

Polarografija

Masjar, Matej

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:584999>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-29**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Matej Masjar

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

POLAROGRAFIJA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Davor Kovačević, redoviti profesor

Neposredni voditelj rada: [titula, ime i prezime neposrednog voditelja]

Zagreb, 2017.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

Npr. 1. svibnja 2016.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

Npr. 2. svibnja 2016.

Mentor rada: prof. dr. sc. Davor Kovačević, redoviti profesor

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	2
2.1. Elektroanalitičke metode.....	2
2.1.1. Uvod u elektroanalitičke metode.....	2
2.1.2. Potencimetrija.....	3
2.1.3. Voltometrija	3
2.1.4. Elektrogravimetrija.....	3
2.1.5. Kulometrija	5
2.1.6. Konduktometrija.....	5
2.2. Polarografija.....	5
2.2.1. Uvod o polarografiju	5
2.2.2. Kapajuća živina elektroda.....	6
2.2.3. Difuzijska struja	7
2.2.4. Polarografski val.....	9
2.2.5. Aparatura	20
2.2.6. Druge metode polarografije.....	21
2.3. Primjena.....	24
2.3.1. Primjer 1.....	24
2.3.2. Primjer 2.....	24
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XXV

§ Sažetak

Elektroanalitičke metode su analitičke metode kojima pomoću električnih veličina kao električni napon, električna struja ili električni naboj dobijemo informaciju o određenoj molekulskoj vrsti. Informacija može biti koncentracija, aktivitet ili neki drugi termodinamički podatak.

Postoji mnogo različitih elektroanalitičkih metoda koje se razlikuju po signalu pobude i signalu odziva odnosno signal koji inicira elektrokemijsku reakciju u ćeliji i signal koji nastaje kao posljedica elektrokemijske reakcije. Neke od elektroanalitičkih metoda su potencijometrija, polarografija, voltometrija, elektrogravimetrija, kulometrija i konduktometrija.

Polarografija je elektroanalitička metoda koja za svoju radnu elektrodu koristi kapajuću živinu elektrodu. Ova metoda kao signal pobude koristi električni napon. Ovisno o metodi on može biti linearno rastući ili impulsni ili može biti linearno rastući s impulsima. Kao signal odziva imamo električnu struju koju dobijemo zapisanu u obliku polarografskog vala. Jednadžba koja opisuje polarografski val zove se Heyrovsky-Ilkovičeva jednadžba prema autorima koji su je prvi izveli.¹ Struja u polarografskom valu sastoji se od dvije komponente difuzijske i kondenzatorske struje. Na temelju tih dviju komponenata može se povećati osjetljivost mjerenja. Temeljem toga nastale su druge metode osim klasične polarografije. Ostale metode zovu se tast-polarografija, pulsna polarografija i diferencijalno pulsna polarografija.

Iako polarografija danas nije popularna kao neke druge analitičke metode zbog svoje jednostavnosti, pouzdanosti i raznolikoj primjeni još uvijek se koristi u raznim istraživanjima.

§ 1. UVOD

Polarografija je elektroanalitička metoda koja za radnu elektrodu koristi živinu kapajuću elektrodu. Elektroanalitičke metode su sve one koje u analitičke svrhe koriste električne veličine kao električni napon, električna struja ili električni naboj. U ovom radu prvo će se opisati neke važnije elektroanalitičke metode zatim će se detaljno opisati glavna metoda ovoga rada, a to je polarografija. U zadnjem djelu na 2 primjera opisan će se primjena polarografije u istraživačkim radovima.

Kako bi se bolje shvatila polarografija potrebno je prvo razumjeti što jesu elektroanalitičke metode. Zato prvi dio rada usmjeren je opisu elektroanalitičkih metoda općenito, ali i nekih konkretnih metoda. Opisane metode bit će potenciometrija, voltometrija, elektrogravimetrija, kulometrija i konduktometrija.

Drugi dio rada je obrada glavne teme odnosno polarografije. U tom djelu opisan će se svi bitni segmenti polarografije kao što su kapajuća živina elektroda, difuzijska struja i ostale komponente struje, polarografski val i polarografska jednačba koja opisuje taj val i aparatura. Na kraju ovog djela proći će se kroz razne metode polarografije kojima je povećana granica osjetljivosti pri mjerenju. Te metode su tast-polarografija, pulsna polarografija i diferencijalno pulsna polarografija.

Završni dio rada usmjeren je prema primjeni polarografije odnosno cilj je pokazati neke od mogućnosti za koje se polarografija može koristiti i prednosti u odnosu na druge konkurentna metode.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Elektroanalitičke metode

2.1.1. Uvod u elektroanalitičke metode

Elektroanalitičke metode je naziv za sve analitičke postupke u kojima se pomoću električnog napona, struje ili naboja dobije informacija o koncentraciji ili o nekom drugom podatku određivanog uzorka.

Osnovna podjela elektroanalitičkih metoda je na dvije skupine. Kod prve skupine metoda električna struja ne teče kroz elektrokemijsku ćeliju, već razlikom napona između elektroda nastaje elektrokemijska reakcija na elektrodama. Toj skupini pripadaju potenciometrijske metode. U drugoj skupini metoda nalaze se sve metode u kojima struja teče kroz elektrokemijsku ćeliju zbog vanjskog utjecaja. Ovdje dolazi do elektrokemijskih reakcija zbog toka električne struje. Na elektrodama dolazi do reakcije oksidacije (anoda) i redukcije (katoda).

Odvijanjem reakcija na elektrodama dolazi do smanjenja elektroaktivnih čestica u području uz elektrodu te dolazi do razlike u koncentraciji elektroaktivnih čestica uz elektrodu u odnosu na ostatak otopine. Zbog toga dolazi do procesa difuzije odnosno putovanja elektroaktivnih čestica iz područja veće koncentracije u područje manje koncentracije.

Putovanjem čestica prema elektrodama dolazi do promjene odnosa pozitivnih i negativnih iona zbog čega nastaje električno polje. Pod utjecajem električnog polja pozitivni ioni se gibaju prema katodi, a negativni prema anodi gdje se reduciraju i oksidiraju i tak o se smanjuje jakost električnog polja. Ova pojava se zove migracija. Migracija se može smanjiti dodatkom osnovnog elektrolita koji smanjuje promjenu odnosa pozitivno i negativno nabijenih iona te se utjecaj migracije smanjuje.

Uz difuziju i migraciju elektroaktivne čestice mogu putovati prema elektrodi i konvekcijom. Konvekcija je miješanje otopine kako bi se smanjila razlika u koncentraciji elektroaktivnih čestica između otopine uz elektrodu i ostatka otopine.

Zbog ovih mehanizama razvio se velik broj elektroanalitičkih metoda.

Isto tako svaka elektroanalitička metoda ima signal pobude i signal odziva koji isto utječu na raznolikost elektroanalitičkih metoda. Signal pobude može biti električni napon, električna

struja ili nekakav drugi električni signal koji bi izazvao proces elektrolize. Signal odziva jest mjerena veličina koja je odgovor na signal pobude.

2.1.2. Potenciometrija

Potenciometrija je elektroanalitička metoda koja se temelji na mjerenju razlike potencijala između elektroda. Razlika potencijala se mjeri pomoću potenciometra ili pH-metra dok kroz elektrokemijsku ćeliju prolazi jako mala električna struja kako ne bi utjecala na ravnotežno stanje elektroda. Za mjerenja se koriste dvije vrste elektroda. Prve su referentne elektrode čiji se potencijal tijekom mjerenja ne mijenja. Druga elektroda je indikatorska elektroda koja može biti ili kovinska ili selektivna elektroda. Na dodirnoj površini indikatorske elektrode dolazi do elektrokemijske reakcije zbog koje između elektrode i otopine nastaje razlika potencijala.

