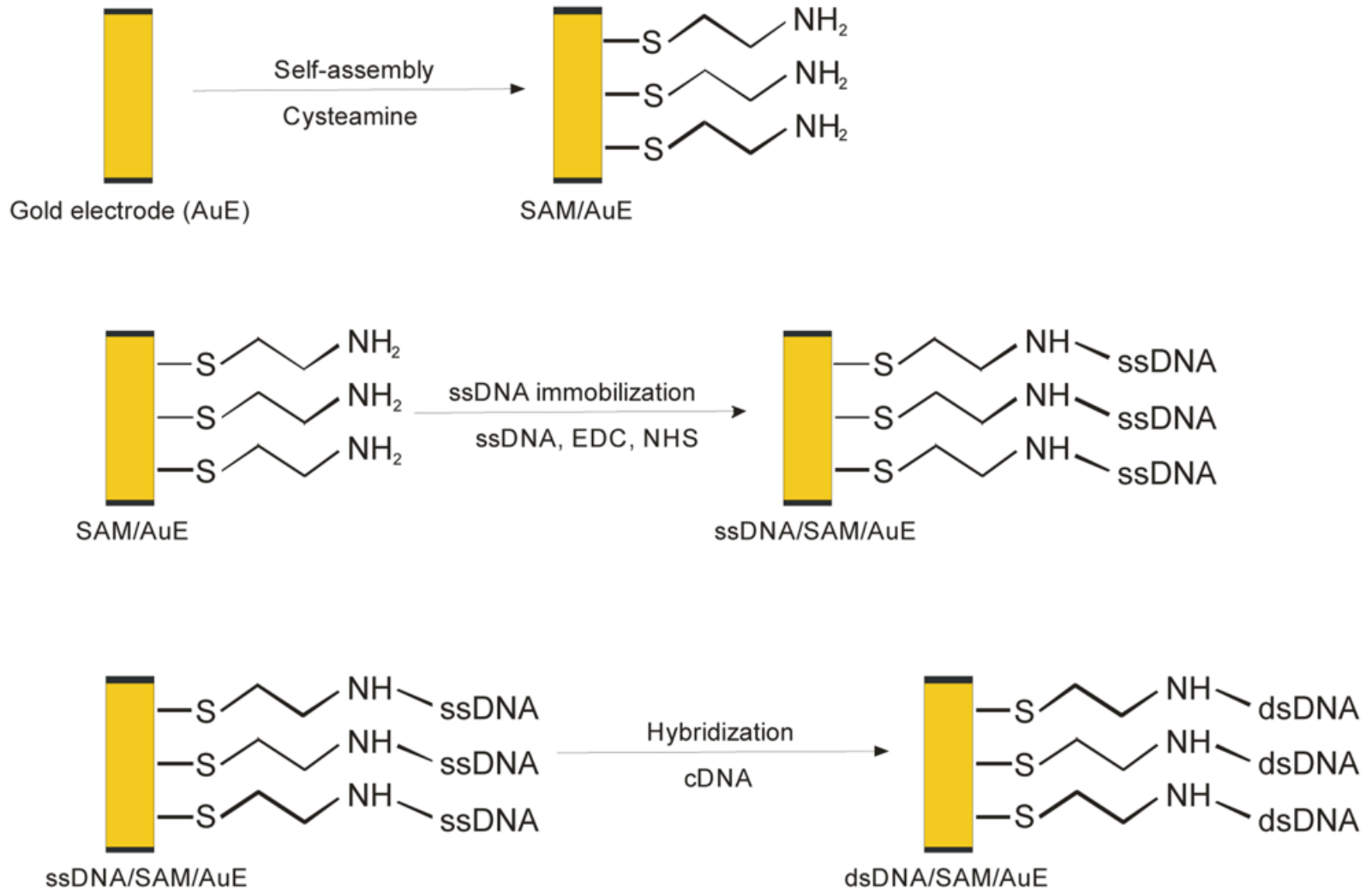
- Analytika
  - metabolity ( $O_2$ ), kovy, určení D, kinetika
- Studium redoxaktivních center (Fe, Zn, FAD, -SH aj.)
- Změny konformace (dostupnost)
- Modifikace povrchu
  - Au, – vazba -SH, C – oxidace – -COOH
- Modifikace smísením s dalšími redoxaktivními látkami – ferocen, enzymy, cyt c



