

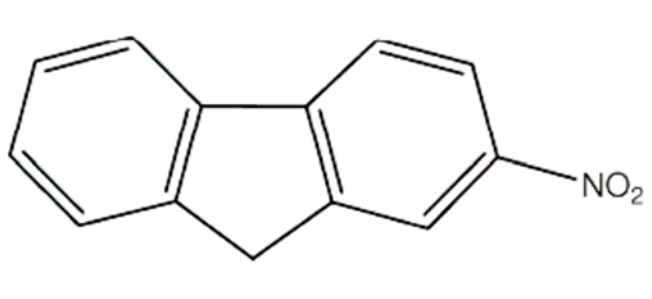
## Adsorpční rozpouštěcí voltametrie

Obor Analytická chemie

Rtuťové elektrody mají v elektrochemické analýze nezastupitelné místo nejen kvůli snadno obnovitelnému povrchu. Velký význam má též extrémně vysoké přepětí vodíku, které rtuťovým elektrodám umožňuje měřit i ve výrazně katodických potenciálech. Čím dál výraznější obavy z toxicity rtuti však limitují používání rtuti jako elektrodového materiálu. Jeden z materiálů, který připadá v úvahu jako náhrada rtuti, je rtuťový amalgám, nejčastěji stříbrný, jehož elektrochemické chování je rtuti dosti podobné, ale toxicita je zřetelně menší. Způsoby konstrukce amalgámových elektrod využívají různé formy amalgámu, počínaje pastovitým amalgámem, přes krystalický a pevný amalgám až po amalgám pokrytý vrstvou rtuti.

Citlivost voltmetrického stanovení některých látek je možno zvýšit pomocí jejich prekoncentrace na povrch elektrody. Je vhodná pouze v případě, že se látka na povrch elektrody samovolně váže, akumulací lze ovšem podpořit přítomností některých látek v roztoku, potenciálem vloženým na elektrodu během akumulace a podobně.

Amalgámové elektrody jsou vhodné pouze ke stanovení redukujících se látek, to ovšem představuje velmi široké aplikační pole. V našem případě budeme stanovovat 2-nitrofluoren, jeden z nitroderivátů polycyklických aromatických uhlovodíků. Jako mnohé další látky z této skupiny patří mezi látky velmi nebezpečné pro lidské zdraví, s mutagenními a karcinogenními účinky, vznikající během nedokonalého spalování organických látek, včetně pohonných hmot, tabáku či tepelné úpravě potravin. Elektrochemické metody představují vhodný způsob pro jejich screeningové stanovení v životním prostředí.



Strukturní vzorec 2-nitrofluorenu

## Úkoly:

Optimalizujte metodu pro stanovení 2-nitrofluorenu pomocí adsorpční rozpouštěcí diferenční pulsní voltametrie (AdS-DPV) na meniskem modifikované stříbrné amalgámové elektrodě (m-AgSAE) z hlediska doby a potenciálu akumulace. Za optimálních podmínek změřte koncentrační závislost a zhodnoťte citlivost stanovení dosažitelnou touto metodou.

## Pracovní postup:

Seznamte se s ovládáním měřicího přístroje, polarografu Eco-Tribo, a s programem Polar 5.0, kterým se ovládá.

Připravte k měření elektrodový systém a příslušenství polarografu: referenční argentchloridovou elektrodu, pomocnou platinovou elektrodu, míchátko a probublávání dusíkem. Pracovní meniskem modifikovanou amalgámovou elektrodu ponořte na patnáct sekund do rtuti, aby se obnovil meniskus, a potom ji aktivujte vložением potenciálu  $-2,2$  V po dobu 300 s v roztoku 1M KCl. Před každým měřením je zapotřebí elektrodu regenerovat střídavým vkládáním potenciálu  $-200$  mV a  $-1500$  mV v intervalech 0,1 s po dobu 30 s, tento krok proto začleňte do programu měřicí metody.

