

Polarografie aneb Kam dospěl světový objev po 100 letech

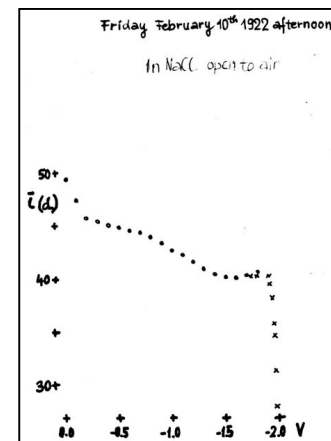
Tomáš Navrátil^{a,b}

^a Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.

Dolejškova 3, 182 23 Praha 8,

E-mail: tomas.navratil@jh-inst.cas.cz

^b Česká společnost chemická



Kolik Nobelových cen bylo uděleno občanům České republiky?

Ani jedna

Nobelovy ceny udělené občanům Československa

1. Akademik Jaroslav Heyrovský – za chemii - 1959
2. Jaroslav Seifert – za literaturu -1984



- a) České republiky od roku 1993
- b) Československa v letech 1920–1992 (s výjimkou 1939-1945 - protektorát)

Který občan Československa o sobě jako první mohl prohlásit, že je nositelem Nobelovy ceny

Thomas Mann

Občan čs. občanství 1936

Nobelova cena 1929

Nobelovy ceny udělené rodákům z Československa

1. Bertha von Suttnerová (roz. Kinská) (míru) – Rakousko Uhersko -1905
2. Carl Ferdinand Cori (lékařství) - USA - 1947
3. Gerta Theresa Coriová (lékařství) - USA – 1947
4. Peter Grünberg (fyzika) – SRN - 2007

Nobelovy ceny v Československu (nominace - neuděleno):

1. Edvard Beneš (míru)
2. Karel Čapek (za literaturu)
3. Milan Kundera (za literaturu)
4. Jiří Hájek (míru)
5. Václav Havel (míru)
6. Tomáš Garrigue Masaryk (míru) 17x
7. Otto Wichterle (za chemii)
8. Ivan Horbačevský

Prof. Ivan Horbačevský

narozen 15. května 1854 v Zarubincích u Tarnopole (Halič)

1880 - asistent v Laboratoři pro užitou lékař. chemii - Vídeň

1880-83 prof. a přednosta Ústavu pro lučbu lékařskou Praha

1883-1917 děkan české lékařské fakulty v Praze

1902-1903 rektor české univerzity v Praze

1917-1918 rakouský ministr veřejného zdravotnictví

1920-1939 profesor a rektor Ukrajinské svobodné univerzity



Tarnopol

Od 1569 - Polsko

Od 1772 – Rakousko

Od 1809 – Rusko

Od 1815 – Rakousko

Po 1. světové válce - Ukrajinská národní republika, Polsko a Rusko

Od 1919 - 2. Polská republika

Od 1939 – SSSR

Od 1941 – Obsazení Německem

Od 1944 – SSSR

Nyní - Ukrajina

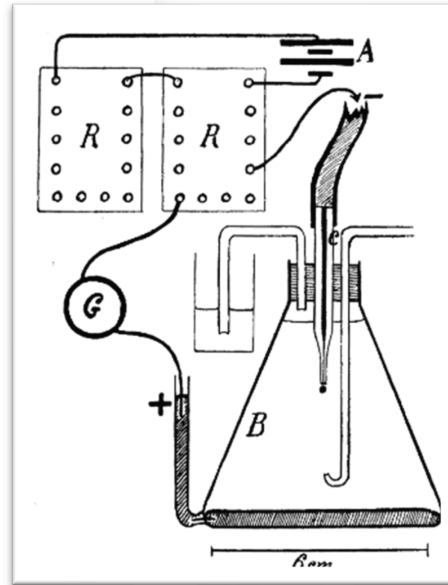
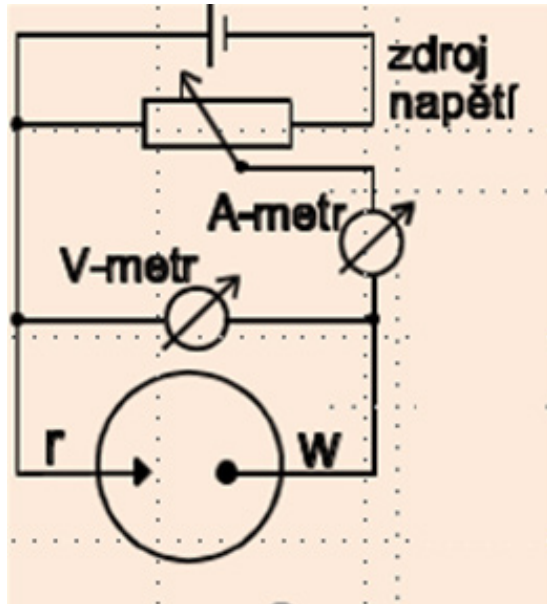


Kdo byl Jaroslav Heyrovský:

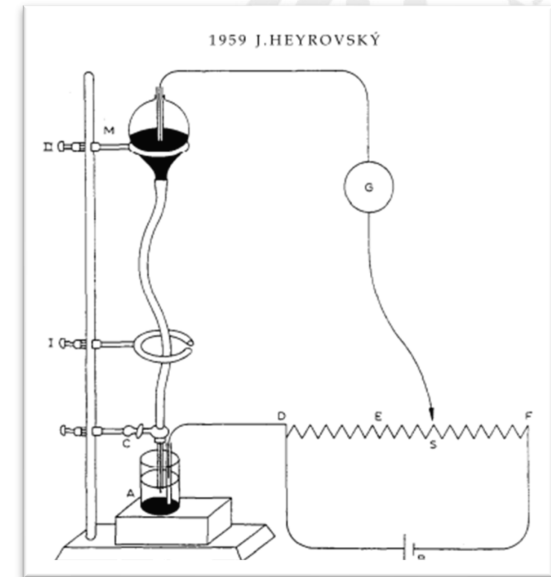
1. Znamý pražský písničkář
2. Propagátor pornografie
3. Terorista šířící toxickou rtuť
4. Syn právníka Leopolda Heyrovského – prvního profesora římského práva na České universitě v Praze
5. Československý nositel Nobelovy ceny
6. Prastrýc textaře a podnikatele Michala Horáčka („Superstar“)



POLAROGRAF (VOLTAMOGRAF)



Heyrovský J.: Chemické listy 16 (1922) 256-264.



Heyrovský J.: Nobelovská přednáška, 1959

All work
be made with
the galvanometer!