Kod određivanja većih koncentracija primjenjuje se potenciometrijska titracija koja se provodi dodavanjem titransa u ćeliju. Kod titracije kao signal odziva mjerimo promjenu potencijala indikatorske elektrode u ovisnosti o volumenu dodanog titransa.

Potenciometrija se koristi za određivanje konstante ravnoteže i određivanje koncentracije mnogih molekulskih vrsta u otopini, a titracija se koristi za određivanje stehiometrijskih veličina.

2.1.3. Voltometrija

Voltometrija je elektroanalitička metoda koja pripada skupini metoda koje za signal pobude koriste električni napon, a kao signal odaziva mjeri se struja ćelije. Ova metoda koristi isti signal pobude kao i polarografija, ali razlika je u tome što se za radnu elektrodu u voltometriji koriste mikro elektrode male površine dok u polarografiji se površina neprestano mijenja.

2.1.4. Elektrogravimetrija

Elektrogravimetrija je elektroanalitička metoda koja se temelji na taloženju produkta na radnoj elektrodi. To je jedna od najstarijih elektroanalitičkih metoda. Elektrogravimetrija se koristi za kvantitativno određivanje metala u nekim legurama i rudama. Signal odaziva u ovoj metodi je masa istaložene tvari. Ova metoda može koristiti dva različita signala pobude, a to su konstantni napon ili konstantna struja elektrolize.

2.1.5. Kulometrija

Kulometrija je elektroanalitička metoda koja određuje količinu tvari na temelju električnog naboja potrebnog za promjenu oksidacijskog stanja u čeliji. Kulometrija kao i elektrogravimetrija dijeli se pomoću signala pobude na kulometriju uz kontrolirani potencijali i kulometriju uz kontroliranu struju. Ova metoda temelji se na Faradayevom zakonu elektrolize koji nam govori o odnosu između naboje i količine elektroaktivne ili mase elektroaktivne tvari.

$$Q = zFn = zF \frac{m}{M}$$

2.1

2.1.6. Konduktometrija

Konduktometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri električna vodljivost. Električna vodljivost je brzina kojom se prenosi električni naboj kroz materiju. Mjerenjem električne vodljivosti može se odrediti ukupna koncentracija iona u otopini, ali nije moguće odrediti samo jednu ionsku vrstu u otopini. Iz tog razloga konduktometrija nema široku primjenu. Najznačajnije primjene su u kontroli čistoće destilirane vode odnosno deionizirane vode i pri titraciji gdje konduktometrija služi za određivanje točke ekvivalencije.

2.2. Polarografija

2.2.1. Uvod o polarografiju

Polarografija je voltametrijska elektroanalitička metoda koju je 1922. godine otkrio češki kemičar Jaroslav Heyrovský. U to vrijeme kada spektrofotometrija još nije bila otkrivena polarografija je bila jako popularna zbog svoje preciznosti i kvalitativne primjene u određivanju vrsta u otopinama. Do toga otkrića Jaroslav Heyrovský došao je slučajno radeći zamorna mjerenja težine živine kapi za profesora Bohumil Kučera. Primijetio je da anomalije koje je dobivao pri mjerenju bile su rezultat elektrodnih procesa i tako se njegov rad usmjerio prema polarografiji.

Polarografske metode su sve one u kojima se kao radna elektroda koristi kapajuća živina elektroda. U svim polarografskim metodama signal pobude je električni napon, a signal odziva je električna struja.

2.2.2. Kapajuća živina elektroda

Kapajuća živina elektroda sastoji se od staklene kapilare povezane sa rezervoarom žive. Pod utjecaje tlaka živinog stupca iz kapilare istječe živa te formira kap na otvoru kapilare. Kap na otvoru se drži zbog napetosti površine žive sve dok masa kapi ne nadvlada površinsku napetost. Svaka kap koja pada u otopini promiješa otopinu oko sebe. Zbog toga nema posljedica iscrpljivanja elektroaktivnih tvari od elektrolize na prethodnoj kapi. Radna površina živine kapi se obnavlja zbog toga što se mnogi metali otapaju u živi te difundiraju u unutrašnjost živine kapi.

Veličina kapi ovisi o dvije osnovne fizikalne veličine kapajuće živine elektrode, a to su brzina istjecanja žive (m) i vrijeme kapljanja žive (t_d).

Brzina istjecanja se izražava masom žive koja istekne iz kapilare u nekom vremenu. Zbog jednoličnog promjera kapilare brzina istjecanja se može izračunati pomoću Poiseuilleovog zakona.

$$m = \frac{\pi r^4 \rho_{Hg}}{8l\eta_{Hg}} * p_e$$

2.2

Iz jednadžbe se vidi da brzina istjecanja žive ovisi o gustoći i viskoznosti žive te o unutrašnjem otporu duljini kapilare i efektivnom tlaku.

Efektivan tlak je jednak razlici tlaka stupca žive i povratnog tlaka na otvoru kapilare. Povratni tlak je zbroj hidrostatskog tlaka otopine u kojoj se nalazi kapilara (p_0) i tlak koji nastaje povećanjem površine kapi žive na otvoru kapilare (p_p). Tlakovi se izračunaju izrazima:

$$p_0 = \rho_0 g h_0$$

2.3

$$p_p = \frac{2\sigma}{g\rho_{Hg}r}$$

2.4

gdje je ρ_0 gustoća otopine u koju je kapilara uronjena, g ubrzanje slobodnog pada, h_0 visina od otvora kapilare do razine otopine u čeliji, σ napetost površine žive, a r radijus živine kapi.

Vrijeme kapanje žive jest vrijeme nastajanja kapi do njenog otkidanja od otvora kapilare. U trenutku otkidanja kapi sila napetosti jednaka je težini kapi, a masa kapi jednaka je umnošku brzine istjecanja i vremena kapanja žive. Iz te jednakosti dobije se izraz za vrijeme kapljanja:

$$t_d = \frac{2\pi r \sigma}{mg}$$

2.5

Ako znamo brzinu istjecanja i vrijeme kapanja možemo izračunati radnu površinu kapi žive tako da njihov umnožak izjednačimo sa umnoškom gustoće žive i volumena. Iz jednakosti se izračuna polumjer kapi, te iz polumjera se izračuna površina.

$$mt = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_{Hg} \rightarrow r = \sqrt[3]{\frac{3mt}{4\pi\rho_{Hg}}}$$

2.6

$$A = 4\pi r^2 = 4\pi \sqrt[3]{\frac{3mt}{4\pi\rho_{Hg}}}$$

2.7

2.2.3. Difuzijska struja

Kada narinemo napon koji je puno negativniji od napona potrebnog za redukciju oksidiranog oblika dolazi do brže reakcije redukcije te koncentracija oksidiranog oblika postaje praktično nula na površini elektrode. Budući da je koncentracija oksidiranog oblika praktično nula jakost struje ovisit će o brzini difuzije elektroaktivnih čestica prema elektrodi. Struja koja ne ovisi o naponu, već o difuziji elektroaktivnih čestica zove se difuzijska struja.

Difuzijska struja u slučaju linearne difuzije prema ravnoj katodi računa se prema Cottrellovoj jednadžbi:

$$i_d(t) = \frac{zFAc_0D^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

2.8

prema kojoj difuzijska struja (i_d) ovisi o broju razmijenjenih elektrona po jednoj elektroaktivnoj tvari (z), površini elektrode (A), koncentraciji elektroaktivne tvari u otopini (c_0), difuzijskom koeficijentu elektroaktivne tvari (D) i trajanju elektrolize (t).

