

PERSPEKTIVY ZÁKLADNÍHO ELEKTROCHEMICKÉHO VÝZKUMU

MICHAEL HEYROVSKÝ*

*Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd ČR,
v.v.i., Dolejškova 3, 182 23 Praha 8
heyrovsk@jh-inst.cas.cz*

Došlo 3.1.13, přijato 26.2.13.

Klíčová slova: elektrochemie, základní výzkum

Přes celosvětový úspěch aplikovaného výzkumu v nejrůznějších oborech zůstává základní výzkum trvalým, i když často zanedbávaným zdrojem pokroku. To platí i v elektrochemii.

Následující text přináší několik příkladů z elektrochemické praxe.

Studium disperze pevných látek v roztocích

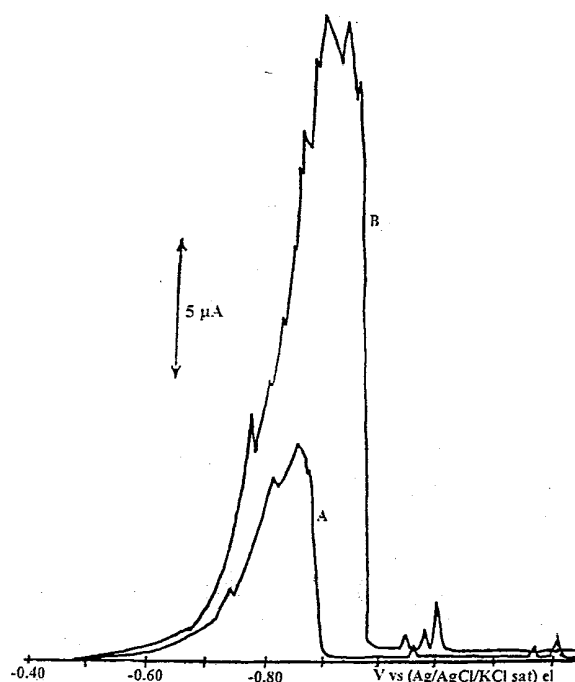
V základním elektrochemickém výzkumu nebyla dosud věnována patřičná pozornost studiu disperze pevných látek v roztocích, a při tom v kombinaci s jinými metodami mohou elektrochemická měření poskytovat užitečné výsledky^{1–4}. Voltametrické křivky zaznamenané s visící rtuťovou kapkovou elektrodou umožňují určit velikosti dispergovaných částic a jejich změny (obr. 1). Série cyklických voltametrických křivek dovoluje sledovat časový průběh vzájemných reakcí různých typů dispergovaných částic (obr. 2). Pomocí cyklických voltametrických křivek je také možno určit, za jakých podmínek amorfni koloid postupně získává krystalickou strukturu^{5–9} (obr. 3).

Studium nanočástic

Základní elektrochemický výzkum nalézá v současné době mnohostranné uplatnění při studiu nanočástic^{10–13}. Na obr. 4 je např. ukázáno, že nezvyklé katodické maximum u pozitivních potenciálů na voltametrické křivce je způsobeno katalytickým vývojem vodíku na nanočásticích zlata vzniklých krátkodobě za speciálních podmínek na rtuťové elektrodě¹².