Friday February 10th 1922 afternoon

In NaCl open to air

9. February 1922 afternoon:

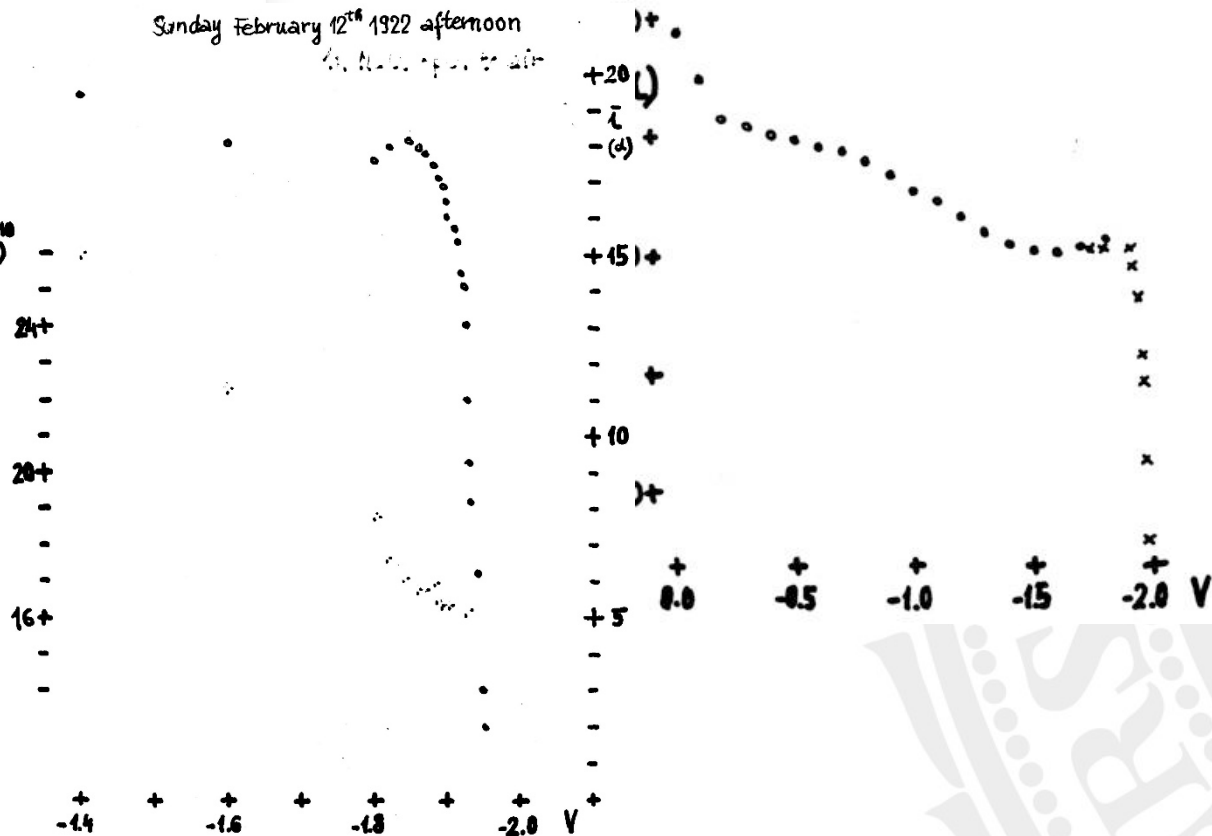
$T = 22.5^{\circ}\text{C}$

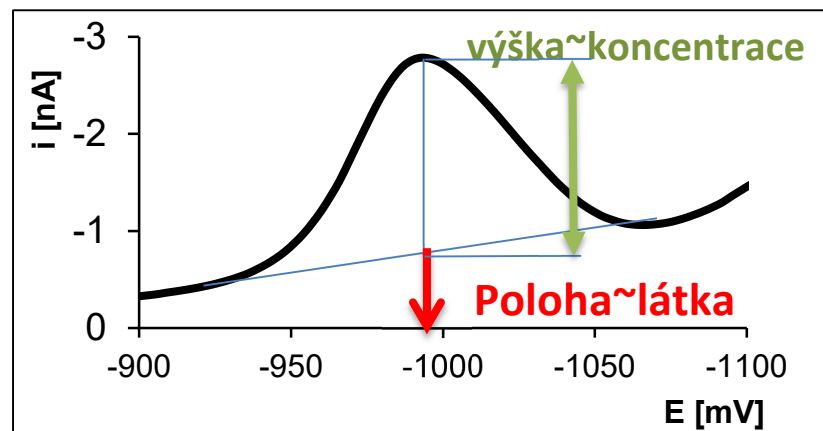
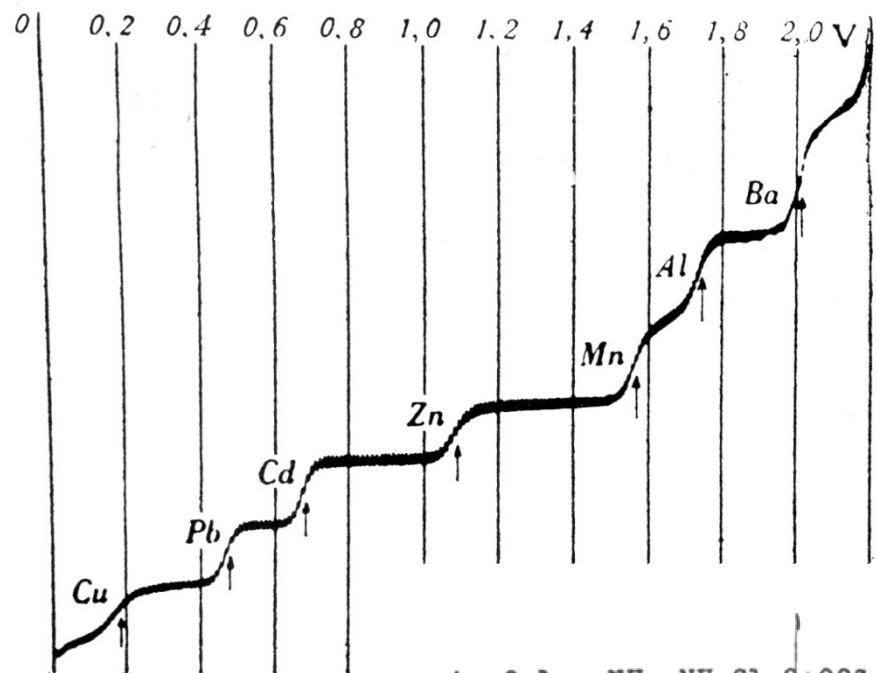
now 0.300	3.06605	104
0.300	3.06605	104
0.400	3.07150	104
0.400	3.07150	105
0.500	3.07525	106
0.550	3.0814 (?)	108
0.550	3.0794 (!)	107
0.550	3.0798 !	108

at the maximum is
happening, but not time
for this is

Sunday February 12th 1922 afternoon

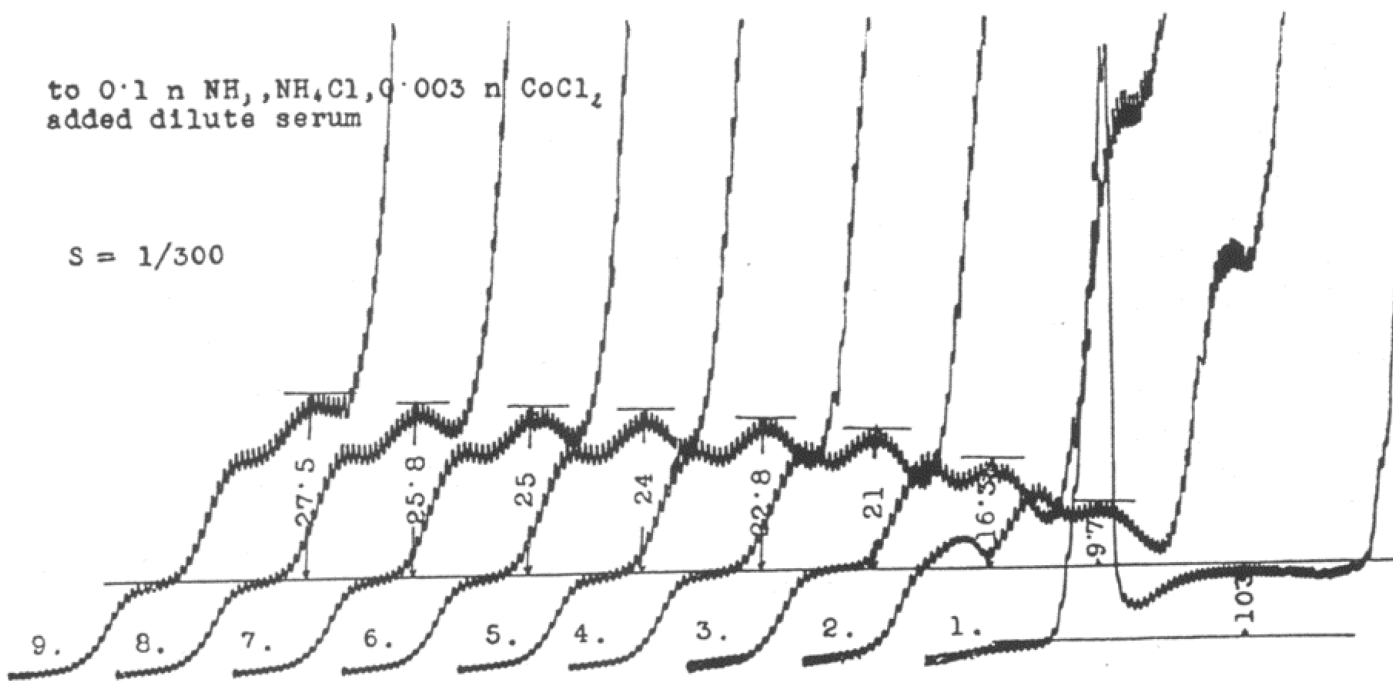
In NaCl open to air





to 0.1 n NH_4Cl , 0.003 n CoCl_2
added dilute serum

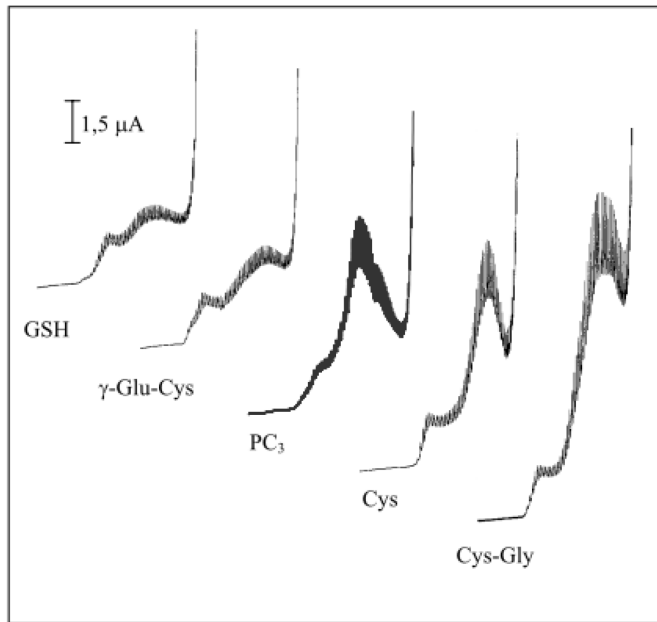
$S = 1/300$



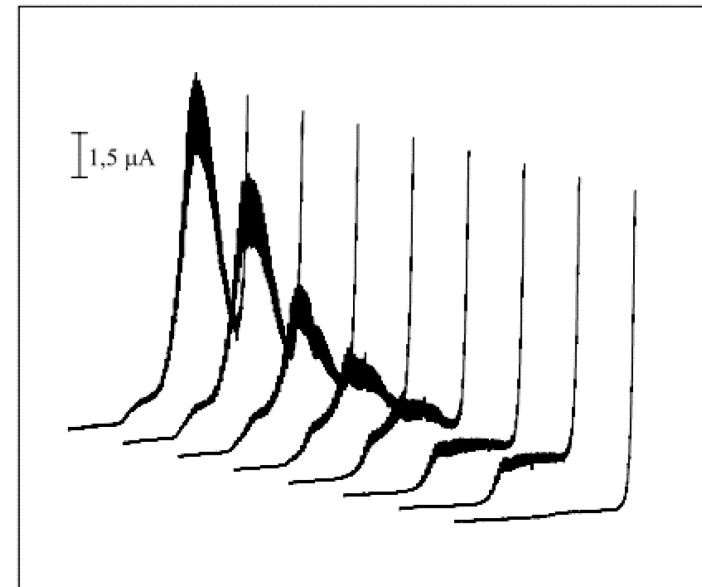
Brdičkova reakce

Stanovení proteinů obsahujících –SH

Brdičkova reakce (1933) - katalytická evoluce vodíku v přítomnosti SH skupiny, kterou



Obr. 7.5 – Porovnání výšky Brdičkovy odezvy Cys, γ -Glu-Cys, Cys-Gly, GSH a PC_3 o koncentraci 0,5 μM v 0,06M borátovém pufru (pH = 9,4) v přítomnosti 0,4mM Co(II). DP polarografie na DME vs. SCE a Pt; $E_{in} = -500$ mV, $\nu = 5$ mV.s $^{-1}$.



Obr. 7.7 – DP polarogram koncentrační závislosti výšky Brdičkovy odezvy PC_3 v 0,06M borátovém pufru (pH = 9,4) v přítomnosti 0,4mM Co(II). DP polarografie na DME vs. SCE a Pt; $E_{in} = -500$ mV, $\nu = 5$ mV.s $^{-1}$.

