

ELEKTRODIKA

- polarografija
- stacionarna voltammetrija
- ciklička voltammetrija
- pravokutnovalna voltammetrija
- voltammetrija anodnog i katodnog otapanja

- elektrode:
- radna
- indikatorska
- radna elektroda:
- mikroelektroda
- makroelektroda
- radna elektroda:
- miruje
- rotira se
- signal pobude:
- napon
- struja

- ako je signal pobude napon - **voltammetrija**:
- napon konstantan variabilan
- kontrola amplitude i vremenske ovisnosti napona – potencijostat
- kontrola toka električne struje - galvanostat

- troelektrodna čelija
- 1) radna elektroda
- 2) pomoćna elektroda ili protuelektroda
- 3) referentna elektroda
- dvoelektrodna čelija
- 1) radna elektroda
- 2) pomoćna elektroda = referentna elektroda

voltammetrija

- voltogram – grafički prikaz signala odziva voltammetrije
- stacionarna voltammetrija
- voltammetrija s linearnom promjenom potencijala
- ciklička voltammetrija

polarografija

- pripada skupini voltametrijskih metoda
- signal pobude: električni napon
- fizikalna veličina koja se mjeri: električna struja



uveo Jaroslav Heyrovsky 1922.

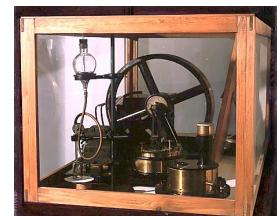
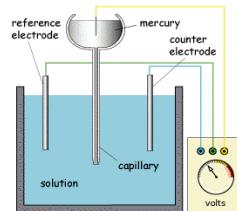
The Nobel Prize in Chemistry 1959

"for his discovery and development
of the polarographic methods of analysis"

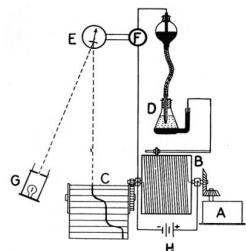
polarografija

- indikatorska elektroda:
- kapajuća živina elektroda
- praćenje promjene jakosti struje na kapajućoj živinoj elektrodi uronjenoj u otopinu niske koncentracije iona u ovisnosti o potencijalu elektrode
- polarografski val
- kvalitativna i kvantitativna karakterizacija
- kinetika i mehanizam elektrodne reakcije

polarografija



polarografija



polarografija



polarografija

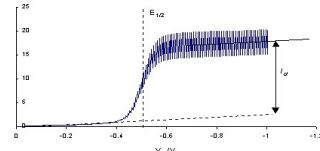
- ioni iz otopine putuju prema elektrodi!
zašto?
- elektromigracija
- difuzija

polarografija

- Cottrellova jednadžba

- granična struja (limiting current) = difuzijska struja

- D. Ilković



$$i_d = 708 \cdot zD_B^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c_B$$

$$\langle i_d \rangle = 607 \cdot zD_B^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c_B$$

- primjena:
- analitička kemija (kvalitativno i kvantitativno)
- nastajanje kompleksa u otopini

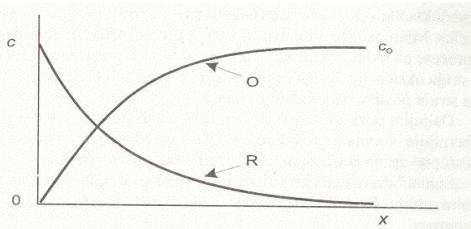
ELEKTRODIKA

- polarografija
- voltammetrija s linearom promjenom potencijala
 - ciklička voltammetrija
- voltammetrija anodnog i katodnog otapanja
 - pravokutnovalna voltammetrija