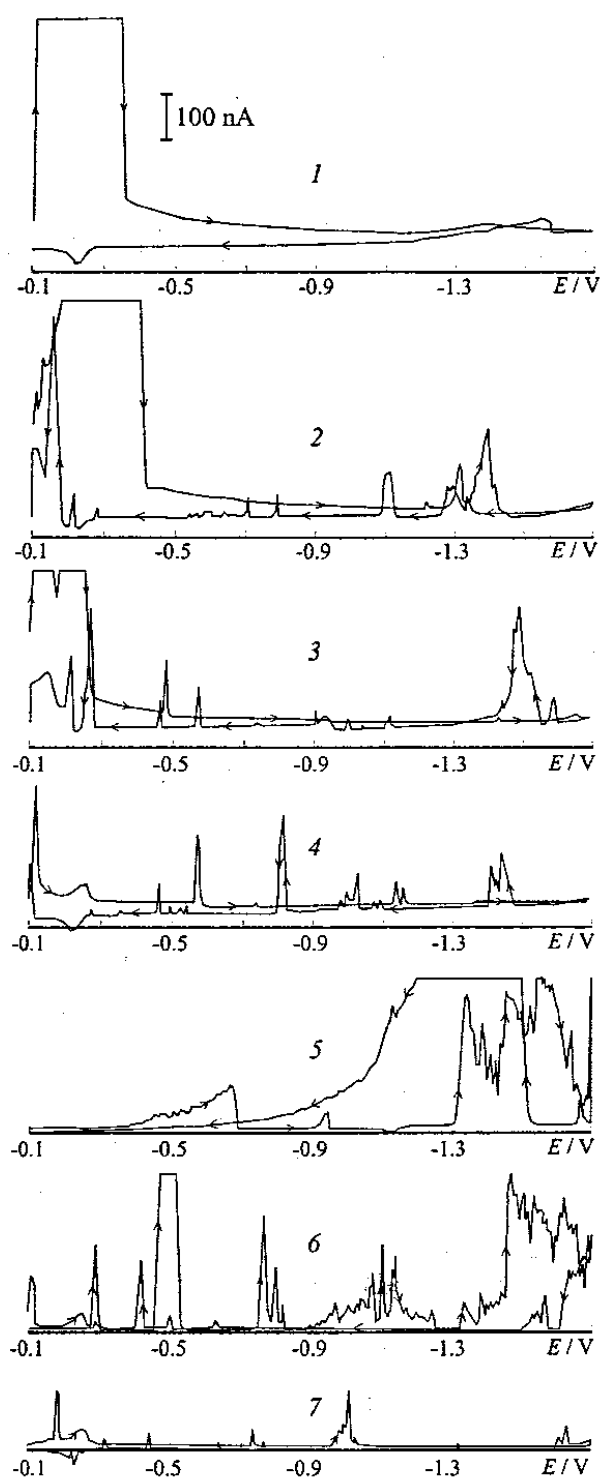
Katalytické vylučování vodíku

Elektrochemickou reakcí mimořádného významu pro oblast základního bioelektrochemického výzkumu je katalytické vylučování vodíku na rtuťových i amalgamových elektrodách^{14,15}. Polarografická Brdčikova reakce užívaná k analýze bílkovin získává při voltametrickém provedení s visící rtuťovou kapkou (obr. 5) nový průběh, který lze analyticky využít. Experimentálně nejvýhodnější záznam elektrochemické katalýzy vylučování vodíku je však prostřednictvím derivační chronopotenciometrické polarizace stejnsměrným proudem. Na křivkách zaznamenaných touto metodou se vodíková katalýza projevuje výrazným maximem u negativních potenciálů, nazvaným „pík H“ (cit.^{16,17}). Na rozdíl od katalytických proudů zaznamenaných při voltametrické polarizaci se pík H se snižova-