(1922) 256-64

Elektrolýsa se rtuťovou kapkovou kathodou.

Dr. J. Heyrovský

Úvod.

Profesor B. Kučera zavedl (Drud. Ann. II, p. 698, r. 1903) pro přesné měření povrchového napětí polarisované rtuťi metodu vážení kapek. Při této metodě polarisujeme rtuť kapající zvolna z úzké kapiláry do roztoku, při čemž druhou elektrodou je vrstva rtuťi na dně nádoby. Výsledky jeho měření jsou shodné s výsledky původní Lippmanovy metody, při níž polarisovaná rtuť zůstává uvnitř kapiláry; oba způsoby dávají stejné »elektrokapilární paraboly«, znázorňující vztah mezi povrchového napětí mezi rtuťí a roztokem k polarisující elektromotorické síle, metoda Kučerova jest však přesnější.

Při pracích touto metodou bylo pozorováno, že se na kapkách rtuťi, činíme-li je kathodou, v neutrálním a alkalickém prostředí i při značné polarisaci vodík nevyvíjí a že spíše vznikne amalgama i nejméně pozitivnějších kovů. Proto se zdálo takováto kapková elektroda vhodnou ke studiu kathodického vylučování se kovů, jež by jinak reagovaly s vodou, dávajíce vodík, jako jsou kovy alkalí a kovy alkalických zemin.

Kromě tohoto nešťastného vývoje vodíku čili velkého »přepětí« čistě kapající rtuťi, poskytuje kapková kathoda také jiné výhody: v okolí elektrody se stýká následkem automatického míchání odpadávajícími kapkami stále nový čistý povrch rtuťi s roztokem, čímž se odstraňuje změna koncentrace v okolí elektrody, t. zv. »koncentrační polarisace«, jež jinak vždy ruší měření polarisace; dále kapky dopadající do rtuťi na dně, jež slouží za anodu, míchají roztok i tam. Tato vrstva rtuťi, pokrývající dno nádoby, udržuje v roztoku

chloridů nebo hydroxydů během polarisace známý potenciál elektrod kalomelových nebo merkuri-oxydových, na něž můžeme potenciál polarisované kathydy vztahovati.


S takovýmto uspořádáním lze na kapkách rtuťi vylučovati z vodných roztoků i kalcium a magnesium dříve, než se počne vyvíjeti vodík, a tvoření jejich amalgam lze tak podrobně sledovati.

Již prostým stanovením váhy kapek nebo doby kapek polarisované rtuťi lze vyšetřiti snadnost, s níž se kov na rtuťové kathodě vylučuje. Jakmile totiž nastane elektrolysa roztoku a na kathodě vzniká amalgama, nelze polarisovati rtuť na vyšší potenciály a váha kapek, jakož i doba kapek se dále při zvětšování polarisující elektromotorické síly (zkráceně E. M. S.) nemění.

V tom bodě se změní pak elektrokapilární parabola a křivka postupuje rovnoběžně s osou úseček (viz obr. 1).

Graf na obraze 1., znázorňující změnu povrchového napětí rtuťi polarisované v decinormálních roztocích chloridů příslušných kationtů, ukazuje řadu, podle níž se kovy s větší nebo menší ochotou na kathodě vylučují. Výsledky nejsou však úplně přesné, neboť ohyb paraboly záleží, jak se shledalo, na podmínkách určujících intenzitu procházejícího proudu, t. j. na velikosti a rychlosti kapek, koncentraci roztoku a rozměrech nádoby.

Avšak mnohem přesnější metoda, již lze vylučování se kovů na kapkách rtuťi od počátku přesně sledovati, spočívá ve měření velikosti proudu způsobeného polarisací, t. j. určením t. zv. křivky intenzity a napětí. Pojednání, jež tuto následuje, popisuje taková měření.

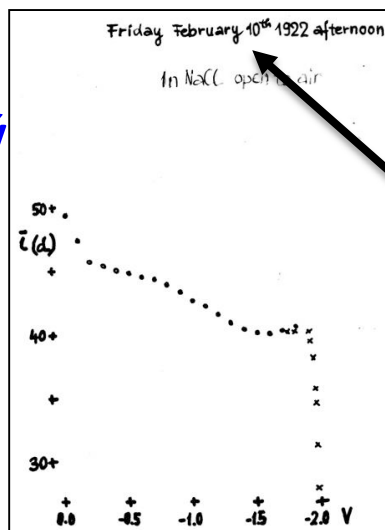
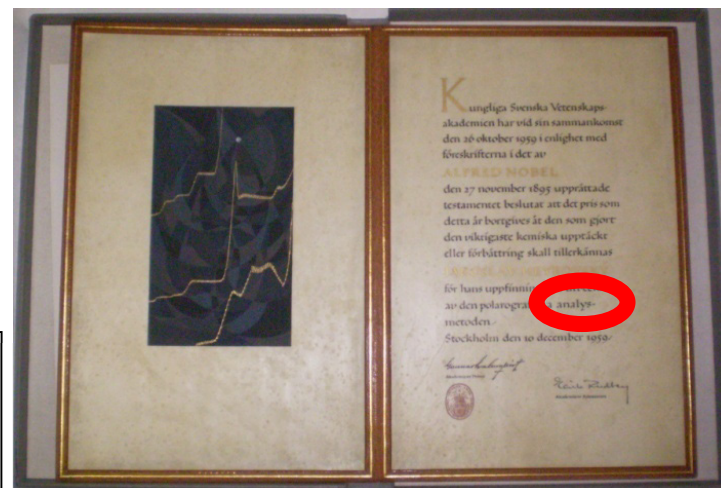
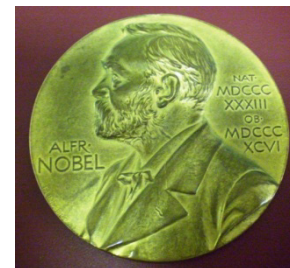
		TELEGRAM				Dodatek č.		Rádový číslo 0-2018	
Příjem		PROFESSOR JAROSLAV HEYROVSKÝ INSTITUTE FOR POLAROGRAPHY ACADEMY OF SCIENCE PRAHA =						Výpravčí číslo	
96 26/X 1959 POS <i>18.11</i>									
Druh	Adresní úřad — Počet úřad		Číslo	Počet slov	Den	Hodina	Přeproví cestu — Účastníků šifry, úlože		
19	STOCKHOLM 33 26 1640 =								

SWEDISH ACADEMY OF SCIENCE TODAY DECIDED TO AWARD YOU FOR YOUR POLAROGRAPHIC METHOD THE 1959 NOBEL PRIZE FOR CHEMISTRY LETTER FOLLOWS = RUDBERG SECRETARY +++

63. výročí udělení Nobelovy ceny za objev polarografie



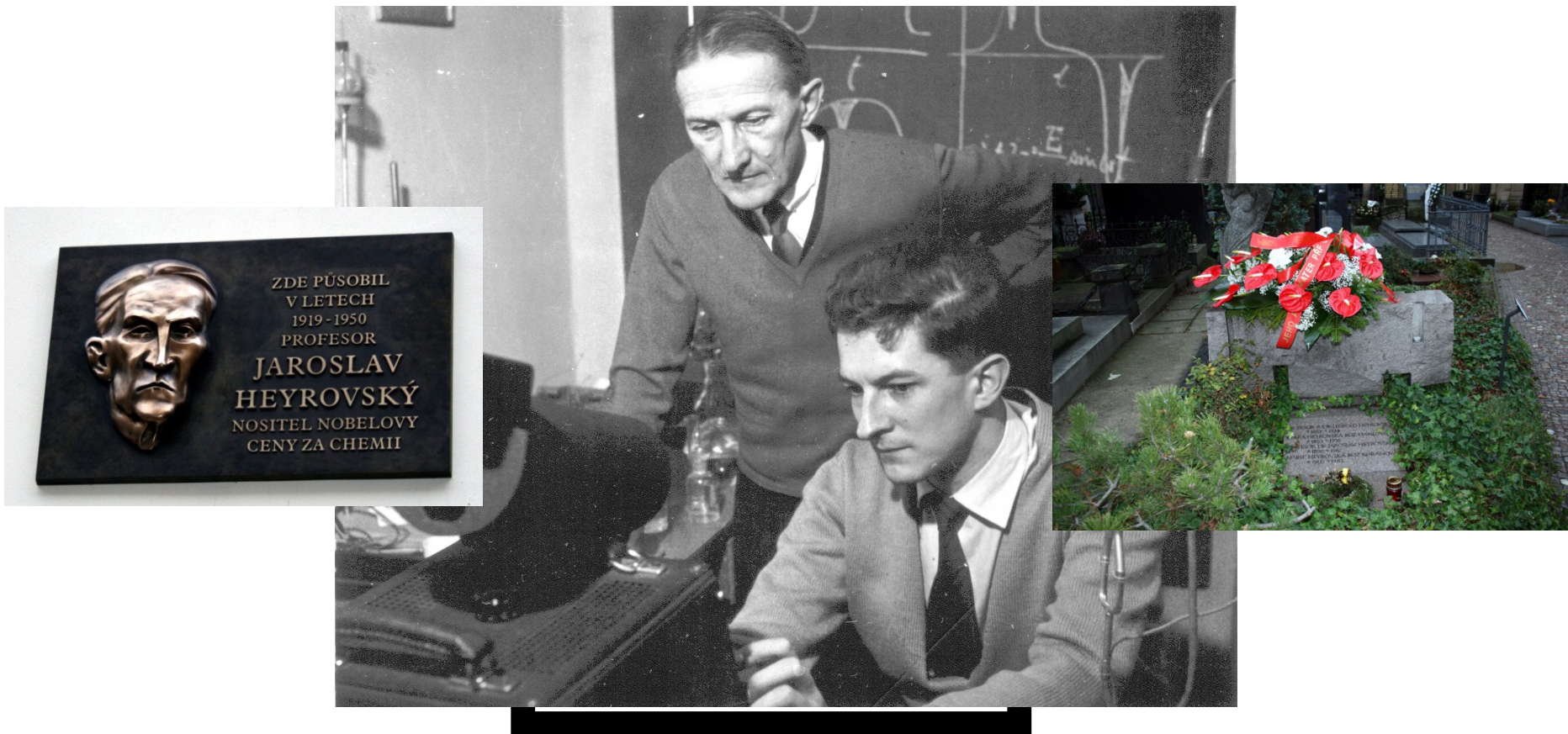
10. 12. 1959
Král Gustav Adolph VI. –
Prof. Jaroslav Heyrovský