Ředěním zásobního methanolického roztoku připravte roztoky analytu v rozmezí koncentrací  $1 \times 10^{-5}$  až  $1 \times 10^{-7}$  mol  $l^{-1}$  tak, aby připravené roztoky obsahovaly 10 % methanolu a 90 % hydroxidu lithného ( $1 \times 10^{-4}$  mol  $l^{-1}$ ). Před měřením odstraňte z roztoku kyslík pětiminutovým probuláním dusíkem.

V nejkonzentrovanejším roztoku změřte, jak závisí výška voltametrického píku na době akumulace analytu na elektrodu v bezproudovém stavu a jak závisí tato výška na potenciálu, který je na elektrodu vložen během akumulace při použití optimální doby akumulace. Během akumulčního kroku je nutno roztok míchat.

Za optimálních podmínek změřte koncentrační závislost v rozsahu koncentrací  $1 \times 10^{-5}$  až  $1 \times 10^{-7}$  mol  $l^{-1}$ . Vyhodnoťte linearitu závislosti a mez stanovitelnosti metody.

## Literatura:

J. Barek, F. Opekar, K. Štulík: Elektroanalytická chemie, Karolinum, Praha 2004.

V. Vyskočil, T. Navrátil, P. Polášková, J. Barek.: Electroanalysis, 22 (2010) 2034–2042.

# Příloha 1: Návod k ovládání programu Polar Pro 5.0

## Popis programu

**Polar** je program pro měření a vyhodnocení koncentrace látek ve vzorcích analyzovaných na Eko-Tribo Polarografu.

## Hlavní okno

Hlavní okno slouží k zadání základních údajů o analyzovaném vzorku, k výběru metody měření a je zde přístup k hlavnímu menu programu. Nejčastěji používané položky menu jsou pro urychlení práce zobrazeny také v nástrojové liště.

V hlavním okně se vyplní níže uvedené položky a zvolí metoda měření.

### vzorek

název vzorku (max. 8 písmen) - je zároveň jménem souboru

pořadové číslo (max. 3 číslice) - umožňuje použití pro sérii vzorků shodný název. Při volbě **Nový** nebo **Další** vzorek zůstane vlastnosti vzorku beze změny, křivky se vymažou. Při volbě **Nový** vzorek je název změněn na BezNazvu.1. Při zvolení **Další** vzorek je zachováno jméno souboru s tím, že pořadové číslo vzorku se zvýší o 1 a navíc zůstane zachována i struktura hodnocení. Pokud zachováte pořadí měření křivek, můžete tím zjednodušit a zrychlit vyhodnocení měření.

### pracovník

jména pracovníků, kteří prováděli měření

### komentář

komentář k měřenému vzorku (nepovinné)

### metoda

výběr názvu metody měření ze seznamu metod, které jsou k dispozici v podadresáři Methods

Po stisknutí tlačítka **Návrh** lze vybranou metodu upravit nebo vytvořit metodu novou (bližší [Návrh metody](#)).

## Položky menu

### Vzorek

<b>Nový [F4]</b>	nový vzorek
<b>Další [Ctrl F4]</b>	nový vzorek se zachováním pořadí a nastavení křivek a hodnocení
<b>Otevři [F3]</b>	načte uložený vzorek z disku
<b>Ulož [F2]</b>	uloží vzorek pod zadaným názvem s příponou číslo vzorku
<b>Import</b>	import vzorku a křivek z formátu ETP
<b>Šablona</b>	převzetí nastavení všech parametrů z dříve naměřeného vzorku
<b>Tisk protokolu</b>	tisk protokolu o měření - umožňuje výběr položek, které se mají vytisknout
<b>Ulož protokol</b>	uložení protokolu do textového souboru (možnost výběru položek)
<b>Konec</b>	ukončení programu