Kod kapajuće živine elektrode katoda nije ravna, već se njen oblik i površina mijenjaju s vremenom. U početku kapljanja imamo ravnu elektrodu no nastajanjem kapi elektroda postaje zakrivljenija i površina se pomiče prema površini. Za izračunavanje difuzijske struje za sfernu elektrodu stalne površine jednadžba izgleda ovako:

$$i_d(t) = \frac{zFAc_0D^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} + \frac{zFAc_0}{r_e} s^{-1} \quad 2.9$$

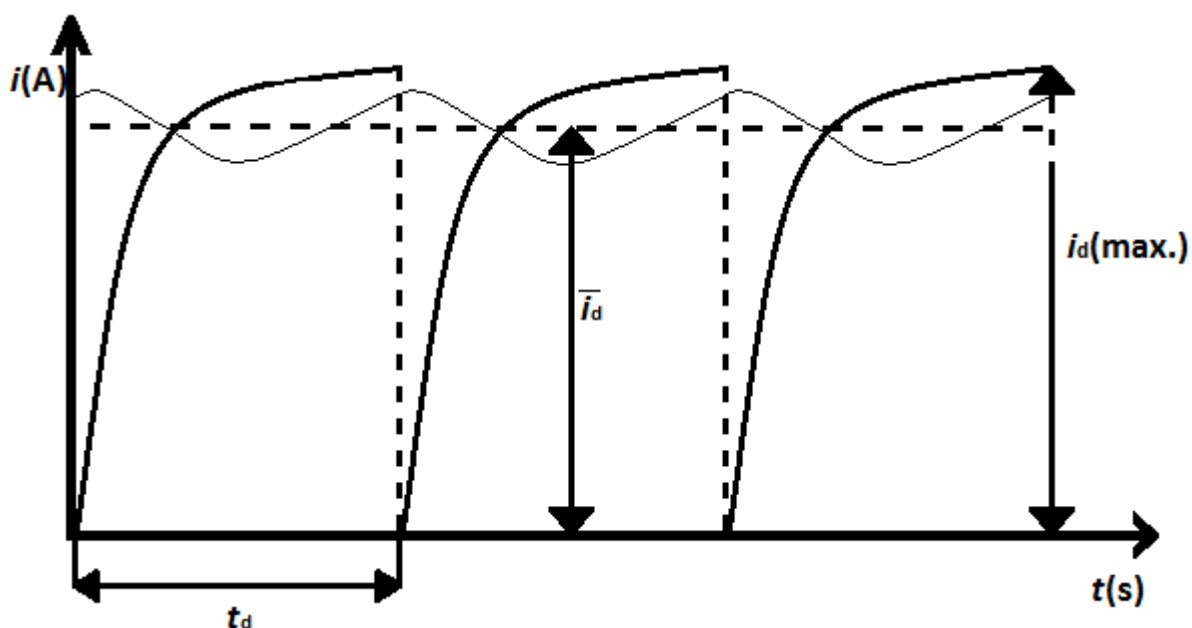
dakle jednadžba 2.9 je jednaka jednadžbi 2.8 kojoj je dodan član koji je vremenski neovisan, već samo ovisi o veličini sfere i koncentraciji elektroaktivnih tvari u otopini. U jednadžbi 2.9 za slučaj kada je polumjer sfere dovoljno velik drugi član se može zanemariti jer ne utječe previše na ukupnu difuzijsku struju. Kod kapajuće živine elektrode ako se uzme u obzir uobičajen polumjer i vrijeme kapljanja drugi član iznosi manje od 10% prvog člana te se može zanemariti.

Ako se na formulu 2.9 primjeni navedena aproksimacija i uvrsti jednadžba 2.7 za površinu kapi žive te se uvrste sve konstante dobije se formula:

$$i_d(t) = 708 \frac{C \text{ cm}^2}{\text{mol mg}^{2/3}} zD^{1/2} c_0 m^{2/3} t^{1/6} \quad 2.10$$

Iz jednadžbe 2.10 vidi se kako povećanjem vremena elektrolize povećava se difuzijska struja. Dakle struja će biti najveća u trenutku otkidanja kapi.

$$i_d(max) = 708 \frac{C \text{ cm}^2}{\text{mol mg}^{2/3}} zD^{1/2} c_0 m^{2/3} t_d^{1/6} \quad 2.2$$



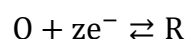
Slika 1. Grafički prikaz ovisnosti difuzijske struje o vremenu

Prema slici 1. vidimo kako difuzijska struja ima nagle skokove i padove koji su posljedica rasta i otkidanja kapi. Mjerni instrumenti koji se koriste u polarografiji su dosta tromi stoga ne mogu očitati te nagle skokove jakosti struje, već se dobije valovita linija kao što je na slici. Zbog toga se mjeri srednja difuzijska struja koja se računa prema Ilkovičevoj jednadžbi odnosno jednadžbi 2.11

$$\bar{i}_d = 607 \frac{C \text{ cm}^2}{\text{mol mg}^{2/3}} zD^{1/2} c_0 m^{2/3} t_d^{1/6} \quad 2.3$$

2.2.4. Polarografski val

Polarografski val je grafički prikaz promjene struje kapajuće živine elektrode u nekom području potencijala oko standardnog elektrodnog potencijala elektroaktivne tvari. Za slučaj redukcije redoks sustava potencijal ovisi u skladu s Nerstovom jednadžbom.



$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_e(O)}{c_e(R)} \quad 2.4$$

Nerstvova jednadžba nam govori kako je ukupni potencijal kapajuće živine elektrode jednak zbroju standardnog redukcijskog potencijala elektroaktivne tvari i prirodnog logaritma omjera koncentracije njenog oksidiranog i reduciranog oblika pomnoženog konstantom. Prema jednadžbi 2.13 možemo dobiti izraz za omjer koncentracija.

$$\frac{c_e(O)}{c_e(R)} = e^{\left[\frac{RT}{zF}(E-E^0)\right]} = e^j$$

2.5

Iz relacije 2.14 vidimo ukoliko je potencijal puno negativniji od standardnog potencijala onda će eksponencijalni član biti jednak nuli odnosno koncentracija oksidiranog oblika u tom slučaju će biti jednaka nuli. U slučaju kada je koncentracija oksidiranog oblika jednaka nuli struja je kontrolirana difuzijom te se izračunava pomoću Cottrellovom jednadžbom.

$$i(t) = \frac{zFAc_0D^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}\left\{1 + \left(\frac{D_O}{D_R}\right)^{1/2} e^j\right\}}$$

2.6

Jednadžba 2.15 prikazuje ovisnost struje u slučaju kada omjer koncentracija (e^j) nije nula odnosno potencijal nije dovoljno negativan da se sav oksidirani oblik prevede u reducirani kad dođe na elektrodu, već dolazi do ravnoteže. Ukoliko je omjer jednak nuli član u zagradi postaje jednak 1 te dobivamo izraz za difuzijsku struju. Odnosno struju iz jednadžbe 2.15 možemo izraziti pomoću difuzijske struje.

$$i(t) = \frac{i_d(t)}{\left\{1 + \left(\frac{D_O}{D_R}\right)^{1/2} e^j\right\}}$$

2.7

Ako se jednadžba 2.16 malo preuredi i umjesto (e^j) uvrsti izraz 2.14 te ako se preuređeni izraz uvrsti u jednadžbu 2.13 dobije se jednadžba za polarografski val.

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{D_O}{D_R}\right)^{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_d - i}{i}$$

2.8

Kada je struja i jednaka polovini jakosti difuzijske struje treći član je jednak 0 te se gubi iz jednadžbe 2.17 i dobije se jednadžba za izračunavanje poluvalnog potencijala ($E_{1/2}$). Uvrštavanjem poluvalnog potencijal u jednadžbu 2.16 dobijemo pojednostavljeni izraz.