100. výročí
objevu
polarografie



Akademik Heyrovský



Prof. Jaroslav Heyrovský (*20. 12. 1890 - † 27. 3. 1967)

Michael Heyrovský, PhD. (*29. 5. 1932 - † 12. 4. 2017)

Rajalakshmi (Raji) Natarajan Heyrovská

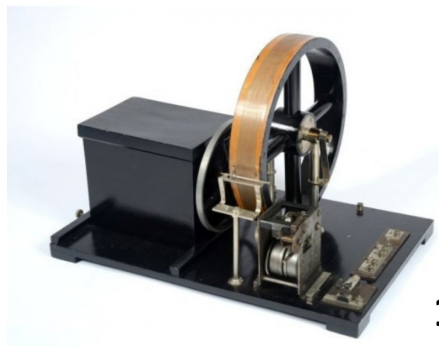


Chandrasekhara Venkata Raman (*7. 11. 1888 - † 21. 11. 1970)

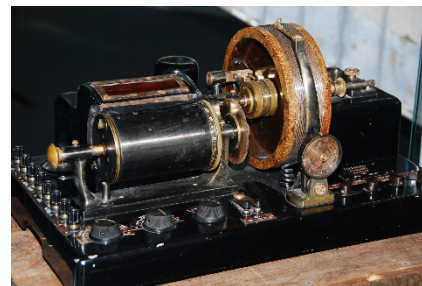
1930 Nobelova cena za fyziku

za práce při studiu rozptylu světla a za objev tzv. Ramanova jevu

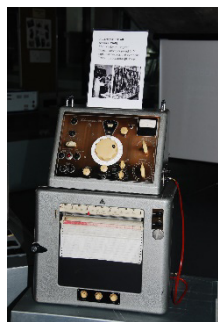
POLAROGRAF (VOLTAMOGRAF)



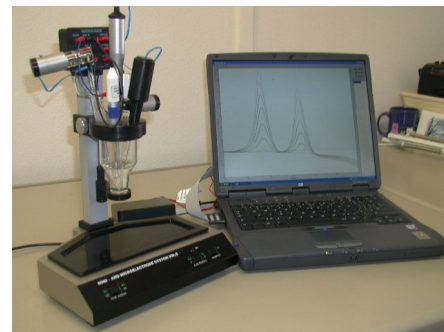
1924



1945



1960



1992

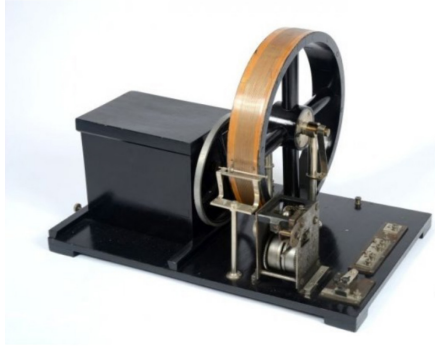


2010



2020

POLAROGRAF (VOLTAMOGRAF)



ELEKTROCHEMICKÁ ČIDLA (ANALYZÁTORY)



Lamda sonda - 10 G\$

kyslíkový senzor ve výfukovém potrubí automobilů se zážehovým motorem



pH-metrie - 2 G\$



Glukometr - 1 G\$

Glukosaoxidasa



Nanotechnologie – 0,1T\$

Jodometrické stanovení obsahu vody metodou Karl Fischera - 0.5 G\$



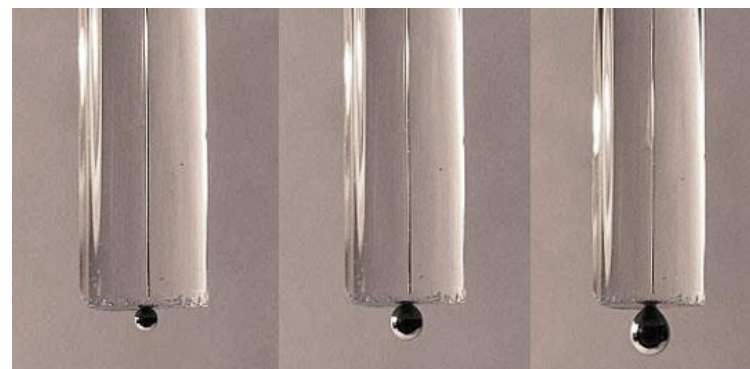
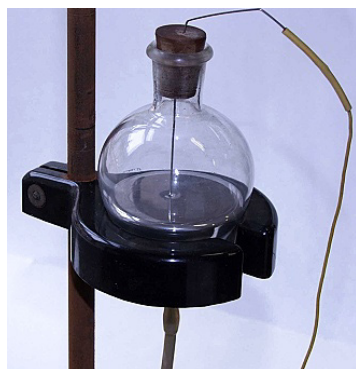
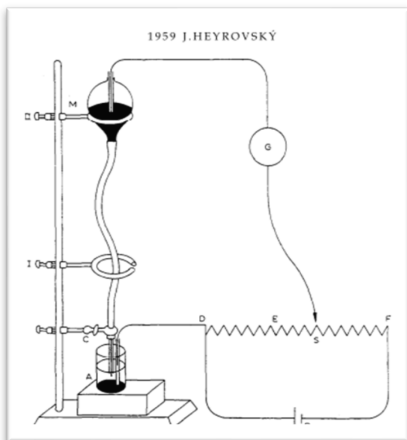
Výhody a nevýhody polarografických a voltametrických metod

- ↑ Experimenty jsou podloženy teoretickými základy
- ↑ Koncentrační rozsah
- ↑ Rozsah analytů
- ↑ Pořizovací a provozní náklady
- ↑ Rychlost
- ↑ Automatizovatelnost
- ↑ Molekula analytu přímo zdrojem signálu
- ↑ Nezávislá alternativa
- ↓ Selektivita
- ↓ Personální požadavky

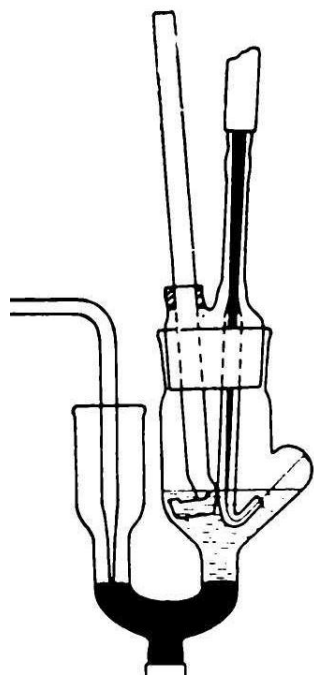
INOVACE

- Teorie – vypracovaná, prozkoumaná
- Elektroda (Au, Ag, diamant, amalgam, tuha, ...) + modifikace
- Elektronika
 - Technika (vývoj elektroniky)
 - Spojení s jinými technikami (hmotnostní spektrometrie, chromatografie...)
- Miniaturizace
- Metoda (DPV, adsorpce, transfer,...)
- Matematické metody

ELEKTRODY V POLAROGRAFII (VOLTAMETRII)



Kapající rtuťová elektroda



Tryskavá rtuťová elektroda

Věk nestorů polarografie

Prof. J. Heyrovský	†78 let (vyčerpání)
Dr. M. Heyrovský	†84 let
Prof. R. Kalvoda	†85 let
Prof. Smoler	†80 let (úraz)
Prof. Paleček	†88 let
Prof. Zuman	†95 let
Prof. Budnikov	85 let (zatím)

RTUŽOVÁ FONTÁNA (ŠPANĚLSKO) – BARCELONA, FOUNDATION MIRÓ DOLY ALMADEN

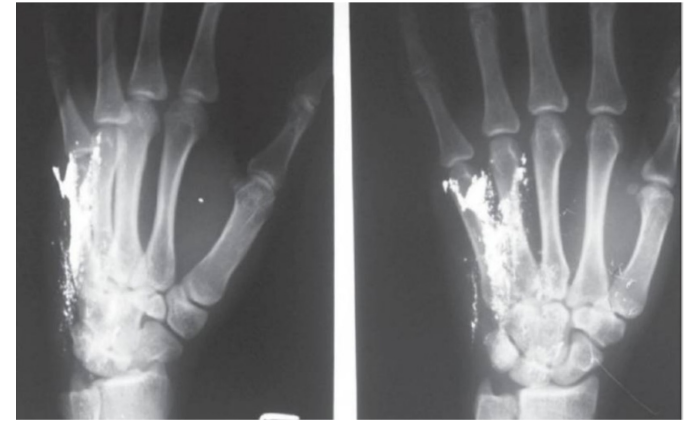


Toxikologie rtuti



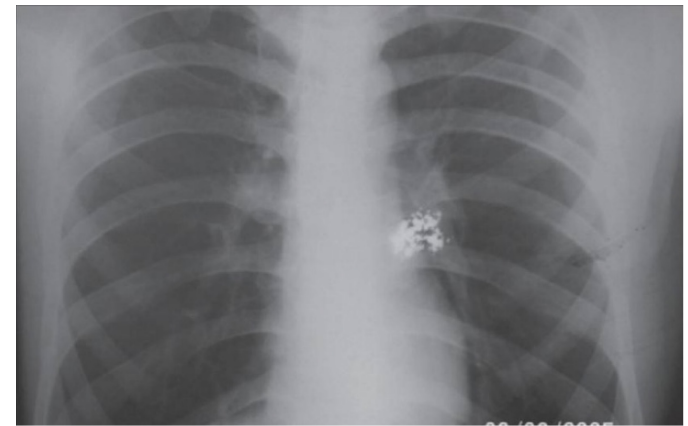
10 mL kovové rtuti, i.v., aplikace, suicidální pokus