**Série** (pro automatizovaná měření s autosamplerem)

<b>Nová série</b>	příprava nové série (vytvoření podadresáře se jménem série)
<b>Otevřít sérii</b>	otevření uložené série v podadresáři se jménem série
<b>Upravit sérii</b>	otevře okno <a href="#">Série</a>
<b>Přidat vzorek</b>	přidání právě editovaného vzorku do série
<b>Měření série</b>	automatické měření série
<b>Vyhodnocení série</b>	vyhodnocení série

**Měření [F6]** zobrazí okno Měření

### Křivky

<b>Popis</b>	vyvolá okno <a href="#">Popis křivek</a>
<b>Zobrazení [F7]</b>	vyvolá okno <a href="#">Zobrazení křivek</a>
<b>Export</b>	uloží křivky v textovém formátu (ASCII tabulka), který je možno načíst do jiného programu (např. Excel, Origin)

**Hodnocení [F8]** zobrazí okno [Hodnocení](#)

### Nastavení

<b>Parametry [F5]</b>	zobrazí okno <a href="#">Nastavení parametrů</a>
<b>Program</b>	zobrazí okno <a href="#">Nastavení programu</a>

### Nápověda

<b>Obsah</b>	obsah nápovědy k programu
<b>Metodiky</b>	doporučené metodiky stanovení jednotlivých látek
<b>O programu</b>	základní informace o programu

## Měření

Okno Měření slouží k nastavení polarografu a k vlastnímu měření vzorku.

Obvyklý postup při měření je popsán vedle příslušných tlačítek.

Po nastavení [parametrů měření](#) lze spustit měření buď s přípravou analýzy nebo bez přípravy.

Běžící scan je možno zastavit vymáčknutím tlačítka, kterým byl spuštěn.

Po skončení scanu se naměřené křivky uloží tlačítkem **Uložit**.

Zaškrtávací políčko **všechny k.** umožňuje při měření zobrazit pro srovnání všechny již uložené křivky.

Rozsah proudové osy grafu odpovídá proudovému rozsahu zesilovače. Aby byl co nejlépe využit rozsah zesilovače, je vhodné nastavit citlivost tak, aby křivky zabíraly alespoň polovinu proudového rozsahu.

Další skupina tlačítek slouží k ručnímu ovládání polarografu:

připojení a odpojení elektrod; nedoporučuje se manuální připojování elektrod, pokud nejsou ponořeny do roztoku nebo jsou zkratovány - nebezpečí zničení proudového zesilovače!

přepínání přívodu inertního plynu do roztoku nebo nad roztok, resp. přepínání ventilu pro přívod vzorku nebo elektrolytu v průtokovém systému

zapnutí a vypnutí míchání vzorku, resp. ovládání peristaltického čerpadla v průtokovém systému

odklepnutí Hg kapky

otevření a uzavření ventilu rtuťové elektrody

obnovení visící rtuťové kapkové elektrody

## Nastavení parametrů

V dialogovém okně Nastavení parametrů se nastavují parametry zvolené metody měření. Volí se zde počáteční a konečný potenciál a rychlost scanu u voltametrických měření, resp. doba měření u časových měření i-t. Názvy parametrů zobrazené v tabulce **Parametry metody** jsou závislé na vybrané metodě a určují se zadáním jejich názvů při [návrhu](#) metody.

Tlačítkem **Uložit** se uloží nastavené parametry metody, počáteční potenciál, konečný potenciál a rychlost scanu do zvolené metody. Změnou názvu metody při ukládání se snadno vytvoří metoda nová, která se od původní liší pouze jinými parametry.