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad 2.9$$

Ove jednadžbe vrijede za reverzibilne procese u kojima omjer koncentracija oksidiranog i reduciranog oblika slijedi promjenu potencijala prema Nerstovoj jednadžbi. Reverzibilnost nekog procese se može utvrditi iz jednadžbe ako je odnos između potencija kapajuće živine elektrode linearan s logaritmom omjera razlike difuzijske struje i i trenutne s trenutnom jakosti struje odnosno da je nagib jednak $59,2/z$ mV. Navedeni poluvalni potencijal kako su difuzijski potencijali oksidiranog i reduciranog oblika približno jednaki zapravo je jednak standardnom redukcijskom potencijalu navedenog redoks sustava u otopini.

Osim difuzijske struje postoji i slaba rezidualna struja koja teče kroz polarografsku ćeliju čak i kada u otopini nema elektroaktivnih tvari. Rezidualna struja ima dvije komponente osnovnu i kondenzatorsku struju. Osnovna struja nastaje zbog oksidacije ili redukcije nečistoća u otopini i otopljenog kisika. Ta komponenta se može smanjiti čišćenjem otopine i smanjenjem otopljenog kisika. Kondenzatorska struja nastaje zbog stvaranja dvosloja i njenim obnavljanjem na površini živine kapi. Za razliku od osnovne struje kondenzatorska struja se ne može ukloniti.

Kondenzatorska struja jednaka je promjeni naboja u vremenu. Ako se uzme da je integralni kapacitet (C_i) konstantan te isto tako i razlika potencijala pri kojem je naboj na površini živine kapi jednak 0 i potencijala živine elektrode dobije se sljedeći izraz.

$$i_c = \frac{dq}{dt} = C_i(E_z - E) \frac{dA}{dt} \text{ cm}^{-2} \quad 2.10$$

Iz jednadžbe 2.19 pomoću relacije 2.7 dobije se ovisnost kondenzatorske struje trenutku trajanje živine kapi.

$$i_c = 0,00567 m g^{-2/3} C_i (E_z - E) m^{2/3} t^{-1/3} \quad 2.20$$

Iz dobivene jednadžbe može se izračunati prosječna kondenzatorska struja.

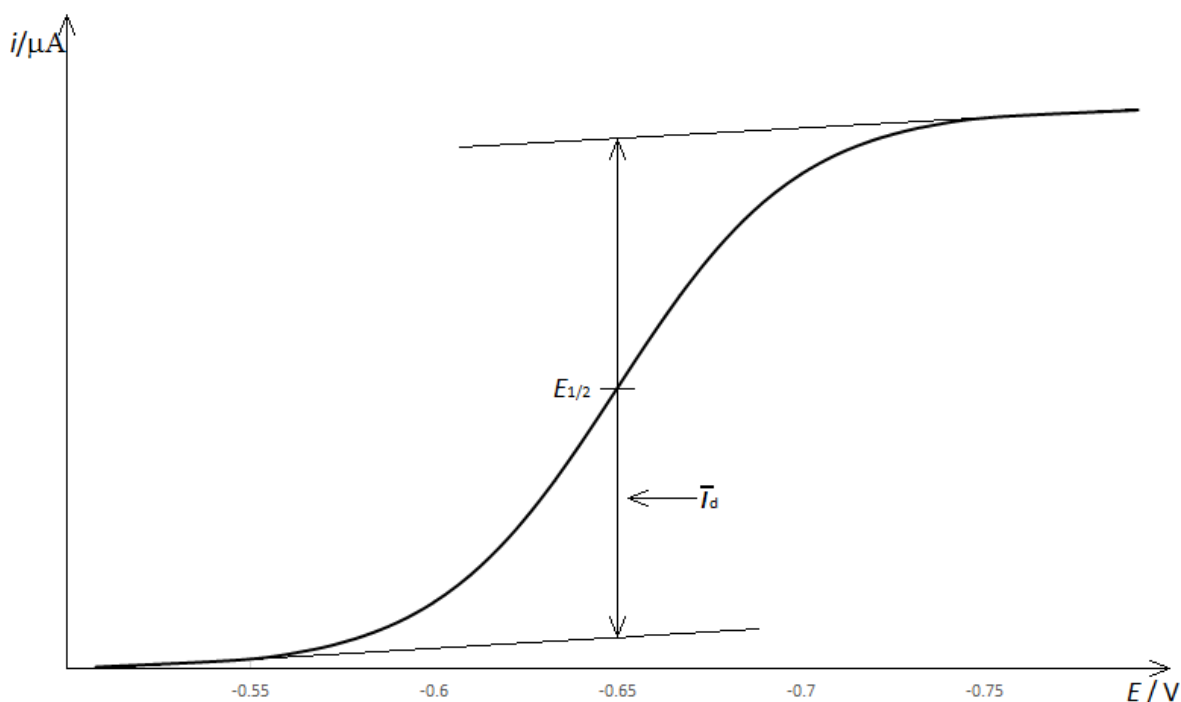
$$i_c = 0,0085mg^{-2/3}C_i(E_z - E)m^{2/3}t_d^{-1/3}$$

2.11

Prema ovoj jednadžbi vidimo kako kondenzatorska struja je jednaka difuzijskoj struji pri koncentraciji 10^{-5} mol dm^{-3} odnosno pri toj koncentraciji struju odziva čini 50% kondenzatorske struje te smanjenjem koncentracije povećava se udio kondenzatorske struje te mjerenje postaje nepreciznije. Navedena koncentracija ujedno je i granica detekcije kod klasične polarografije.

Iz jednadžbe 2.20 vidljivo je kako kondenzatorska struja opada vremenom nastajanja kapi odnosno da je najmanja u trenutku otkidanja kapi te je tada udio kondenzatorske struje manji u struji odziva. Na taj način se može povećati osjetljivost mjerenja.

Difuzijska struja jednaka je razlici granične struje i kondenzatorske struje. Kondenzatorska struja se dobije ekstrapolacijom izmjerenih vrijednosti osnovne struje odnosno u donjem dijelu vala do potencijala pri kojem se počinje mjeriti difuzijska struja. Kondenzatorska struja se mijenja linearno u ovisnosti o potencijalu što omogućuje kompenzaciju kondenzatorske struje u polarografskom valu. Kompenzacija se provodi pomoću električnog sklopa koji generira struju suprotnog predznaka od kondenzatorske struje.



Slika 2 Polarografski val

Uz rezidualnu struju u otopini može doći do razlike potencijala te se stvoriti električno polje koje stvara migracijsku struju. U tom slučaju struja ovisi o kretanju elektroaktivnih čestica pod utjecajem difuzije ali i migracije stoga ukupna struja je jednaka zbroju difuzijske i migracijske struje. Predznak difuzijske i migracijske struje može biti isti ili suprotan. Isti predznak će biti u slučaju redukcije kationa odnosno oksidacije aniona, a suprotan kod oksidacije kationa i redukcije aniona. Migracijska struja u polarografskom mjerenju se uklanja dodatkom osnovnog elektrolita.