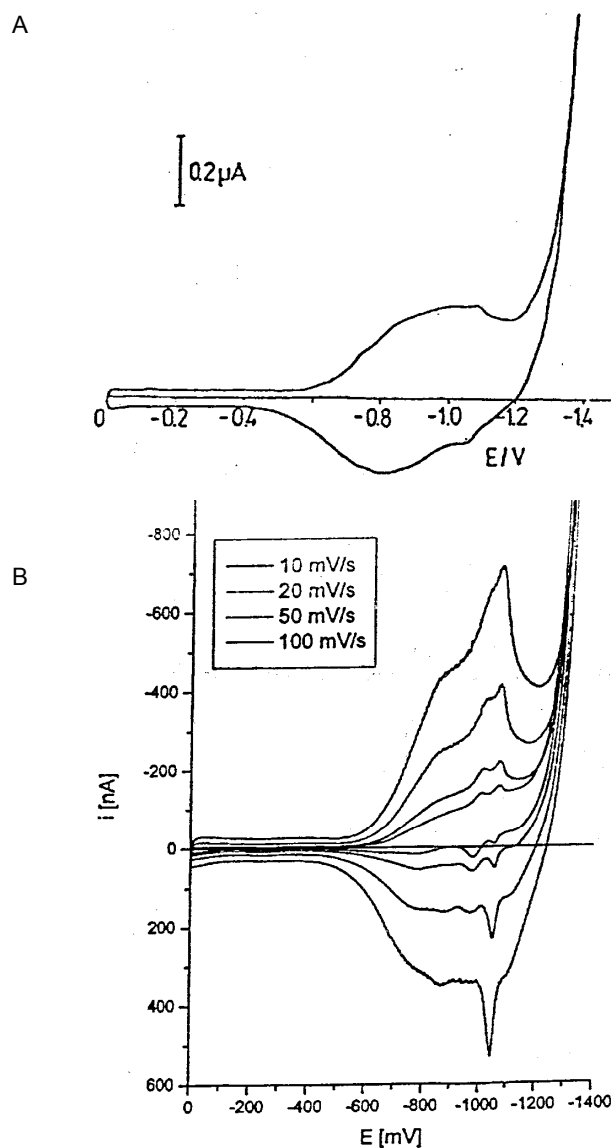


Obr. 1. Voltamogramy suspenze prášku Cu ve vodném roztoku 0,1 M NaClO₄ na visící rtuťové kapkové elektrodě; $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\text{ref}} = \text{Ag/AgCl/KCl sat.}$; A – ustálená disperze, B – po 5 min působení ultrazvuku. Původní průměrná velikost částic 120 nm se po působení ultrazvuku změnila na 6–7 nm

* Michael Heyrovský získal cenu firmy Metrohm 2012 za celoživotní přínos k rozvoji elektroanalytické chemie.



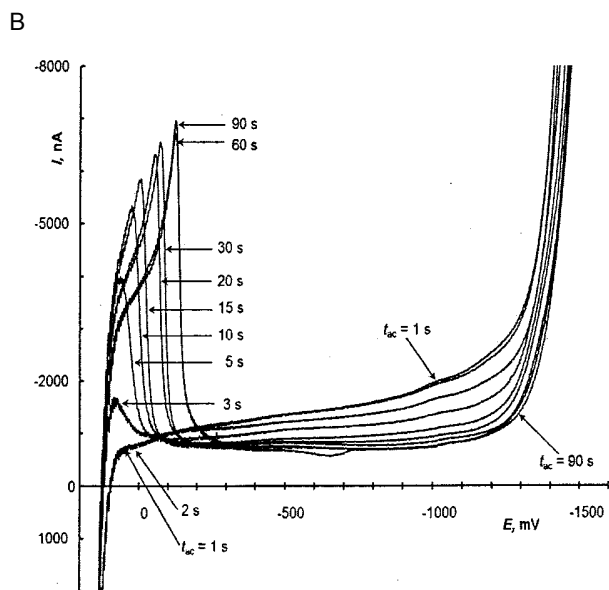
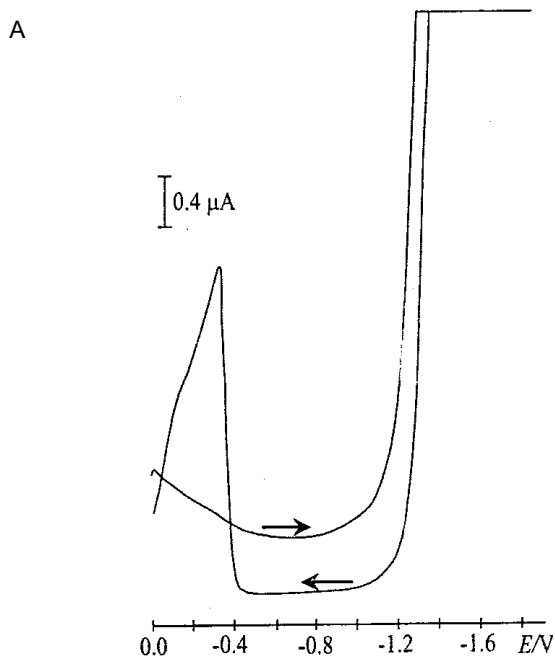
Obr. 2. Cyklické voltamogramy vodného roztoku 1 mM AgNO_3 (roztok po 5 min varu s 0,5 mM citrátem sodným vystaven působení 0,47 mM $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4] \text{BF}_4$); $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ opakovaně každých 1,5 min vždy s novou visící rtuťovou kapkovou elektrodou, $E_{\text{ref}} = \text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl sat}$.