## Zobrazení křivek

Okno Zobrazení křivek slouží k zobrazení zaznamenaných křivek. V nástrojové liště jsou k dispozici následující tlačítka.

zoom - po stisknutí tlačítka se kurzorem najede na počátek vybrané oblasti, stiskne se levé tlačítko myši a táhnutím vybere požadovaná oblast zobrazení

návrat k původním osám

popis křivek - v tabulce je možno editovat název jednotlivých křivek, vybrat jejich zobrazení, barvu a styl křivky; funkce Rozlišení - Barva a Rozlišení - Styl umožňují automatickou změnu barvy a stylu jednotlivých [křivek](#)

legenda (popis křivek) v grafu - opakovaným poklepáním lze legendu zobrazit v pravém nebo levém horním rohu nebo skryt

základní linie 1 (viditelná pouze při odečítání hodnoty proudu v okně Hodnocení)



## Návrh metody

Návrh metody je program sloužící k úpravě metody měření či k vytvoření metody nové. Zápis metody je schematicky znázorněn pomocí ikon na panelu. Pomocí myši lze ikony (= příkazy) přidávat, ubírat či modifikovat. Zároveň se zde nastavuje velikost počátečního potenciálu **Ein**, konečného potenciálu **Efin** a rychlost scanu v u voltametrických měření, resp. doby scanu u časových měření i-t.

Metoda měření, vytvořená schematicky pomocí sekvence jednotlivých ikon, je programem interpretována v pořadí, v němž jsou ikony poskládány za sebou. V případě, že jsou pro opakování určitých částí programu použity závorky, je dodržována matematická konvence.

Vložení ikony vybereme myši z horní lišty ikonu a klepneme na místo na panelu, kam jí chceme umístit.

Vyjmutí ikony vybereme ikonou z panelu a klepneme vedle panelu.

**Konec přípravy** určuje předěl mezi přípravou analýzy a měřením (viz měření).

**Scan** průběh lineárního scanu od počátečního potenciálu Ein ke konečnému Efin danou rychlostí v (viz nastavení parametrů)

**Scan rev.** reversní průběh -lineární scan od konečného potenciálu k počátečnímu

**Scan I(t)** časové měření i-t po zvolenou dobu

Tlačítkem **Vymazat se metoda vymaže** (i z disku).

Následující příkazy lze poklepáním modifikovat. V případě, že je u těchto příkazů zadán název parametru, objeví se možnost jejich nastavení v okně nastavení parametrů.

### Pauza

Je možno nastavit délku a název časové prodlevy.

### Potenciál

Lze zadat buď jeho pevnou hodnotu nebo nastavit, že jeho velikost je rovna hodnotě počátečního či konečného potenciálu zvoleného v okně nastavení parametrů. V tomto případě nelze editovat jeho hodnotu a název.

### Levá závorka

Závorky umožňují opakovat některou část metody. Zadáním jejich názvu se objeví v okně nastavení parametrů, kde lze nastavit počet opakování. Maximální počet vnořených závorek je 8.

### Scan, Scan rev.

Možnost nastavení speciální hodnoty počátečního a konečného potenciálu a rychlosti lineárního scanu. To umožňuje zkombinovat více scanů s odlišnými hodnotami parametrů v rámci jedné metody a vytvořit tak libovolný potenciálový program.

Inaktivací pole zaznamenávat scan proběhne, ale jeho průběh nebude měřen a ukládán. Vzhledem k tomu, že program umožňuje uložení maximálně 24 křivek v rámci jednoho souboru, lze této funkci s výhodou využít zejména v cyklické voltametii a při kondicionování pevných elektrod.

### ScanPro

Funke pro tvorbu pulsních potenciálových programů. Poklepáním se otevře okno Návrh scanu, kde lze scan upravovat či navrhnout nový. Návrh pulsního potenciálového programu se provádí obdobně jako návrh metody měření, tj. výběrem jednotlivých ikon z nástrojové lišty a umístěním do panelu.

K dispozici jsou následující příkazy:

**Potenciál** - skoková změna potenciálu o zvolenou hodnotu (pozor na polaritu !)

**Pauza** - časová prodleva

**Měření0, Měření** - doba vzorkování proudu. Pokud je zvoleno Měření0, je hodnota proudu změřená během tohoto intervalu odečtena od hodnoty změřené v intervalu Měření a rozdíl je odeslán na výstup, tj. jedná se o diferenciální měření.