Ponekad u polarografskim valovima može doći do nastajanja polarografskih maksimuma koji dosegnu vrijednosti iznad vrijednosti difuzijske struje. Daljnjim povećanjem napona struja opadne i vrati se na vrijednosti difuzijske struje. Maksimume u polarografskom valu uzrokuje pojava konvekcije u otopini. Zbog konvekcije do elektrode dolazi više elektroaktivnih tvari nego što bi došlo difuzijom te struja naglo naraste što se na polarografskom valu vidi kao maksimum. Iako se polarografija provodi u otopini u kojoj nema miješanja ipak dolazi od malog miješanja zbog otkidanja kapi no to se miješanje brzo smiri i nova kap nastaje u mirnoj otopini. Do konvekcije koja uzrokuje polarografski maksimum dolazi zbog razlike u površinskoj napetosti žive. Do razlike u površinskoj napetosti žive dolazi zbog razlike u gustoći struje u živinoj kapi jer dolazi do zasjenjenja

gornjeg dijela kapi tijelom kapilare. Zbog razlike u površinskoj napetosti dolazi do konekcije uz površinu živine kapi te nastaje polarografski maksimum 1. vrste koji ima oštar oblik i nastaje na početku vala. Uz maksimum 1. vrste postoji i maksimum 2. vrste. Maksimum 2. vrste je pojava do koje dolazi zbog konvekcije u otopini do koje dolazi zbog miješanja unutar živine kapi. Taj maksimum ima zaobljen oblik i javlja se na gornjem dijelu polarografskog vala. Polarografski maksimumi mogu se ukloniti dodatkom površinski aktivnih tvari najčešće je to želatina. Površinski aktivne tvari adsorbiraju se na površinu živine kapi te tako smanjuju mogućnost konvekcije.

Ukoliko električna provodnost elektrolitne čelije je mala pad napona opada te time stvarni napon na granici faza elektroda-otopina je manji od narinutog napona. Zbog toga nagib ovisnosti struje o naponu je veći od teorijskog. Otpor elektrolitne čelije može se smanjiti dodatkom inertnog elektrolita ili se može kompenzirati uporabom posebne aparature s tri elektrode i potencijostatom.

Uz reverzibilne elektrodne reakcije postoje kvazireverzibilne i ireverzibilne elektrodne reakcije. Kod njih omjer koncentracija oksidiranog i reduciranog oblika ne slijedi promjenu potencijal u skladu s Nerstovom jednadžbom. Stoga struja nije kontrolirana difuzijom, već kinetičkim parametrima. Kinetički parametri su konstante brzina reakcije razmjene elektrona elektrode i oksidiranog oblika (k_f) i razmjene elektrona reduciranog oblika s površinom elektrode (k_b). Ukupna struja u tom slučaju je jednaka razlici parcijalnih struja na katodi i anodi.

$$i = zFA\{k_f c_e(O) - k_b c_e(R)\} \quad 2.12$$

Ako se u jednadžbu 2.22 uvrste relacije kojima su k_f i k_b iskazani pomoću standardne konstante brzine elektrodne reakcije (k_0) dobije se sljedeća jednadžba.

$$i = zFAk_0\{c_e(O)e^{-\alpha zF(E-E^0)} - c_e(R)e^{(1-\alpha)zF(E-E^0)}\} \quad 2.13$$

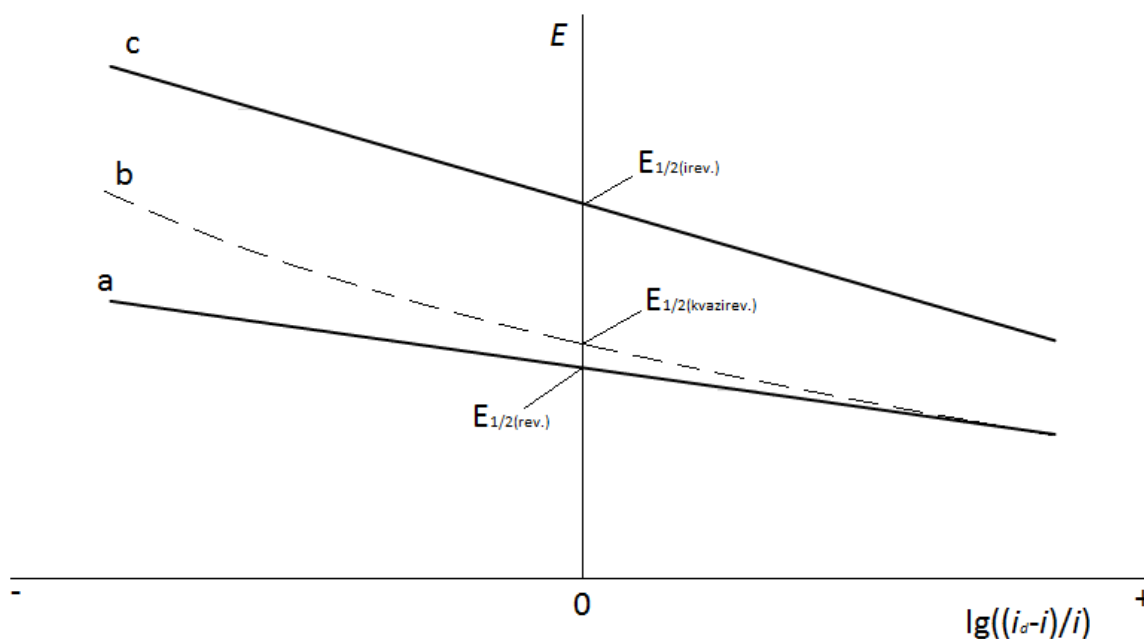
Ova jednadžba ista je Butler-Volmerovoj jednadžbi gdje je α koeficijent prijelaza koji je broj maji od 1.

Standardna konstanta brzine elektrodna reakcije je mjera pokretljivosti sustava u razmjeni elektrona s elektrodom. Reverzibilnost elektrodnih reakcija ovisi o standardnoj konstanti brzine te ako se uzmu u obzir uobičajene vrijednosti promjene potencijala i vremena kapljanja reakcija će biti reverzibilna ukoliko je $k_0 > 2 \cdot 10^{-2}$. Ukoliko je $k_0 < 3 \cdot 10^{-5}$ onda će elektrodni proces biti ireverzibilan, a ukoliko je standardna konstanta brzine vrijednost između onda je elektrodni proces kvazireverzibilan.

U slučaju ireverzibilnog polarografskog vala kod redukcije kada vrijednost napona bude jednaka standardnom elektrodnom potencijalu brzina redukcije jednaka je standardnoj brzini reakcije koja je toliko malena da je struja redukcije zanemariva. Stoga je potrebno je povećati iznos napona kako bi došlo do potpune redukcije oksidiranog oblika. U trenutku kada sav oksidirani oblik reducira struja dosegne graničnu vrijednost odnosno ovisi o difuziji. Dakle uzlazni dio polarografskog vala ovisi o kinetici elektrodnog procesa dok je granična brzina i ovdje kontrolirana difuzijom.

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha z F} \ln \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}} \quad 2.14$$

Ireverzibilni polarografski val iskazan je jednadžbom 2.24 koja se razlikuje jednadžbi reverzibilnog polarografskog vala samo u koeficijentu prijelaza α . Na slici 3. vidi se kako ireverzibilni val ima veći nagibi i veću vrijednost poluvalnog potencijala dok kvazireverzibilni val nema linearnu ovisnost te kako mu nagib se mijenja od nagiba za reverzibilni do nagiba za ireverzibilni val.