Obr. 3. Cyklické voltamogramy na visící rtuťové kapkové elektrodě s $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl sat}$ jako referenční elektrodou. A. Vodný koloidní roztok 10 mM TiO_2 a 10 mM HClO_4 , $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$; B. týž roztok po přidání NaClO_4 do koncentrace 10 mM při rychlostech scanu 10, 20, 50 a 100 mV s^{-1} .

ným polarizačním proudem zvyšuje a posouvá se k pozitivním potenciálům (obr. 6). Tato vlastnost dovoluje dosáhnout nano- až pikomolárních mezí detekce při elektroanalýze katalyticky účinných bioorganických látek, k nimž patří aminokyseliny, peptidy^{18,19}, bílkoviny^{20–24} i nukleové kyseliny²⁵ a řada jejich reakčních produktů^{26–30}. Úspěšné výsledky základního elektrochemického výzkumu v této oblasti jsou mnohostranně využívány v každodenní praxi.

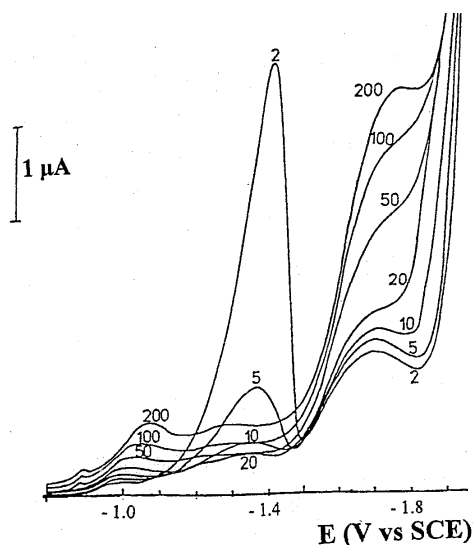
Elektrochemie tak zřejmě patří mezi ty obory, v nichž jsou obecné a užité výsledky úzce propojeny a v maximální míře slouží stále rostoucím potřebám lidské společnosti.



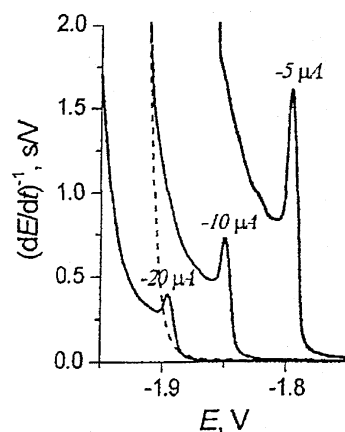
Obr. 4. A. Cyklický voltamogram na visící rtuťové kapkové elektrodě vodného roztoku $1 \cdot 10^{-4}$ M HAuClO_4 od 0 V do $-1,9$ V a zpět s $\nu = 200$ mV s^{-1} ; B. Lineární voltamogramy na visící rtuťové kapkové elektrodě $2 \cdot 10^{-4}$ M HAuClO_4 od $-1,7$ do $+0,15$ V s $\nu = 200$ mV s^{-1} a počátečními prodlevami $E_{ac} = 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90$ s; $E_{ref} = \text{Ag/AgCl/KCl sat.}$

LITERATURA

1. Korshunov A. V., Heyrovský M.: *Electroanalysis* 18, 423 (2006).
2. Korshunov A. V., Heyrovský M., Bakardjieva S., Brabec L.: *Langmuir* 23, 1523(2007).