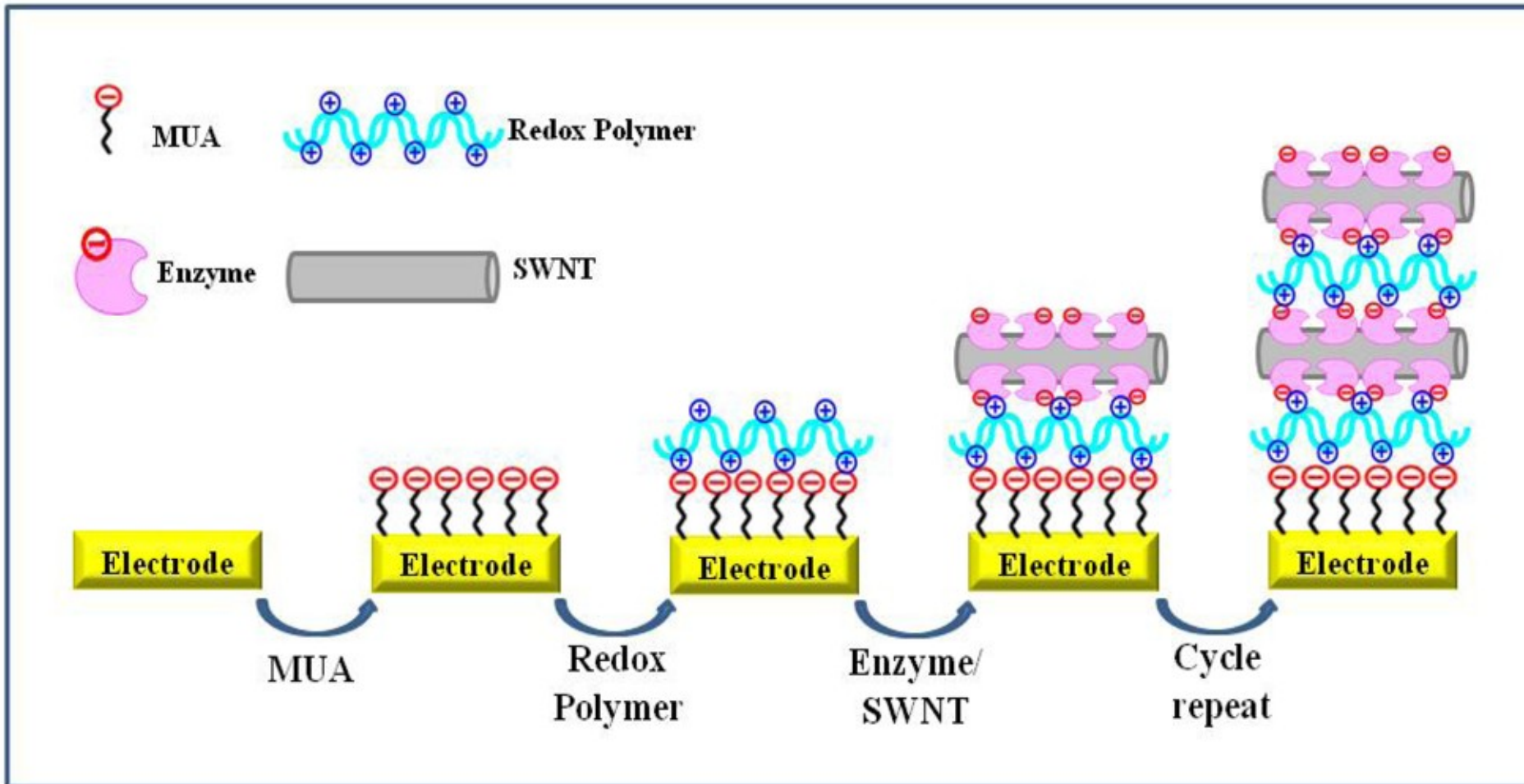
# Modifikace elektrod



# Modifikace elektrod

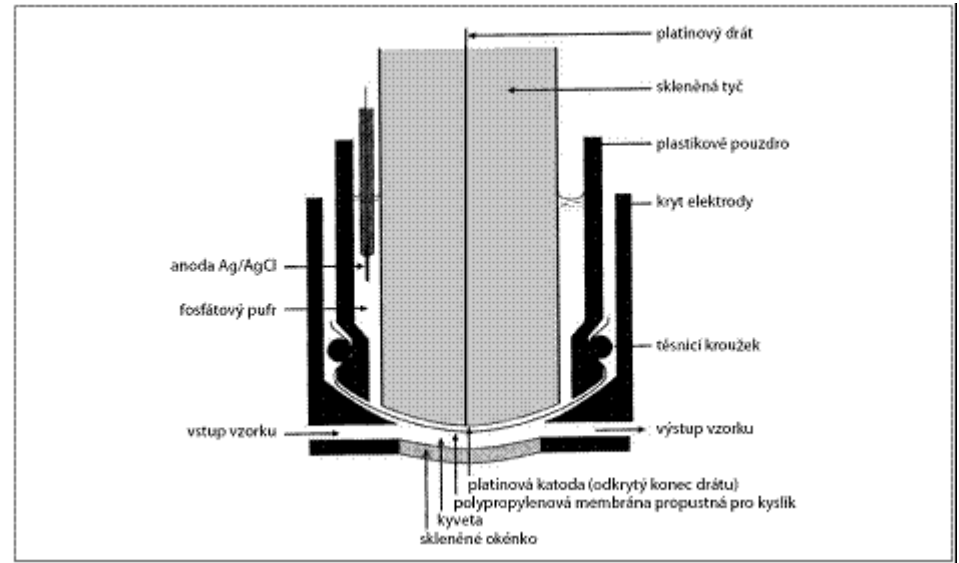
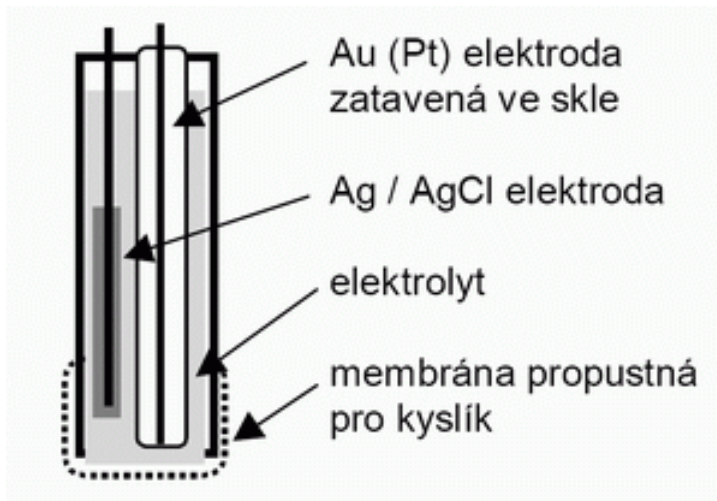


