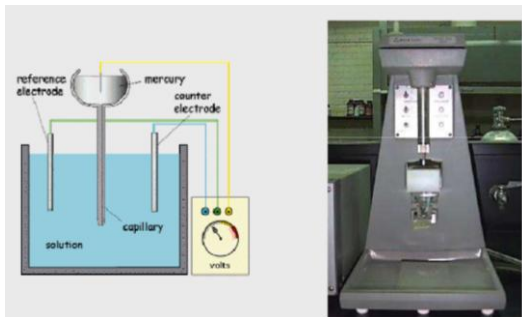


Kapalna in statična Hg elektroda



POLAROGRAFIJA

- Na kapalni elektrodi poteka reakcija redukcije ali oksidacije:

$$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Hg})$$
- \approx pri 1,2 V vs SCE se začne v kislem izločati vodik na elektrodi.
- Na začetku snemanja je rezidualni tok, pri določenem potencialu prične naraščati tok in dobimo polarografski val, posledica difuzijskega toka.
- **Difuzijski tok** je odvisen od :
 - Rast sferične elektrode (večanje površine), tok karakterizira kapalni čas t ,
 - Od masnega pretoka Hg skozi kapilarno (masni pretok) mg/s,
 - Od difuzijskega koeficienta analita D v cm^2/s
- Vse je zajeto v Ilkovičevi enačbi

Polarografija - DCP

Ilkovičeva enačba: $i_l = 706zD^{1/2}m_e^{2/3}t^{1/6}C = kC$

Reverzibilna redukcija: $\text{Oks} + ze^- = \text{Red}$; $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}(\text{Hg})$

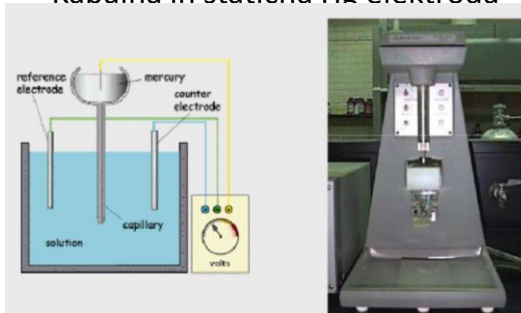
$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{red}}(0)}{a_{\text{oks}}(0)}$$

$$i = k_{\text{oks}} ([\text{Oks}] - [\text{Oks}]_0) = k_{\text{red}} ([\text{Red}]_0 - [\text{Red}]); i_l = k_{\text{oks}} [\text{Oks}]$$

$$[\text{Oks}]_0 = \frac{i_l - i}{k_{\text{oks}}}; [\text{Red}]_0 = \frac{i}{k_{\text{red}}}; \frac{a_{\text{oks}}(0)}{a_{\text{red}}(0)} = \frac{\gamma_{\text{oks}} k_{\text{red}}}{\gamma_{\text{red}} k_{\text{oks}}} \cdot \frac{i_l - i}{i}$$

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_l - i}{i}; E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{\text{oks}} D_{\text{red}}^{1/2}}{\gamma_{\text{red}} D_{\text{oks}}^{1/2}}$$

Kapalna in statična Hg elektroda



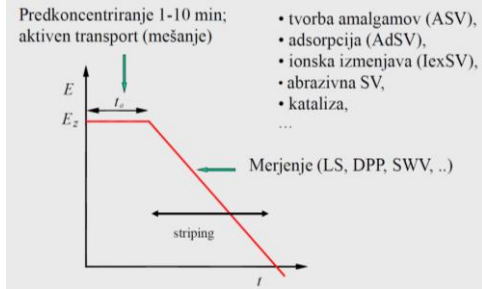
POLAROGRAFIJA

- **Uporaba polarografije:**
- Največ uporabljamo za določevanje anorganskih spojin, večina kovinskih ionov reagira an Hg elektrodi pri tem je pomemben elektrolit.
- Analiziramo tudi anione npr. bromat, jodat, vanadat, dikromat..
- *Uporablja se tudi pri raziskavah in analizi organskih spojin:*
- Veliko število organskih funkcionalnih skupin reagira: karbonilne; nekatere karboksilatne kisline; večina peroksidov in epoksidov; nitro, nitroso, amono oksidov in azoskupine; ogljik/ogljik dvojne vezi; hidrokinoni in merkaptani.
- Topila in elektroliti pri organskih spojinah:
- Uporabljamo različne zmesi z vodo: glikoli, dioksani, acetonitril, alkoholi, očetna kislina (morajo se mešati z vodo).
- Brezvodni medij: očetna kislina, formamid, dietilamin, etilen glikol.
- Kot elektrolit največkrat uporabljamo litijeve ali tetraamonijeve soli.

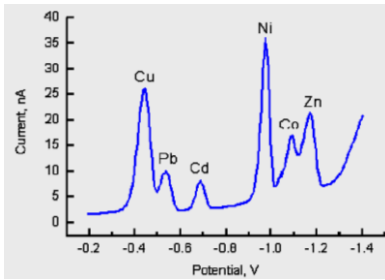
Inverzna voltametrij (stripping) - SV

- ❖ Odlikuje se po visoki občutljivosti in nizki meji zaznave ($1 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-12}$ M)
- ❖ Sestoji iz dveh korakov: I. **predkoncentriranje**, II. **inverzni (stripping) proces** (merjenje).
- **Anodna stripping voltametrij:**
 1. $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- + \text{Hg} \rightarrow \text{Pb}(\text{Hg})$
 2. $\text{Pb}(\text{Hg}) \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$ (oksidacija, anodni proces)
- **Katodna SV**
 1. $\text{R-SH} + \text{Ag} \rightarrow \text{RS-Ag} + \text{e}^-$
 2. $\text{RS-Ag} + \text{e}^- \rightarrow \text{RS-H} + \text{Ag}$ (redukcija)

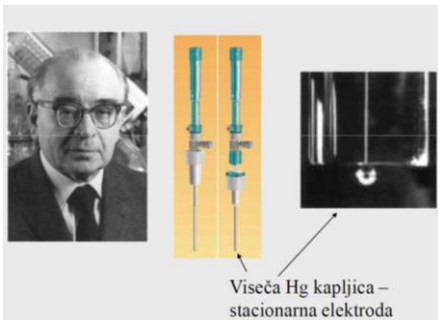
SV – časovni potek



Stripping voltamogram



HMDE Kemulova elektroda



Avtomatizirana stacionarna Hg elektroda
SMDE