Slika 3. Odnos potencijala elektrode E i logaritma $(i_d - i)/i$ za reverzibilni (a), kvazireverzibilni (b), ireverzibilni (c) polarografski val

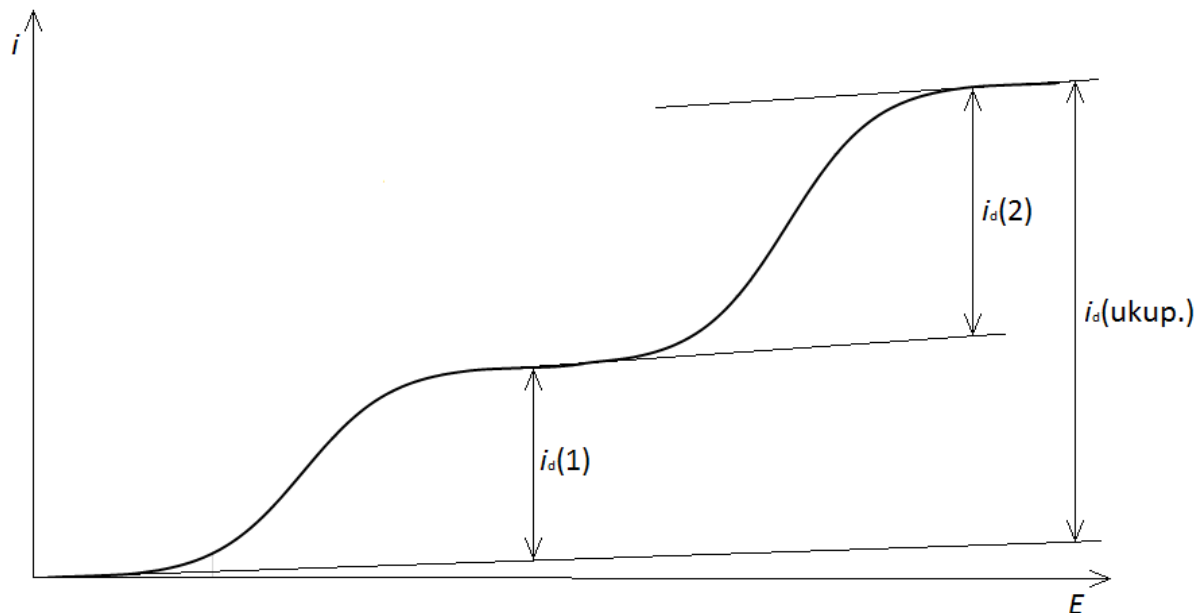
Dakle kod sve tri vrste polarografskog vala granična struja je jednaka difuzijskoj struji jedino se razlikuju u vrijednosti poluvalnoga potencijala stoga se sve tri vrste polarografskog vala mogu koristiti u kvantitativnoj polarografskoj analizi.

Ako otopina sadržava dvije ili više elektroaktivne tvari koje se reduciraju pri različitim potencijalima dolazi do redukcije svi vrsta. Ukupna struja pri potencijalu koji je dovoljno negativan da se svi procesi kontroliraju difuzijom je jednaka zbroju pojedinačnih struja difuzije, a može se izračunati preko sljedeće jednadžbe.

$$i_d(\text{ukupno}) = 708 \frac{C \text{ cm}^2}{\text{mol mg}^{2/3}} m^{2/3} t_d^{1/6} \{zD_0^{1/2} c(O) + z'D_0'^{1/2} c(O')\} \quad 2.15$$

Na slici 4. vidi se kako ukoliko se standardni elektroodni potencijali dviju elektroaktivnih vrsta znatno razlikuju moguće je vidjeti dva skoka u polarografskom valu te odrediti difuzijsku struju pojedine pojedinog vala. Ukoliko se standardni elektroodni potencijali ne razlikuju previše nastaje samo jedan val. U tim slučajevima koriste se ligandi koji stvaraju stabilne komplekse s jednom od tvari kako bi se odredila difuzijska struja druge tvari, a iz razlike ukupne difuzijske struje i i difuzijske struje druge tvari može se dobiti difuzijska struja

tvori koja je kompleksirana. Kod mjerenja valova u širem području potencijala treba uzeti u obzir kako se vrijeme kapljanja mijenja u ovisnosti o potencijalu.

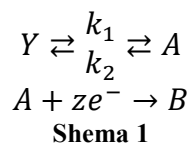


Slika 4. Polarogram dviju elektroaktivnih tvari kojima se elektrodni potencijali znatno razlikuju

Polarografski val sa slike 4. mogu dati i elektroaktivne tvari koje reduciraju u dva stupnja pri čemu bi prvi val bio redukcija prvog stupnja, a drugi val bi bio rezultat drugog stupnja redukcije.

Do sada kod svakog polarografskog vala granična struja je kontrolirana difuzijom te su ti procesi bili pogodni za analitičke primjene. Ipak postoje slučajevi kada je struja polarografskog vala kontrolirana homogenom reakcijom koja prati elektrodni proces. Homogene kemijske reakcije se dijela prema različitim mehanizmima odnosno na one kod kojih reakcija prethodi razmjenu elektrona, slijede razmjenu i gdje se reakcija dovija između dvije razmjene elektrona.

Kod reakcija koje prethode razmjenu elektrona riječ je o CE-mehanizmu. Mehanizam te reakcije može se prikazati na sljedeći način.



Prva jednadžba u shemi 1 prikazuje kemijsku reakciju kojom iz tvari Y nastaje elektroaktivna tvar A. U slučaju ako su obje tvari elektroaktivne nastat će dva polarografska vala kod kojih prvi odgovara redukciji tvari Y, a drugi redukciji tvari A inače nastaje samo jedan polarografski val redukcije tvari A. Granična struja polarografskog vala u ovom mehanizmu ovisi o kinetici homogene reakcije odnosno o parametrima k_1 i k_2 .

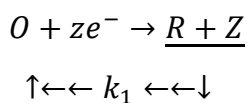
Ukoliko je k_1 odnosno brzina nastajanja tvari A iz tvari Y malena onda granična struja ovisi samo o brzini nastajanja tvari A. Tada je granična struja potpuno kinetički kontrolirana te nastaje čisti kinetički polarografski val u kojem je granična struja jednaka kinetičkoj struji. Struja u graničnom slučaju može se izračunati sljedećom jednadžbom.

$$\bar{i} = \bar{i}_k = 753 \frac{C \text{ cm}^2}{\text{mol mg}^3} z D_A^{1/2} c(Y) m^{2/3} t_d^{2/3} \frac{k_1}{k_2^{1/2}}$$

2.16

U slučaju kada je ravnotežna koncentracija tvari A velika, a brzina nastajanja malena onda je granična struja jednaka zbroju difuzijske i kinetičke struje, a ako je brzina nastajanja tvari A velika tada kemijska reakcija ne utječe na graničnu struju, već je jednaka samo difuzijskoj struji.

Drugi mehanizam u kojem homogena kemijska reakcija slijedi razmjenu elektrona elektrodna reakcija odvija se EC-mehanizmom. Na shemi 2 prikazan je EC-mehanizam kojim nastaje katalitički polarografski val. Redukcijom oksidirane tvari nastaje njegov reducirani oblik koji zatim reagira s tvari Z pri čemu nastaje ponovno oksidirani oblik.



Shema 2

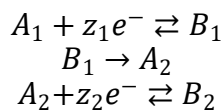
Kada je koncentracija tvari Z veća od koncentracije produkta R tada povratna reakcija se odvija reakcijom pseudo prvog reda. Tada je brzina jednaka umnošku konstante brzine povratne reakcije i koncentracije tvari Z. Ukoliko je brzina povratne reakcije malena vrlo malo produkta će se regenerirati u tvar O, te struja polarografskog vala bit će približno jednaka difuzijskoj struji. No ako je brzina povratne reakcije velika koncentracija tvari O će se povećati, te će granična struja biti veća od difuzijske. Prosječna katalitička struja može se izračunati sljedećom jednadžbom.

$$\bar{i}_c = 753 \frac{C \text{ cm}^2}{\text{mol mg}^3} z m^{2/3} t_d^{2/3} D_0^{1/2} c(O) c(Z)^{1/2} k_1^{1/2}$$

2.17

Veoma često EC-mehanizmom produkt koji nastane razmjenom elektrona homogenom reakcijom prelazi u neelektroaktivnu tvar. Smanjenjem produkta u otopini potencijal redukcije je pozitivniji. Isto tako prema Nernstovoj jednadžbi potencijal elektrode je pozitivniji. Zbog toga poluvalni potencijal pri duljem vremenu se pomiče prema pozitivnom dijelu te se na taj način određuje postojanje ovog mehanizma.