# Modifikace elektrod



# Kyslíková elektroda

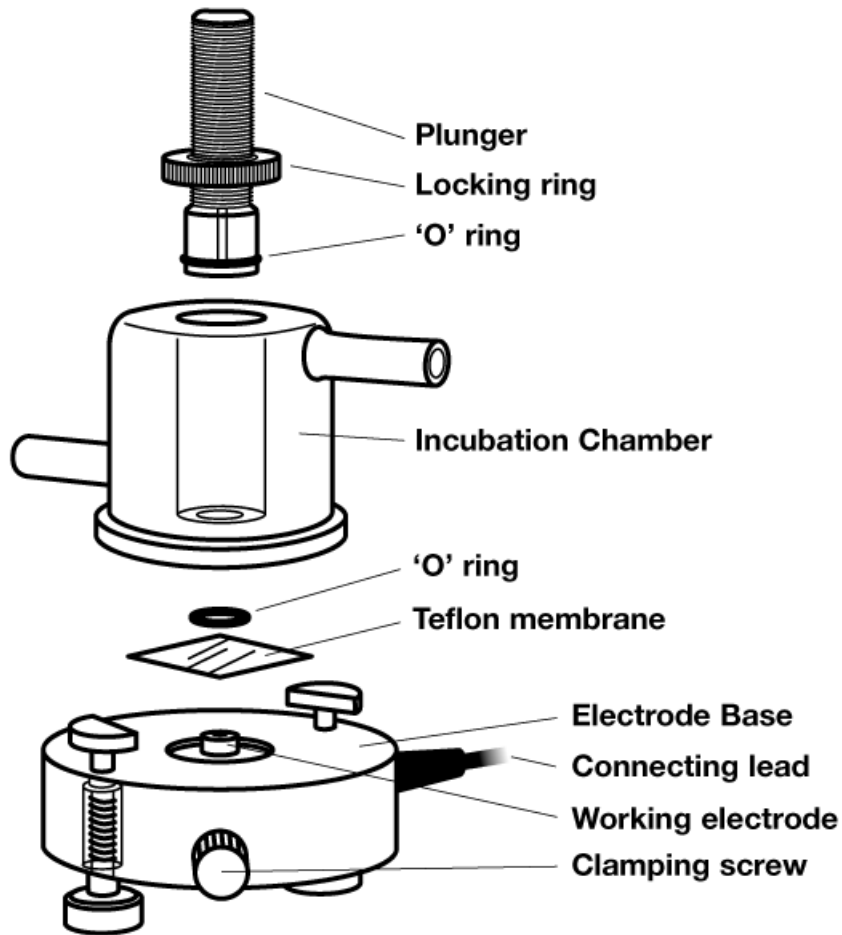
- Měření koncentrace  $O_2$ ,  $H_2O_2$  i  $NO_3^-$