Gutiérrez F., Leon L.: Elemental Mercury Embolism to the Lung, N. Engl. J. Med. 2000; 342:1791

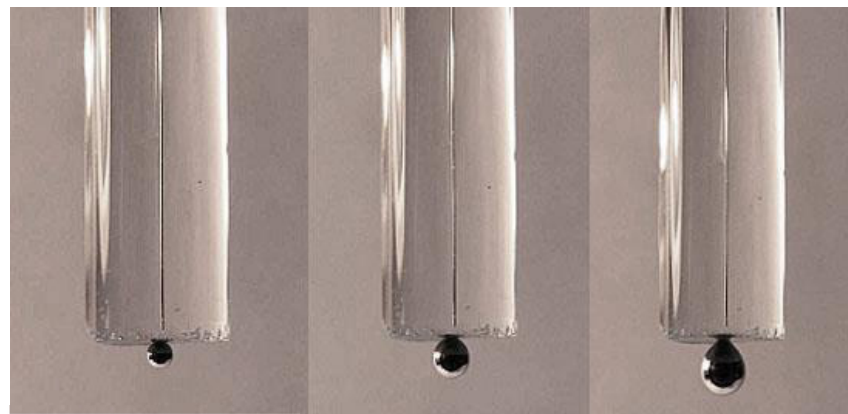
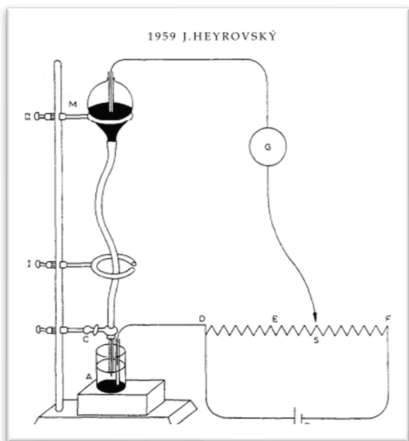


Aplikace kovové rtuti i.v., afrodisiakum

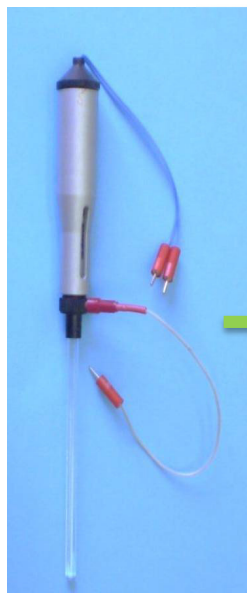
Gopalakrishna A., Pavan Kumar T.V.: Intravenous injection of elemental mercury: A report of two cases. Indian. J. Plast. Surg., 41(2) (2008) 214–218.



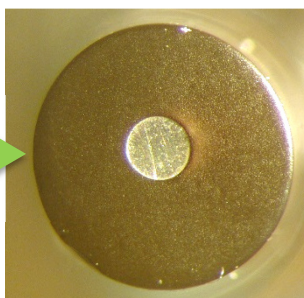
ELEKTRODY V POLAROGRAFII (VOLTAMETRII)



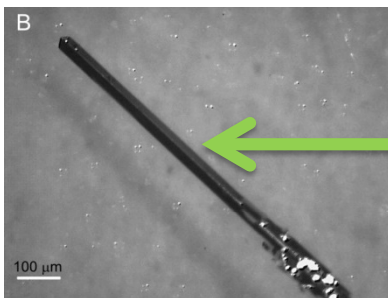
Kapající rtuťová elektroda



Visící rtuťová kapková elektroda



Pevná amalgámová elektroda neobsahující kapalnou rtuť (MeSAE)



Pevná (Ag, Au, grafit, diamant, Pt, Cu nebo pastová elektroda



Amalgámové elektrody

- Anorganické látky (Zn, Cd, Pb, Cu, Sn, jejich komplexy)
- Peptidy – Brdičkova reakce – fytochelatiny, metalothioneinym, glutathion
- Aminokyseliny (cystein, cystin, homocystein, homocystin)
- Dusičnany, dusitany
- Látky obsahující nitro- a aminoskupinu
- Pesticidy (herbicidy, fungicidy, molukocid)Purinové báze DNA (A, G), analýza DNA (pík CA a G), detekce poškození DNA
- Léčiva, vitamíny:
 - ❖ Antrachinonová léčiva (daunorubicin, doxorubicin)
 - ❖ Azidothymidine AZT (HIV)
 - ❖ Dantrolen (svalový relaxant)
 - ❖ Vitamín C (kys. askorbová)
 - ❖ Hydroxocobalamin (B12)
 - ❖ Kyselina listová
 - ❖ Leukovorin
 - ❖ Metotrexát
 - ❖ Riboflavin
 - ❖ Sulfasalazin
 - ❖ Daunorubicin, doxorubicin

Barek J., Fischer J., Navrátil T., Pecková K., Yosypchuk B., Zima J.: Nontraditional Electrode Materials in Environmental Analysis of Biologically Active Organic Compounds. *Electroanalysis*. 19 (19-20) (2007) 2003-2014. **(IF=2,949)**

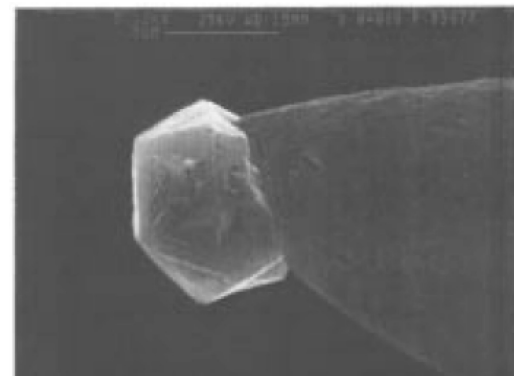
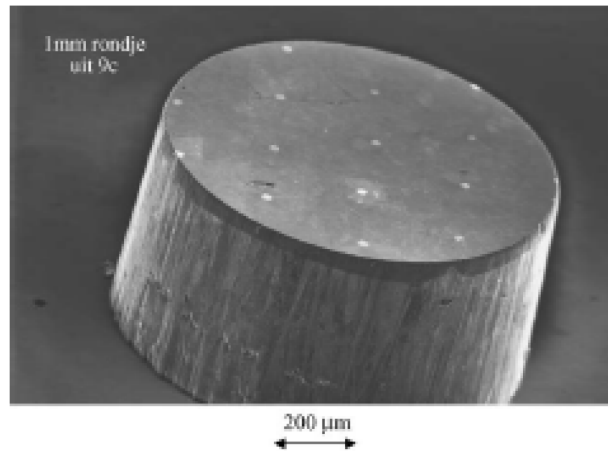
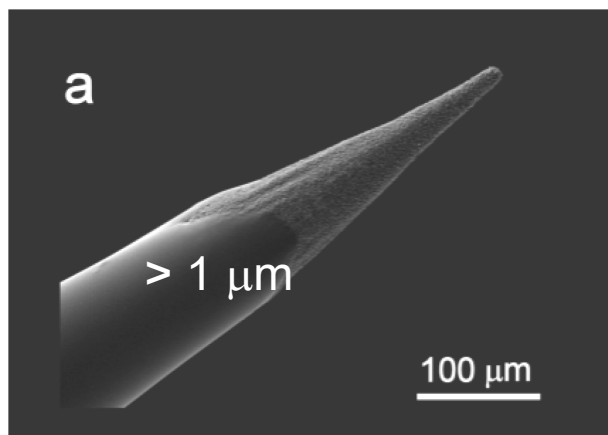
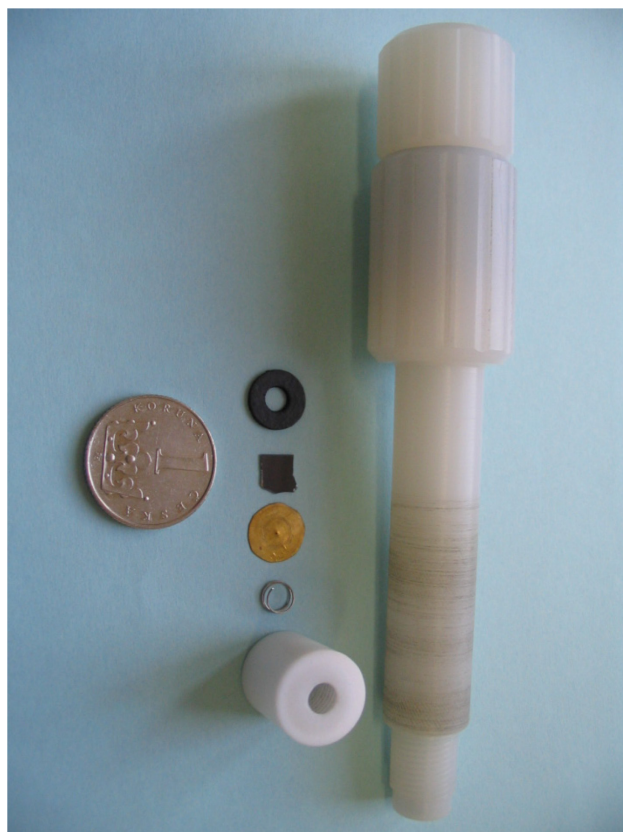
Kompozitní elektrody

- Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Tl^+ , Mn^{2+} , As^{3+} , As^{5+} (speciace)
- Halogenidy (Cl^- , Br^- , I^- , směs)
- IO_3^-
- Nitrolátky (6-nitrochinolin, 2-nitronaftalen, 5-nitrobenziimidazol, p-nitrofenol)
- Aminolátky (2-aminonaftalen)
- Fenyglyoxylová kyselina (metabolit styrenu)
- Kyselina askorbová (Vitamin C)
- Adenin, guanin (směs)