Uz ova dva navedena mehanizma postoji i treći mehanizam, prikazan na shemi 3, koji se zove ECE-mehanizam. U ECE-mehanizmu kemijska reakcija odvija se između dvije razmjene elektrona. Ovim mehanizmom se odvijaju procesi oksidacije i redukcije nekih organskih spojeva. Postoje dva osnovna tipa ECE-mehanizma.



Shema 3

Kod prvog tipa mehanizma produkt A_2 reducira kod nižeg potencijala od potencijal pri kojem reducira A_1 . U tome slučaju nastali produkt A_2 odmah nakon što nastane reducira na elektrodi. Kod ovog tipa mehanizma nastaje jedan polarografski val, a ovisno o brzini kemijske reakcije će se razlikovati valovi jer u slučaju male brzine tvari A_2 praktično neće biti.

Druga vrsta mehanizma je ona kada tvar A_2 reducira pri višem potencijalu od prve redukcije. Kod ovog tipa imamo dva polarografska vala. Uz ova dva tipa mehanizma moguće su i neke podvrste ovisno o vrstama reakcije i reverzibilnosti razmjene elektrona.

Kod elektrodnih procesa koji se odvijaju na površini elektrode može doći do adsorpcije elektroaktivne tvari ili produkta razmjene elektrona. Pojavom adsorpcije može doći do raznih nepravilnosti u mjerenju kao nastajanje polarografskih maksimuma ili minimuma i mogu se pojaviti odvojeni valovi.

Za slučaj adsorpcije produkta razmjene elektrona ukoliko je koncentracija oksidiranog oblika dovoljno mala da sav produkt koji nastane se adsorbira na površini elektrode nastaje jedan polarografski val koji je određen difuzijom. Međutim ako je koncentracija veća, te dio produkta ostane u otopini nastaju dva vala. Prvi val je adsorpcijski ili predval. On ne ovisi o koncentraciji tvari u otopini i odnosi se na redukciju oksidiranog oblika pri kojoj produkt se adsorbira. Drugi val je redukcija oksidiranog oblika u produkt koji ostaje u otopini i ovisi o koncentraciji oksidiranog oblika.

Kod adsorpcije oksidiranog oblika u slučaju viših koncentracija nastaju dva vala. No u ovom slučaju prvi val je redukcija oksidiranog oblika u otopini, a drugi val redukcija adsorbiranog. U tom slučaju adsorbirani val se zove naknadni val.

Na površini elektrode mogu se adsorbirati i druge molekule ili može nastati netopljivi sloj (film) koji mogu uzrokovati cijepanje vala na više polarografskih valova.

2.2.5. Aparatura

Aparatura za polarografiju s vremenom je postala složenija od one prikazane na slici 5. Danas se koriste uređaji s različitim brojem elektroda te se na osnovi toga dijele na one za dvoelektrodnu i troelektrodnu polarografiju.

Uređaj za dvoelektrodnu polarografiju sastoji se od integratora koji proizvodi linearno rastući napon u ovisnosti o vremenu. Integrator nam daje pobudni signal za polarografiju. Razlika napona na granici faza elektroda otopina se uspostavlja na dva načina. Jedan je način da se kapajuća živina elektroda drži na potencijalu nula, a u drugi način je da se referentna elektroda drži na potencijalu nula. Razlika potencijala se u oba slučaja stvara tako da se drugoj elektrodi koja nije na potencijalu nula pomoću signala pobude mijenjamo potencijal. Problem kod korištenja dvoelektrodne polarografske metode je što nema kontrole potencijala radne elektrode. Zbog toga što dolazi do pada napona kroz otopinu elektrolitne ćelije te ukoliko je otpor ćelije velik tada pad napona kroz otopinu uzrokuje veliku distorziju polarografskog vala.

Kako bi se bolje kontrolirao potencijal radne elektrode uvedene su troelektrodne naprave koje uz integrator i sklop za mjerenje struje sadrži i potenciostat. Potenciostat kontrolira razliku između referentne i radne elektrode tako da sam od sebe mijenja potencijal pomoćne elektrode ovisno o jakosti struje. Na taj način razlika potencijala između radne i referentne elektrode ostaje na kontroliranoj vrijednosti. Zbog bolje kontrole radnog potencijala

polarografske naprave s tri elektrode mogu točnije odrediti poluvalni potencijal, zbog čega većina instrumenata i imaju sistem s tri elektrode.

2.2.6. Druge metode polarografije

Pojavom brojnih analitičkih metoda koje su imale bolju razlučivost od klasične polarografije kojoj je granica osjetljivosti približno 10^{-5} mol dm⁻³ došlo je i do razvoja polarografskih metoda koje imaju veću osjetljivost mjerenja.

Osjetljivost polarografije se temelji na omjeru faradajske i kapacitetne komponente u struji polarografske ćelije. Tijekom stvaranja i rasta kapi faradajska i kapacitetna struja se mijenjaju, a njihov omjer postaje veći tijekom trajanja kapi i postaje najveća u trenutku prije otkidanja kapi jer u tom trenutku faradajska struja dobiva maksimalnu, a kapacitetna minimalnu vrijednost. Zbog toga metode koje se razvijaju temelje se na mjerenju struje ćelije u trenutku prije otkidanja kapi.

2.2.6.1.

Tast-polarografija

Tast-polarografija je metoda koja koristi kao i kod klasične polarografije linearno rastući napon kao signal pobude. Razlika je u tome što u ovoj metodi struja ćelije se ne mjeri kroz cijelo vrijeme trajanja kapi, već samo 5 do 20 ms prije otkidanja kapi.

Za ovu metodu potrebno je uskladiti vrijeme početka mjerenja struje ćelije i vrijeme otkidanja kapi žive. Zbog toga u ovoj metodi se koristi kapajuća živina elektroda s mehaničkim otkidanjem kapi. Odnosno koristi se elektromagnetski čekić koji u određenom trenutku udara kapilaru de uzrokuje otkidanje kapi žive. Elektromagnetski čekić pokreće se električnim impulsom iz posebnog električnog sklopa.

Mjerenjem struje ćelije neposredno prije otkidanja kapi uklanja se iz polarograma kapacitetna struja koja se pojavljuje pri početku života kapi. Zbog toga u ovoj metodi je olakšano određivanje faradajske difuzijske struje. Isto tako budući da je kapacitetna komponenta struje je manja što povećava granicu osjetljivosti na otprilike 10^{-6} mol dm⁻³.

2.2.6.2.

Pulsna polarografija

Pulsna polarografija za razliku od prethodne ne koristi linearno rastući napon kao signal pobude, već koristi naponski impulsni signal kvadratnog oblika. Pri mjerenju kod ove metode potencijal radne metode održava se na osnovnom potencijalu kod kojega struja čelije je zanemariva. Pred kraja trajanja živine kapi na osnovni napon superponira se kvadratni naponski impuls kratkog trajanja. Iznos impulsa se postupno povećava do napona pri kojemu uzrokuje graničnu difuzijsku struju. Vrijeme trajanja impulsa je između 5 do 100 ms, a najčešće je između 40 do 60 ms.

Mjerenje struje čelije se odvija pri kraju trajanja naponskog impulsa. Na taj način izmjerena struja registrira se kao konstantna vrijednost do sljedećeg naponskog impulsa. Polarogram koji se dobije ima stupčasti oblik i nema oscilacija kao kod klasičnog polarograma. Živina kap se mehanički otkida na kraju impulsnog signala.