Schema Clarkova článku

# Kyslíková elektroda

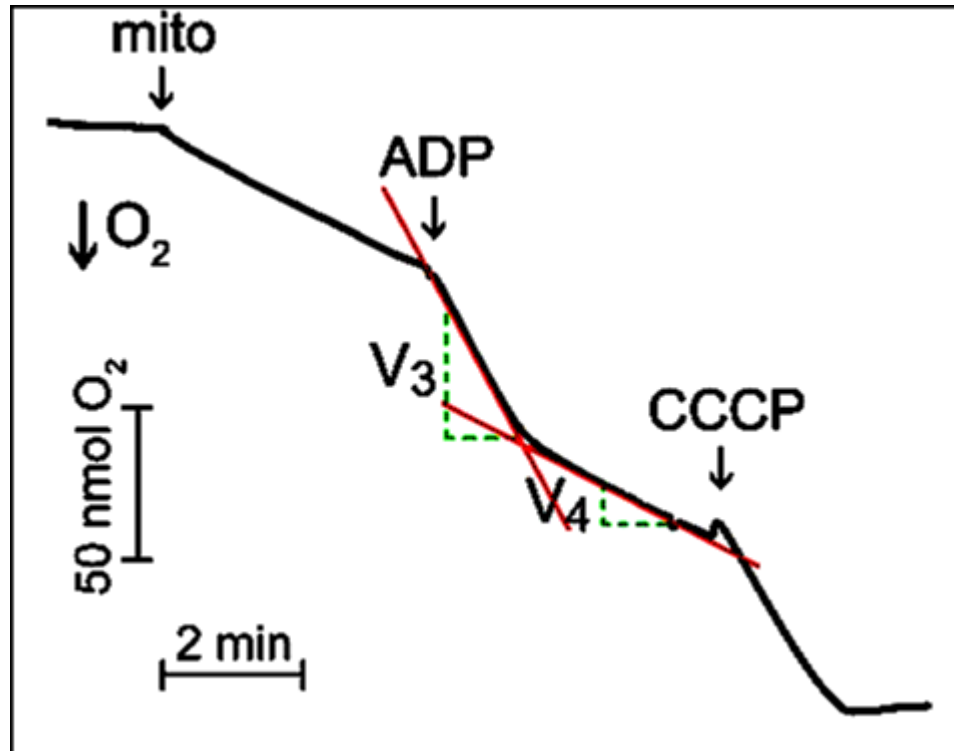
- Měřicí nádobka přístroje



- OXY041A 1ml Perspex electrode
- OXY042A 2.5ml Perspex electrode
- OXY043A 4ml Perspex electrode
- OXY045A 30ml Perspex electrode
- OXY046A 50ml Perspex electrode
- OXY048A 100 $\mu$ l Perspex electrode
- OXY050A 6ml (standard) glass electrode
- OXY051A 2.5ml glass electrode
- OXY052A 50ml glass electrode