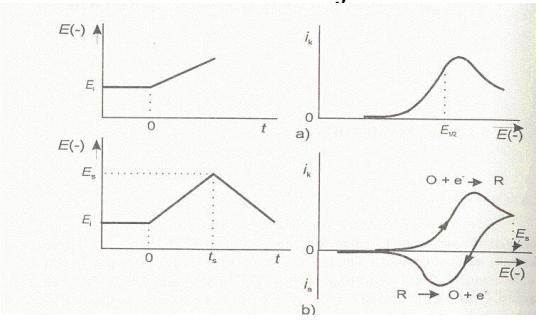
voltammetrija

- signal pobude – napon
- signal odziva – struja
- Matheson & Nichols (1938.)
- Randles
- Ševčík

voltammetrija

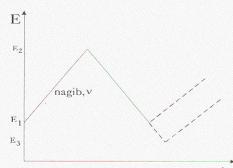


voltammetrija



voltammetrija

Ciklička voltametrija pripada grupi elektrokemijskih tehnika sa linearnom promjenom potencijala. Potencijal elektrode konstantne površine kontinuirano se mijenja određenom brzinom u odabranom području potencijala. Ovisnost potencijala o vremenu pri mjerenu s linearom promjenom potencijala prikazan je na Slici 1.



Slika 1. Prikaz ovisnosti potencijala o vremenu kod cikličke voltametrije

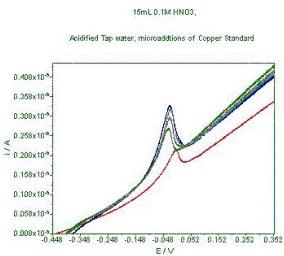
ELEKTRODIKA

- polarografija
- voltammetrija s linearnom promjenom potencijala
- ciklička voltametrija
- voltammetrija anodnog i katodnog otapanja
- pravokutnovalna voltammetrija

Elektrokemijske metode s otapanjem
pretkoncentriranog analita

“STRIPPING” metode

- voltammetrija anodnog otapanja
- voltammetrija katodnog otapanja



druge radne elektrode

- viseća živina kap
- elektrode s tankim filmom žive
- WIG (voskom impregnirani grafit)
- GCE (glassy-carbon electrode)

ELEKTRODIKA

- polarografija
- voltammetrija s linearnom promjenom potencijala
 - ciklička voltammetrija
- voltammetrija anodnog i katodnog otapanja
 - pravokutnovalna voltammetrija

pravokutnovalna voltammetrija

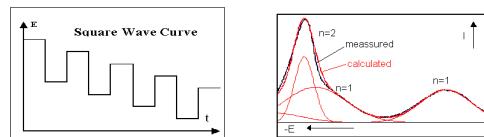
- Janet J. Osteryoung



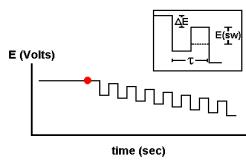
pravokutnovalna voltammetrija

- **Square-Wave Voltammetry, SWV**
- **Osteryoung polarography**

pravokutnovalna voltammetrija



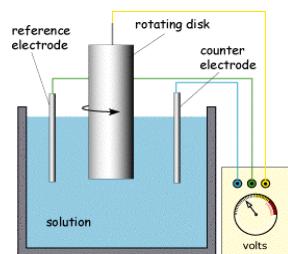
pravokutnovalna voltammetrija



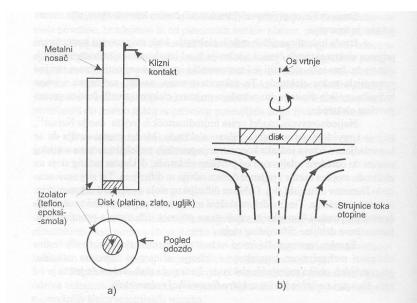
Voltammetrija uz prisilnu konvekciju

- Stacionarna elektroda, bez miješanja
- Difuzija!
- Konvekcija - rotiranje elektrode
- Povećana osjetljivost mjerjenja

rotirajuća disk-elektroda



rotirajuća disk-elektroda

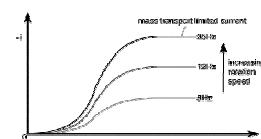


rotirajuća disk-elektroda

- Levicheva jednadžba

$$i_L = 0,620 z F A D^{2/3} \omega^{1/2} v^{-1/6} c$$

rotirajuća disk-elektroda



rotirajuća disk-elektroda

- rotirajuća elektroda s diskom i prstenom
- rotirajuća žičana elektroda