Pri pulsnoj polarografiji otopina se manje iscrpljuje nego u klasičnoj polarografiji jer se elektrodni proces odvija samo za vrijeme trajanja naponskog impulsa dok u klasičnoj polarografiji elektroni proces traje tijekom cijelog trajanja kapi.

Granica osjetljivosti ove metode je između $10^{-6} - 10^{-7}$ mol dm⁻³.

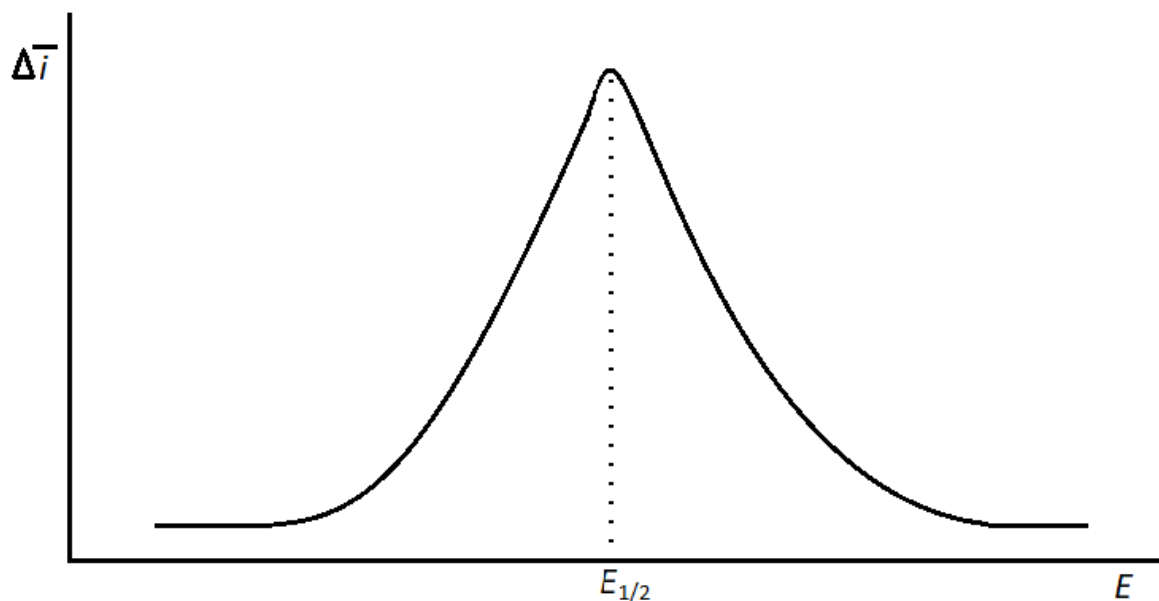
2.2.6.3.

Diferencijalno pulsna polarografija

Diferencijalno pulsna polarografija kao signal pobude koristi isto kao i klasična polarografija linearno rastući napon, ali u ovoj metodi se pri kraju trajanja živine kapi linearno rastućem naponu još superponira naponski impuls iznosa 10 do 100 mV. Naponski impuls traje od 5 do 100 ms, a najčešće 40-60 ms. Vrijeme kapanja je i u ovoj metodi kontrolirano mehaničkim todkidanjem kapi uz pomoć elektromagnetski čekić.

Struja čelije u ovoj metodi mjeri se dva puta. Prvi put se mjeri neposredno prije superponiranja naponskog impulsa, a drugi put pri kraju trajanja impulsa. Razlika između ove dvije struje je signal odaziva u ovoj metodi. Polarogram diferencijalne pulsne polarografije ima oblik vrha kao što se vidi na slici 5 što je razumljivo kada se pogleda polarogram klasične polarografije.

Slika 5 Polarografski val



Slika 5 Diferencijalno pulsni polarogram

Linearno rastući napon diferencijalno pulsne polarografije ima isti oblik kao i polarogram klasične polarografije. Iz toga vidimo kako mala promjena potencijala u području prije naglog porasta i u području nakon naglog porasta struje čelije neće izazvati gotovo nikakvu promjenu u struji čelije što znači da će u tim područjima potencijala odziv biti praktički nula. Razlika u struji čelije bit će veća u području ulaznog polarografskog vala, a najveća razlika bit će pri poluvalnom potencijalu. Signal odziva odnosno razlika struja iskazana je jednadžbom 2.28. za elektrokemijski proces redukcije.

$$\Delta i = \frac{zFAD_0^{\frac{1}{2}}c(O)}{\pi^{1/2}t_m^{1/2}} \left[\frac{P_A(1 - \sigma^2)}{(\sigma + P_A)(1 + P_A\sigma)} \right]$$

$$P_A = e^{\left[\frac{zF}{RT} \left(E + \frac{\Delta E}{2} - E^0 \right) \right]}$$

$$\sigma = e^{\left(\frac{zF\Delta E}{RT} \right)}$$

2.28

U toj relaciji ΔE je amplituda naponskog impulsa, E potencijal elektrode, E^0 standardni elektrodni potencijal, t_m vrijeme između dva mjerenja struje čelije, $c(O)$ koncentracija reductanta u otopini, A površina elektrode u trenutku mjerenja struje. Iz jednadžbe se vidi kako maksimalna visina strujnog vrha se postigne kada P_A iznosi 1 odnosno kada je

potencijal elektrode jednak poluvalnom potencijlu umanjenom za polovicu amplitude naponskog impulsa.

Diferencijalna pulsna polarografija zbog manjeg doprinosa kapacitetne komponente u mjerenom signalu odaziva ima veću osjetljivost od pulsne polarografije. Granica osjetljivosti iznosi 10^{-8} mol dm⁻³.

2.3. Primjena

Danas zbog napretka brojnih analitičkih metoda kao što su spektroskopija, kromatografija i druge polarografija je postala jedna slabo korištena metoda. Ipak polarografija iako je metoda otkrivena prije gotovo 100 godina i dalje nalazi svoju primjenu zbog svoje svestranosti, dobre selektivnosti, jednostavnosti i ekonomičnosti. U sljedećim odjeljcima opisat će se istraživački radovi u kojima su korištene neke metode polarografije.

2.3.1. *Primjer 1.*

Prvi istraživački rad bavi se određivanjem toksičnih tragova metala u uzorku zemlje prikupljen u Indiji. Metali koji su određivani bili su olovo, kadmij, nikal i cink. Korištena je klasična polarografija. Koncentraciju su odredili pomoću linearne ovisnosti difuzijske struje i koncentracije metala tako da su u otopini postupno povećavali koncentraciju određenog metala što je uzrokovalo povećavanje struje. Polarogrami uzorka su jasno pokazali poluvalne potencijale koji se nisu mjenjali povećanjem koncentracije metala što je potvrdilo da se radi o točno tim metalima.

2.3.2. *Primjer 2.*

Tema drugog istraživačkog rada bila je polarografska analiza strukturno promijenjenog paracetamola. U ovom radu korištene su klasična polarografija i diferencijalno pulsna polarografija. Prvo su određeni polarogrami za paracetamol, a nakon toga za modificirani *N*-metilparacetamol. Kako bi potvrdili da se radi o paracetamolu u prvom uzorku su povećali koncentraciju paracetamola što je uzrokovalo povećanje difuzijske struje.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. I. Piljac, *Elektroanalitičke metode*, RMC, Zagreb, 1995.
2. O. P. Meena, A. Garg, M. Singh, R. Pandey, *Int. J. ChemTech Res.* **3** (2011) 559-604.
3. R. Choure, K.S. Pitre, *E-J. Chem.* **7** (2010) S43-S48.
4. V. Vyskočil, V. Němcova, A. Hajkova, J. Barek, *University Press Centre* **6** (2011) 9-21.