# Kyslíková elektroda

- Měření spotřeby kyslíku



# Glukometry

- Měření spotřeby kyslíku, produkce  $H_2O_2$

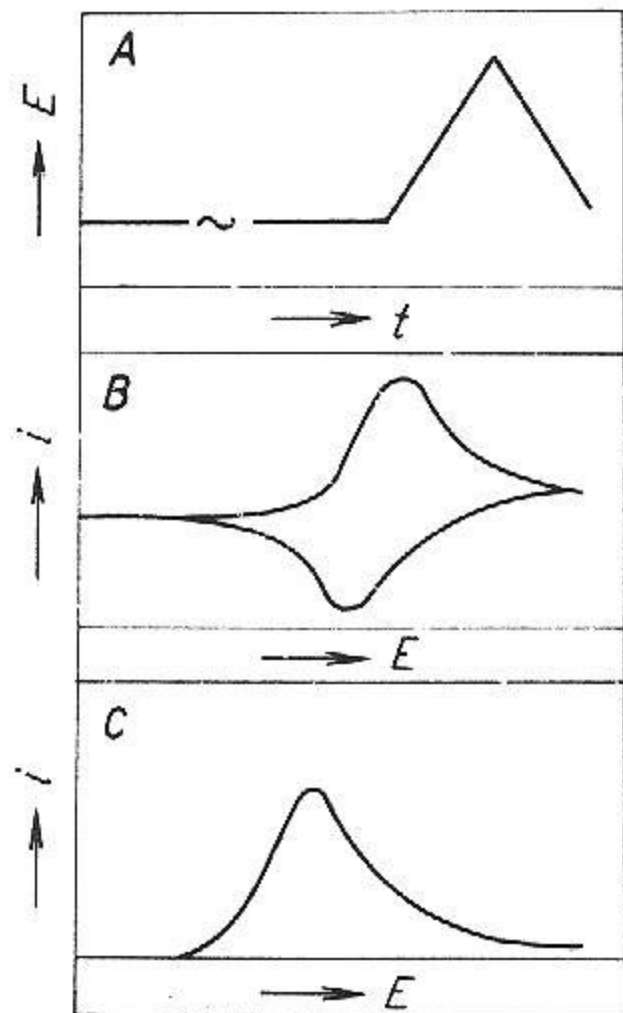


# Uhlíková elektroda

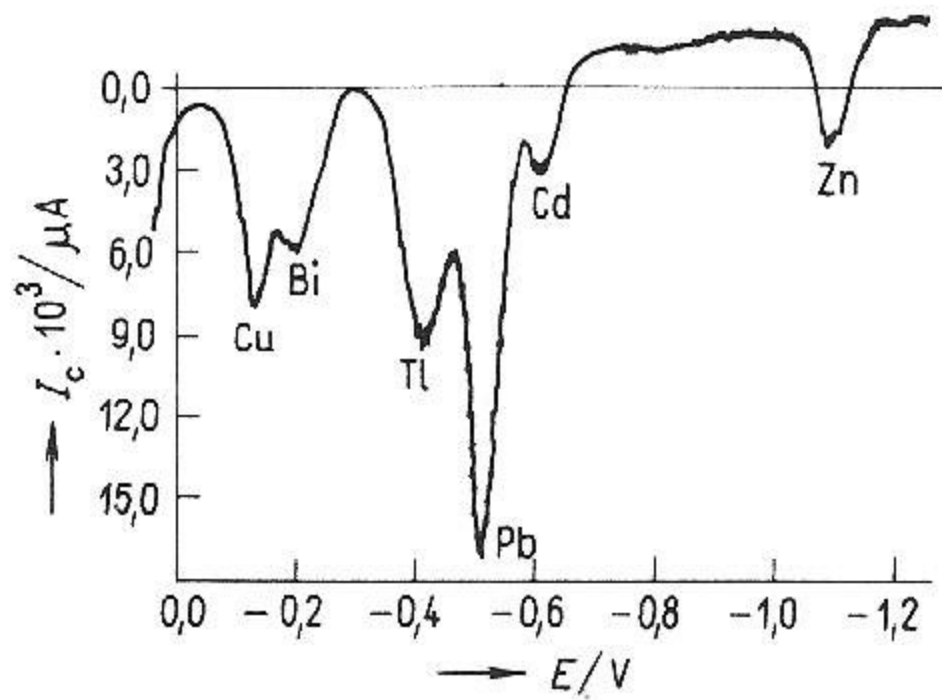


- Sledování enzymů, substrátů, biosensory





Obr. 7.49 Cyklická voltametrie  
 A — časový průběh napětí  
 (trojúhelníkový puls) B — křivky pro  
 katodickou redukci a anodickou oxidaci  
 (reverzibilní systém), C — stanovení  
 organické látky



Obr. 7.46 Voltametrická křivka anodického rozpouštění na stacionární rtuťové elektrodě (metoda ERA)  
 Elektrolýza 3 min při  $-1,4 \text{ V}$  (vs SKE)

DĚKUJI ZA POZORNOST