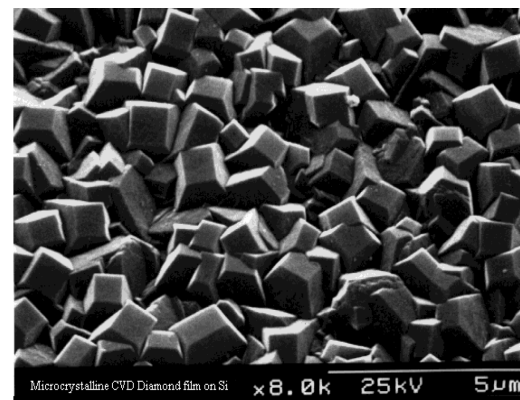
Navratil T.: Composite Solid Electrodes - Tool for Organic Electrochemistry. Current Organic Chemistry 15(17) (2011) 2996-3013. (IF=2.879) **(IF=2,879)**

Borem dopované diamantové elektrody (BDDE)

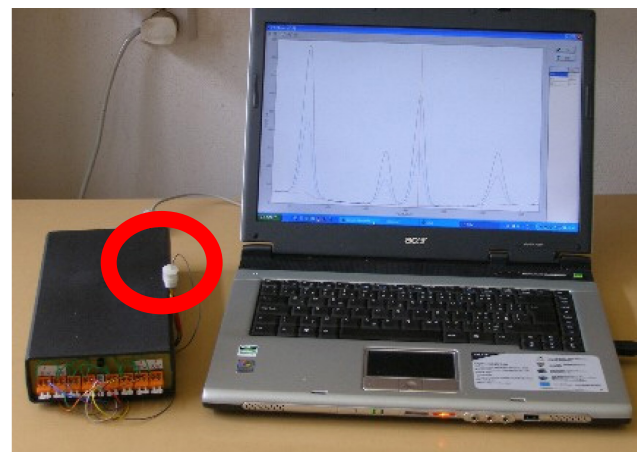
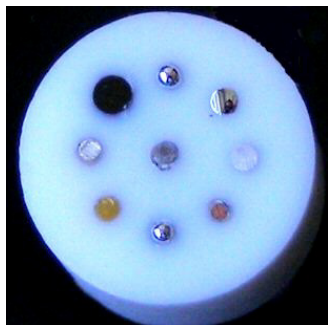
- BDD makroelektrody (Si/BDD) – area 0.05-0.7 cm²
- BDD mikroelektrody (BDD_μE) – area 0.01-0.0001 cm²
- Pole BDD mikroelektrod (BDD-MEA)



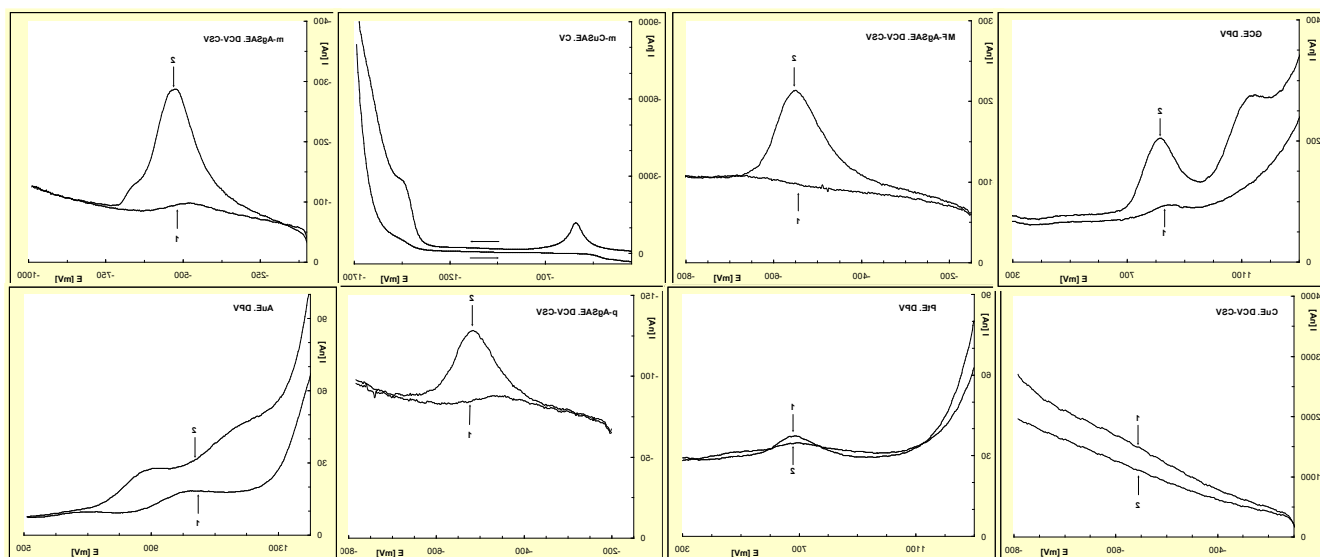
Crystal of BDD at W substrate



Multikanálový elektrochemický přístroj



- 1 - m-AgSAE
- 2 - MF-AgSAE
- 3 - p-AgSAE
- 4 - p-CuSAE
- 5 - m-CuSAE
- 6 - AuE (Zlatá elda)
- 7 - PtE (Platinová elda)
- 8 - GCE (glassy carbon elda)
- 9 - Pt - Pomocná platibová elda

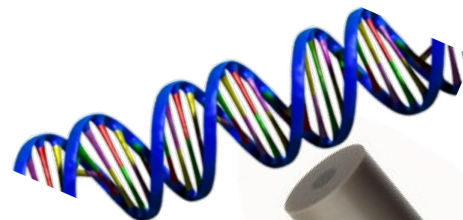
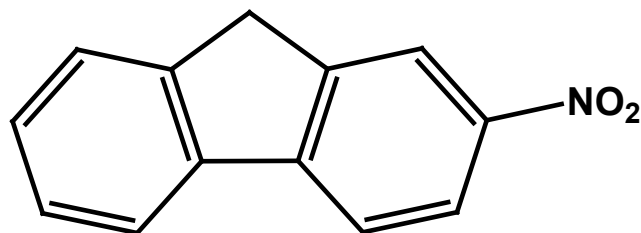


Pro každé čidlo je možné nastavit zcela nezávislou techniku, metodu, regeneraci, přípravu, parametry

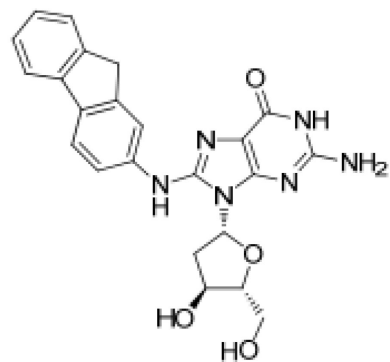
Navrátil T. *, Yosypchuk B., Fojta M.: Způsob automatizovaného měření elektrochemických signálů na několika sadách elektrod a zařízení k provádění tohoto způsobu. Patent No. 305433, Uděleno 5.8.2015. Přihláška vynálezu PV2007-40, Praha 2015.

Povrchové modifikace DNA

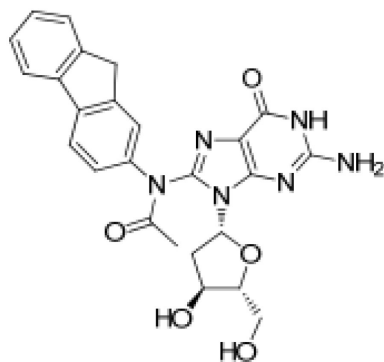
2-NITROFLUOREN



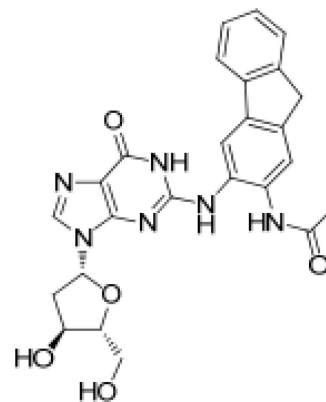
- NPAH (nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky)
- Genotoxický efekt