Obr. 5. Lineární voltamogramy na visící rtuťové kapkové elektrodě odkysličeného vodného roztoku 0,5 mM cysteinu a 0,5 mM CoCl_2 v 50 mM $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $E_i = -0,8$ V, $E_{fin} = -2,0$ V, $E_{ref} = \text{Ag/AgCl/KCl sat.}$, $\nu = 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200$ mV s^{-1}



Obr. 6. Vodný roztok 0,5 μM angiotensinu II v 0,1 M pufru McIlvane o pH 6,2, křivky derivační chronopotentiometrické polarizace stejným proudem o intenzitě $-5, -10$ a -20 μA , zaznamenané od $E_i -1,50$ V po $t_{ac} = 60$ s visící rtuťovou kapkovou elektrodou, $E_{ref} = \text{Ag/AgCl/KCl sat.}$

3. Korshunov A. V., Heyrovský M.: *J. Electroanal. Chem.* 629, 23 (2009).
4. Korshunov A. V., Heyrovský M.: *Electrochim. Acta* 54, 6264 (2009).
5. Heyrovský M., Jirkovský J.: *Langmuir* 11, 4288 (1995).
6. Heyrovský M., Jirkovský J., Mueller B. R.: *Langmuir* 11, 4293 (1995).
7. Heyrovský M., Jirkovský J., Štruplová-Bartáčková M.: *Langmuir* 11, 4300 (1995).

8. Heyrovský M., Jirkovský J., Štruplová-Bartáčková M.: *Langmuir* 11, 4309 (1995).
9. Kolář M., Měšťánková H., Jirkovský J., Heyrovský M., Šubrt J.: *Langmuir* 22, 598 (2006).
10. Kavan L., Hlavatý J., Janda P.: *Trends in Electrochemistry and Corrosion at the Beginning of the 21st century* (E.Brillas & P.-L.Cabot, ed.), str. 77. Universitat de Barcelona 2004.
11. Korshunov A. V., Heyrovský M.: *Electroanalysis* 22, 1989 (2010).
12. Korshunov A. V., Yosypchuk B., Heyrovský M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 76, 929 (2011).
13. Kavan L.: *Int. J. Nanotechnol.* 9, 652 (2012).
14. Yosypchuk B., Novotný L.: *Electroanalysis* 14, 1138 (2002).
15. Yosypchuk B., Heyrovský M., Paleček E., Novotný L.: *Electroanalysis* 14, 1488 (2002).
16. Tomschik M., Havran L., Fojta M., Paleček E.: *Electroanalysis* 10, 403 (1998).
17. Tomschik M., Havran L., Paleček E., Heyrovský M.: *Electroanalysis* 12, 274 (2000).
18. Dorčák V., Paleček E.: *Electroanalysis* 19, 2405 (2007).
19. Doneux T., Dorčák V., Paleček E.: *Langmuir* 26, 1347 (2010).
20. Paleček E., Masařík M., Kizek R., Kuhlmeier D., Hassmann J., Schuelein J.: *Anal. Chem.* 76, 5930 (2004).
21. Ostatná V., Kuralay F., Trnková L., Paleček E.: *Electroanalysis* 20, 1406 (2008).
22. Ostatná V., Paleček E.: *Electrochim. Acta* 53, 4014 (2008).
23. Dorčák V., Paleček E.: *Anal. Chem.* 81, 1543 (2009).
24. Paleček E., Ostatná V.: *Chem. Commun.* 2009, 1685.
25. Paleček E., Bartošík M.: *Chem. Rev.* 112, 3427 (2012).
26. Fojta M., Billová S., Havran L., Pivoňková H., Černocká H., Horáková P., Paleček E.: *Anal. Chem.* 80, 4598 (2008).
27. Paleček E., Trefulka M.: *Analyst* 136, 321 (2011).
28. Paleček E., Bartošík M., Ostatná V., Trefulka M.: *Chem. Record* 12, 27 (2012).
29. Ostatná V., Černocká H., Paleček E.: *Bioelectrochemistry* 87, 84 (2012).

M. Heyrovský (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Prospects of Fundamental Electrochemical Research**

Thanks to its easy experimental accessibility the fundamental research in electrochemistry often leads to practical applications. As successful examples, studies of dispersion of solid particles in solutions or complex research of nanoparticle properties can be cited. Most promising topic in bioorganic chemistry is the catalytic hydrogen evolution at mercury electrodes, which allows to analyze and determine essential species in nanomolar and lower concentrations.