**Klepátko** - umožňuje práci s DME s řízenou dobou kapky.

Program Polar je dodáván s metodami pro nejběžnější polarografická a voltametrická měření. Doporučujeme používání těchto metod jak pro měření, tak pro vytváření uživatelských metod (změnou hodnot v okně Nastavení parametrů a uložením pod uživatelským jménem).

## Návrh scanu

Návrh scanu je program sloužící k návrhu a úpravě průběhu pulsního potenciálového programu (PPP). Zápis PPP je schematicky znázorněn pomocí ikon na panelu, průběh pulsu je zobrazen v okně. Pomocí myši lze ikony (= příkazy) přidávat, ubírat či modifikovat.

Vložení ikony - vybereme myši z horní lišty ikonu a klepneme na místo na panelu, kam jí chceme umístit.

Vyjmutí ikony - vybereme ikonou z panelu a klepneme vedle panelu.

Poklepání na ikonu - modifikace příkazu. V případě, že je zadán název parametru, objeví se možnost jeho nastavení v okně nastavení parametrů.

### Pauza

délka a název pauzy (doba, po kterou je potenciál konstantní)

### Potenciál

nastavení potenciálu vůči lineárně rostoucí základně

Pokud název parametru začíná znaménkem minus, jeho hodnota se násobí -1.

### Měření

#### Měření 0

měření po danou dobu (průměruje se)

Pokud příkazu Měření předchází v zápisu scanu příkaz Měření 0, odečte se jeho naměřená hodnota (Měření 0) od aktuálně změřené hodnoty (Měření) diferenciální měření.

## Elektrodový stojan

### Tlačítka a kontrolky:

**STIR. INTENSITY**: vlevo **LO**, vpravo **HI** a z každé strany zelená kontrolka. Rozsvícení znamená nastavení intenzity na nízké, resp. vysoké obrátky míchadla.

**ELECTRODES**: vedle dvě zelené kontrolky **3, 2** a nad nimi červená kontrolka s nápisem **ON**. Přepínání dvojelektrodového a třelektrodového systému. Přepnutí elektrod signalizuje příslušná kontrolka. Vložení napětí z počítače signalizuje červená kontrolka.

**DAMPING** a jedna zelená kontrolka. Zapínání a vypínání tlumení (tlumení je konstantní a jeho velikost není závislá na měřeném signálu). Zapnutí je signalizováno kontrolkou.

Vzhledem ke značně vysoké časové konstantě tohoto filtru jej nelze používat při měření pulsními technikami.

### Elektrodová hlava:

Rtuťová minielektroda nebo jiná pracovní elektroda se vkládá do středového otvoru. Rozmístění ostatních elektrod, přívodu inertního plynu a míchadla je libovolné.

### Elektrické propojení:

Propojení elektrodového stojanu s počítačem mnohažilovým kabelem.

Zdíčky v horní části elektrodového stojanu se propojí takto:

**WORK** - boční kontakt od rtuťové elektrody nebo kontakt pevné (pracovní) elektrody

**REF** - referentní elektroda

**AUX W** - 3. elektroda (pomocná)

**AUX R** - zem

**GAS INLET** - vodiče od plynového ventilu. Teflonovou hadičkou napojit dusík na stranu ventilu, kde je pouze jeden otvor, dalšími dvěma hadičkami propojit ventil z druhé strany s probublávacím F-kusem. V případě použití elektromagnetického ventilu Cole-Parmer je přívod dusíku připojen na střední otvor, výstupy pak na oba krajní otvory.

**SENSOR** - vodiče z vrchu rtuťové elektrody

**STIRRER** - vodiče z míchadla; při použití průtokového systému připojeno externí ovládání čerpadla

**DISLUDGE** - vodiče od klepátka. Do plexisklového válce zasadit rtuťovou elektrodu a tento válec pak umístit ve stojánku uprostřed.