N-(deoxyguanosin-8-yl)-2-aminofluoren



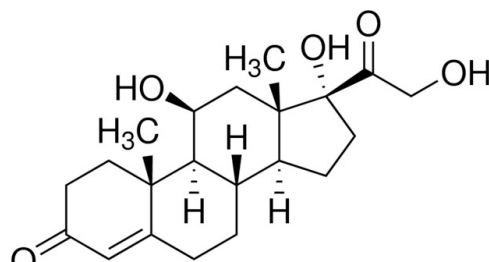
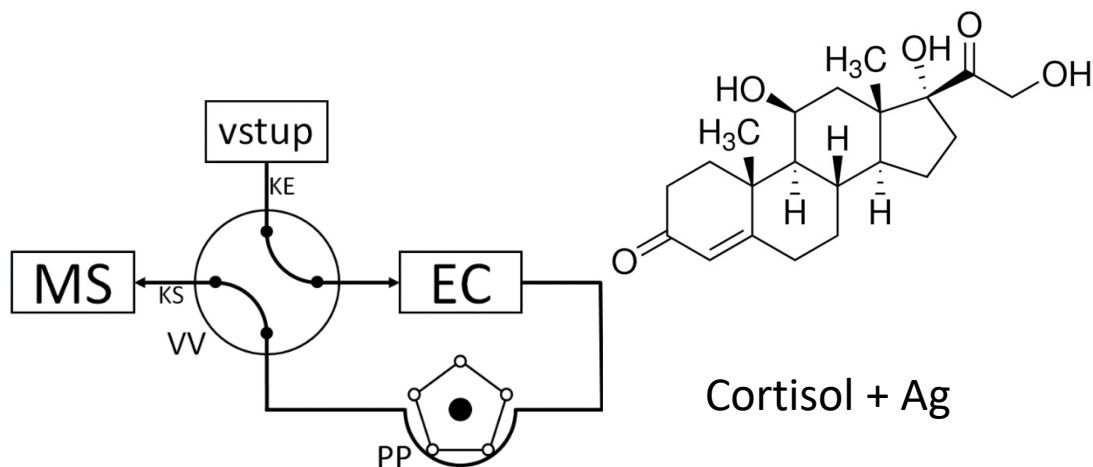
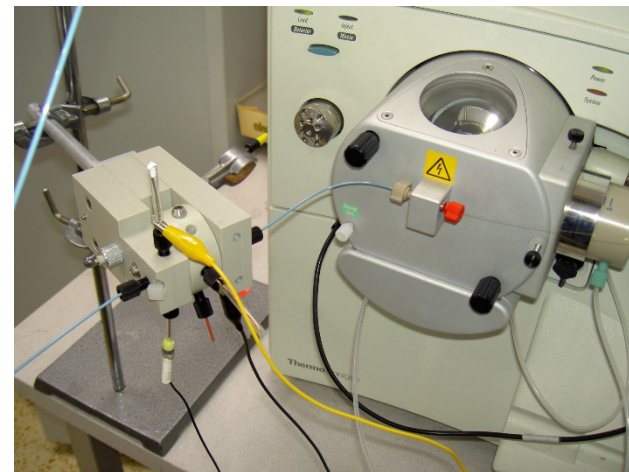
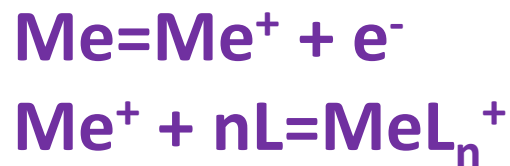
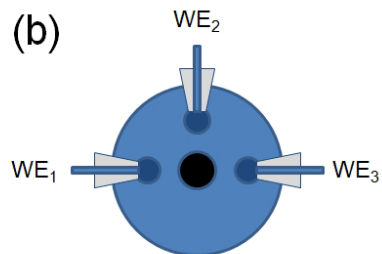
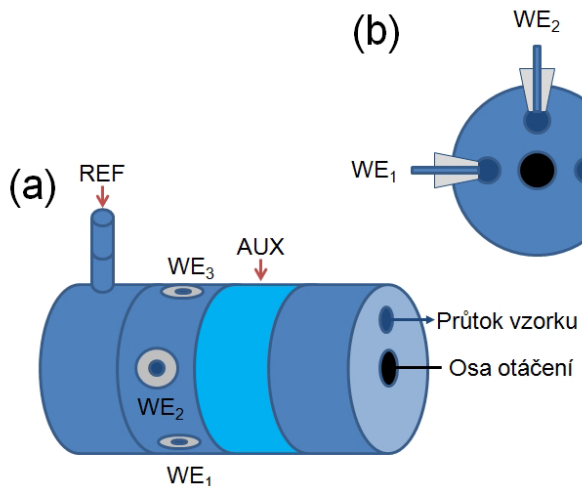
N-(deoxyguanosin-8-yl)-2-acetylaminofluoren



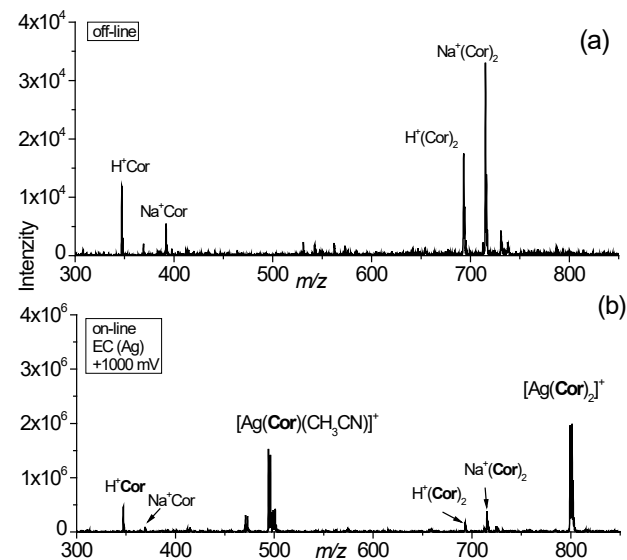
3-(deoxyguanosin-N2-yl)-2-acetylaminofluoren

Štěpánka Skalová, Klára Stávková, Andrea Hájková, Jiří Barek, Jan Fischer, Joseph Wang, Vlastimil Vyskočil: Působení genotoxického 2-nitrofluorenu a jeho metabolitů na DNA in vivo a sledování tohoto působení pomocí elektrochemických DNA biosenzorů in vitro. Chem. Listy 111, 178-185 (2017).

SPOJENÍ EC – ESI-MS



Cortisol + Ag

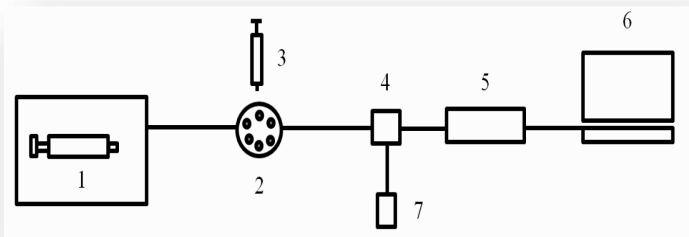


Jaklova Dyrtova J., Jakl. M., Navratil T., Cvacka J.: Průtočné elektrochemické zařízení. (Flow through Electrochemical Device). Patent No. 305266, 2013-1034, UPV, Praha, 29. 5. 2015.

Metabolity katecholaminů

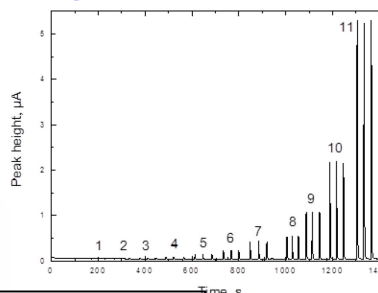
Průtoková injekční analýza s ampérometrickou detekcí

(Flow injection analysis with amperometric detection (FIA-ED))

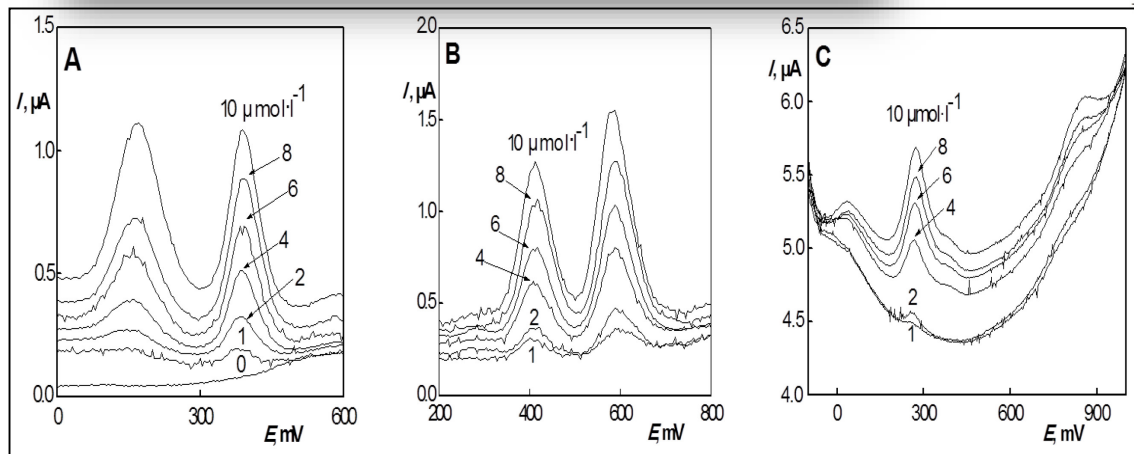


Scheme of apparatus for FIA: 1 – syringe pump, 2 – injection valve, 3 – syringe for injection of samples, 4 – flow cell, 5 – potentiostat, 6 – computer, 7 – waste

5-HIAA

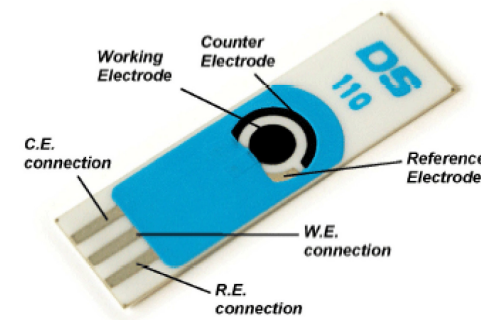


	LOQ [$\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
5-HIAA	0.04



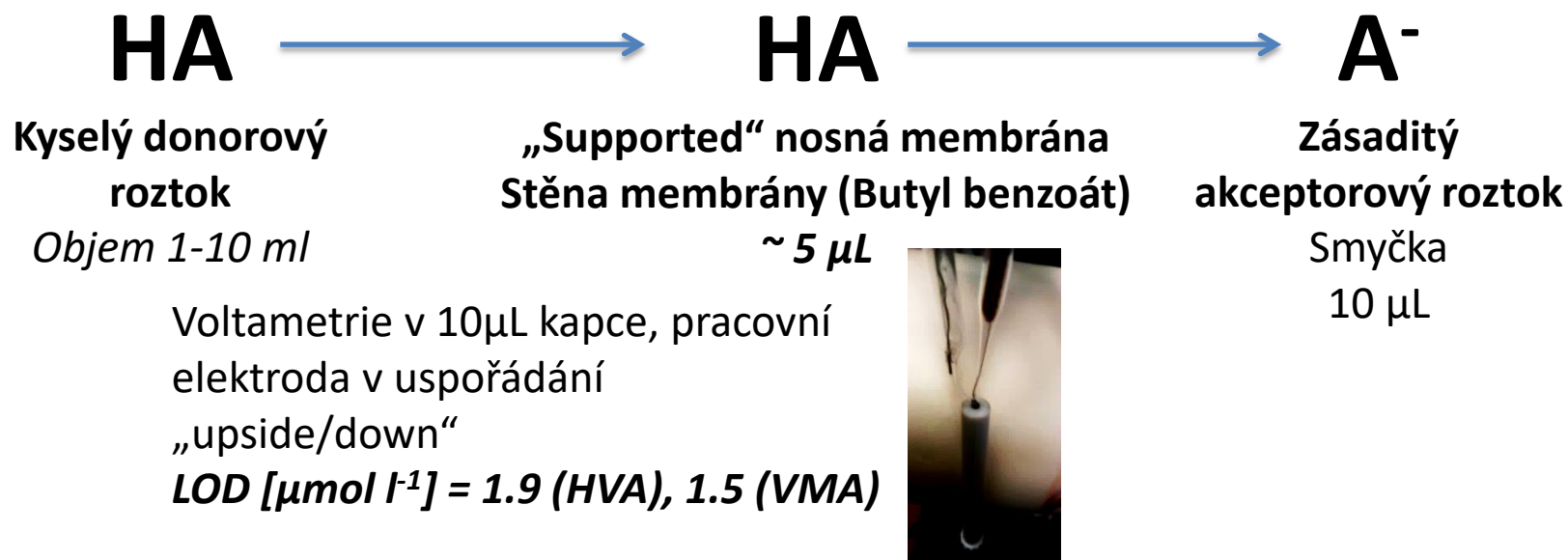
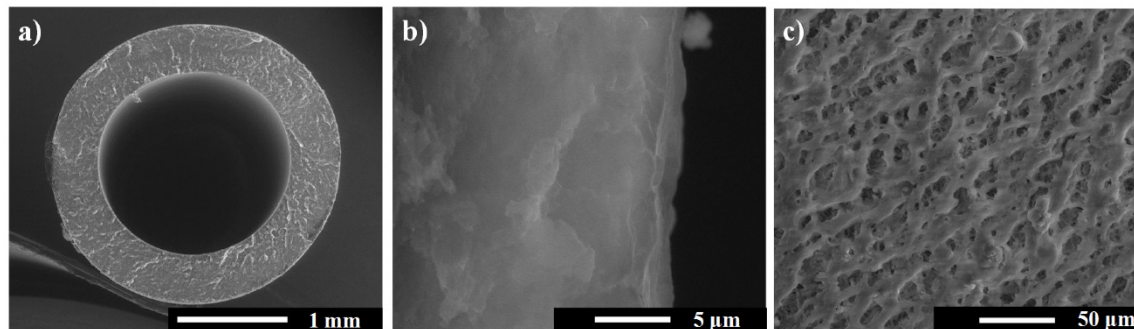
DP voltamogram HVA (A), VMA (B) a 5-HIAA (C) v Brittonově-Robinsonově pufru, pH 3.0 v rozsahu 10 - 100 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, tištěná uhlíková elektroda (SPCE)

Makrlikova A., Ktena E., Economou A., Fischer J., Navratil T., Barek J., Vyskocil, V.: Voltammetric Determination of Tumor Biomarkers for Neuroblastoma (Homovanillic Acid, Vanillylmandelic Acid, and 5-Hydroxyindole-3-acetic Acid) at Screen-printed Carbon Electrodes. *Electroanalysis* 29(1) (2017) 146-153. (IF=2.471)



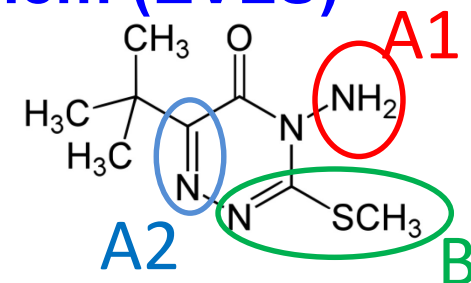
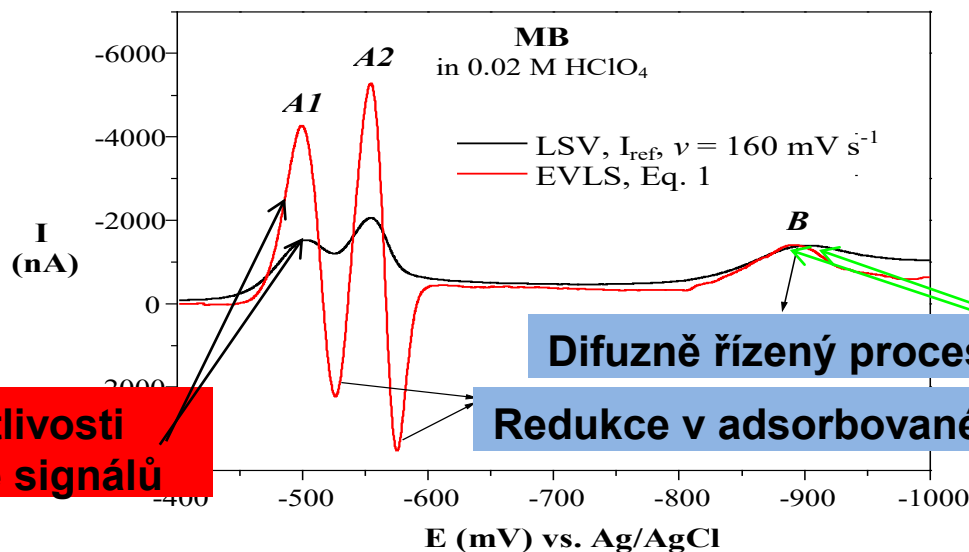
	LOQ 1. (2.) pík [$\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
HVA	1.0 (0.8)
VMA	0.4 (0.2)
5-HIAA	0.2

Dutá vlákna (Hollow fibres (HF))



Hrdlička V., Navratil T., Barek J.: Application of hollow fiber based microextraction for voltammetric determination of vanillylmandelic acid in human urine. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 835 (2019) 130-136 (**IF=3.012**)

Zpracování voltametrického signálu metribuzinu Eliminační Voltametrií s Lineárním Scanem (EVLS)



Metribuzin
deprese CNS
Výpočet $\alpha.n$

Zvýšení citlivosti
a separace signálů

Difuzně řízený proces

Redukce v adsorbovaném stavu

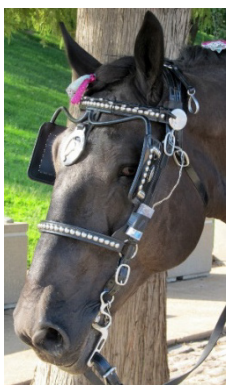
Analyty a jejich reakční mechanismy studované pomocí EVLS:

- Methalotioneiny, phytochelatiny
- Adenin, guanin, DNA
- Kyselina listová, leukovorin
- Metribuzin
- Kyselina fenylglyoxylová
- Nitrosloučeniny
- Speciace Cr^{3+} a Cr^{6+}

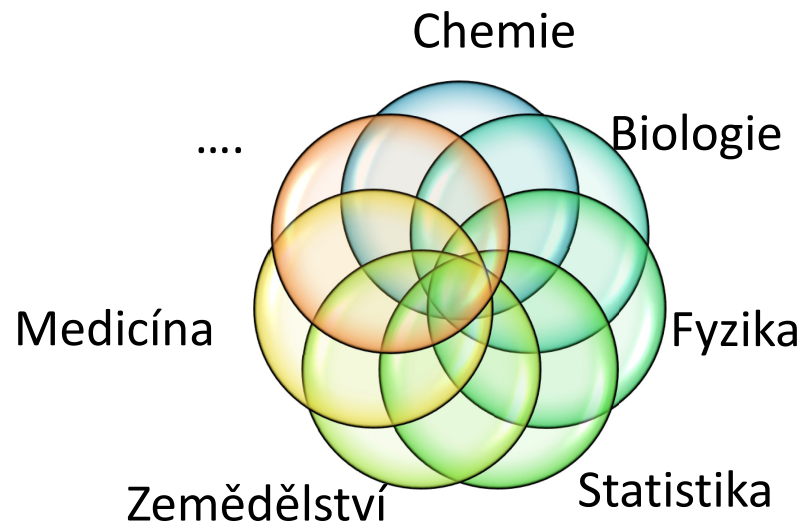
Skopalová J., Navrátil T.: Application of Elimination Voltammetry to the Study of Electrochemical Reduction and Determination of the Herbicide Metribuzin. Chem. Anal. (Warsaw), 52(6) (2007) 961-977.

Oblasti aplikací

- Chemický průmysl
- Ochrana životního prostředí
- Zemědělství
- Potravinářství
- Vodohospodářství
- Analytická chemie
- (Klinická) biochemie
- Lékařství (např. pracovní, sportovní, lékařství)
- Adiktologie
- Toxikologie
- Tribodiagnostika
- Restaurátorství



- Výroba výbušnin
- Studium DNA, bílkovin
- Studium vztahem mezi strukturou a vlastnostmi molekul...
- Zdroje energie (baterie, fotovoltaické články)
- Galvanizační procesy
- Korozní inženýrství
- ...



BUDOUCNOST ????

**Pokud jdou všichni jedním směrem,
pak se otoč, a běž jinam!!!**



Jean-Marie Lehn
Nobelovy cena za
chemii (1987)

Česká chemická společnost - Prix Jean Marie LEHN de Chimie -2017



Prof. Dr. Fritz Scholz
Universität Greifswald,
Deutschland

What will come next in electroanalysis?

Forecasts are always a problem, as revolutionary new ideas cannot be forecasted!

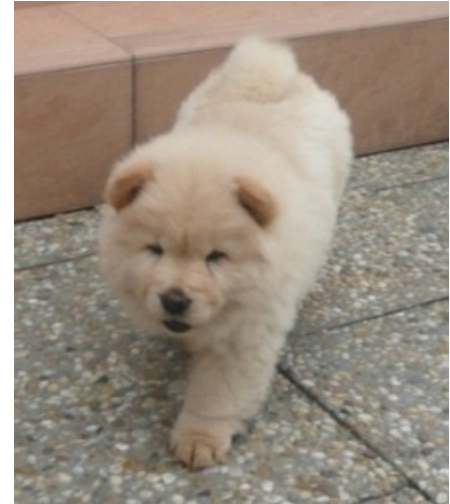
It is easier to extrapolate current trends, which include: **automatization, decreasing detection limits, increasing specificity, expanding towards plasmas, etc., etc.**

Real innovations come unexpected and cannot be planned.
(Unfortunately, our politicians do not understand this...)

Heyrovský Memorial Lecture (12.12. 2017): Solid State Electroanalysis – Rooted in Polarography and Reaching New Horizons of Fundamental and Applied Electrochemistry

Autor děkuje za finanční podporu grantu

**Grantové agentury ČR
(GA CR Project No. 20-01589S)**



a za laskavou pozornost všech v sále