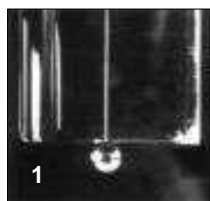


## Co to vlastně je ta polarografie?

Myslím, že každý dokáže zařadit do příslušného kontextu následující úryvek z proslovu,



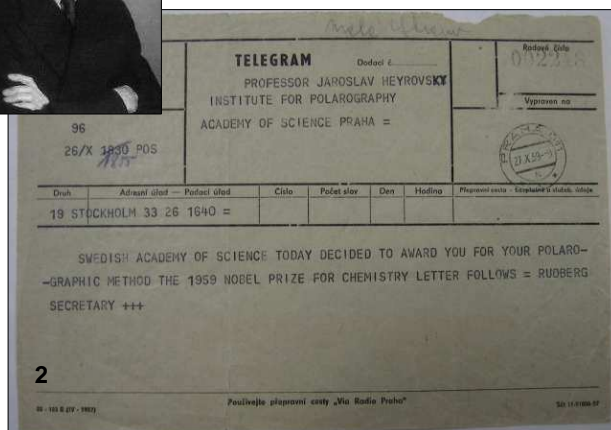
který pronesl 10. 12. 1959 profesor A. Ölander, člen Nobelova výboru pro chemii Královské švédské akademie věd (překlad JG): „*Snahou analytiků není jen vývoj metod poskytujících přesné výsledky, ale pro praktickou práci je ještě důležitější, aby analýza dávala výsledky rychlé, dosažitelné s použitím tak malých vzorků, jak možno, aby mohly být zjištěny velmi nízké koncentrace různých látek... ..Polarografie je jednou z těchto mikro-metod, použitelných v moderní analýze... ..Profesore*

*Heyrovský. Jste původcem jedné z nejdůležitějších metod současné chemické analýzy. Váš nástroj je enormně jednoduchý, jen padající kapičky rtuťi, ale vy a vaši spolupracovníci ukazujete, že je použitelný pro nejširší cíle... ..Dovoluji si vás požádat, abyste předstoupil a převzal z rukou našeho krále Nobelovu cenu za chemii pro tento rok.“*

Polarografie, graficky zaznamenávaný průběh elektrolýzy rtuťovou kapkovou elektrodou (obr. 1), která přinesla Nobelovu cenu prvnímu Čechovi (obr. 2 – telegram oznamující udělení ceny), je dnes využívána např. v biologii, farmacii a biochemii. Umožňuje snadno a levně stanovit koncentraci látek od vitamínu C po oxid siřičitý v kouřových plynech. Metoda byla výsledkem střetnutí výzkumů v oblastech fyzikální chemie, jejichž společným rysem bylo využívání elektrické vodivosti roztoků (elektrolýza). Obecné zákonitosti elektrolýzy formuloval Michael Faraday už ve 30. letech 19. stol. Ve druhé polovině 19. století se v souvislosti s formulací zákona zachování energie obracela pozornost vědců ke zkoumání přeměn elektrické a chemické energie. Výzkum vztahů mezi proudem a napětím při elektrolýze nabízel možnost získat údaje o přítomnosti látek v roztoku a o jejich koncentraci. Max Le Blanc (1865-1943) zavedl pojem „rozkladné napětí“: při určité hodnotě napětí na platinových elektrodách v roztoku začal počátek elektrolýzy (průběh této tzv. zaznamenan polarizační křivkou), s myšlenkou speciálně uspořádaných elektrody o malém povrchu, která mění svůj potenciál vůči roztoku podle vloženého napětí (potenciál je zjednodušeně řečeno práce potřebná pro přemístění elektrického náboje, měří se vůči standardní vodíkové elektrodě, jejíž potenciál pokládáme na nulový), a elektrodou o velkém povrchu měnícím svůj potenciál jen málo. Cílem bylo dosáhnout srovnatelnosti různých měření s jedním standardem. Pozdější Heyrovského aparát využíval jako elektrod právě kapek rtuťi (první popsaná elektroda) a hladiny rtuťi v nádobce (druhá elektroda). Kapající rtuť byla však použita i z dalších důvodů (stálé obnování čistého povrchu elektrody, na níž by se jinak hromadily produkty elektrolýzy).



...Hermann von Helmholtz přišel elektrod: byly kombinací

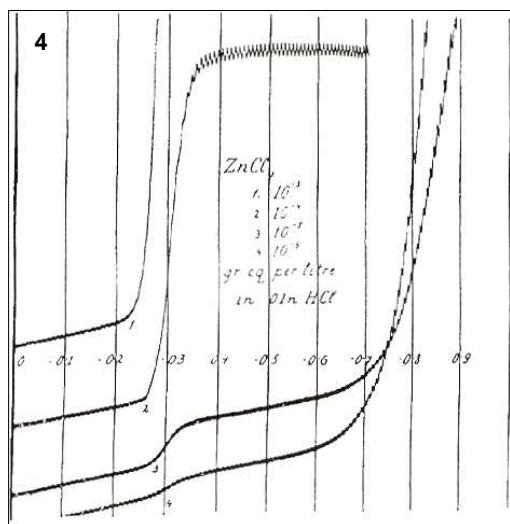
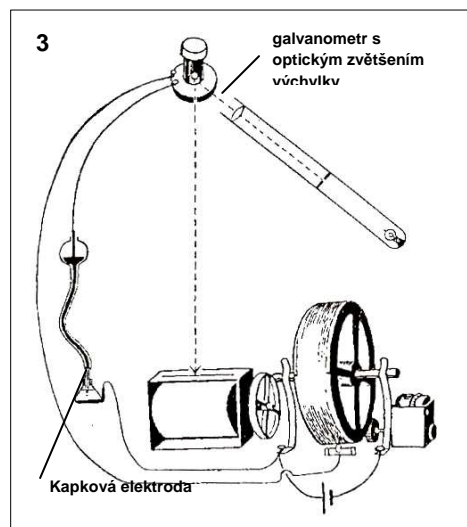


Druhou oblastí fyzikální chemie, která stála v pozadí první české Nobelovy ceny, byl výzkum sil působících mezi vodnými roztoky a rtuťi, zejména mezipovrchového napětí – zde myšleno nikoli napětí elektrické, ale hodnota síly vztažená na délku povrchu, která je jindy např. příčinou tvorby kapek nebo mýdlových bublin. Mezipovrchové napětí bylo ovlivněno elektrickým nábojem na povrchu rtuťi. Český vědec Bohumil Kučera (1874-1921), později přímý iniciátor Heyrovského výzkumu, sestrojil kapkový elektrometr. Jednou elektrodou byla právě rtuť kapající do roztoku z kapiláry. Mezipovrchové napětí určoval podle „doby života“

kapek a jejich vážením po skápnutí na lžičku, neboť tyto hodnoty jsou ovlivněny vloženým elektrickým napětím. Kučera vycházel z prací G. Lippmanna (elektrokapilarita – závislost kapilárních jevů a elektrického napětí) a C. Forcha (výzkum povrchového napětí kapkovou metodou). Výsledkem byly opět křivky – grafy závislosti zmíněných veličin. Kučerovy elektrokapilární křivky však vykazovaly anomálie, které vědec nedokázal uspokojivě vysvětlit.

V roce 1918 předstoupil při rigorózních zkouškách před zkušební komisí, jejímž členem byl i B. Kučera, osmadvacetiletý kandidát Jaroslav Heyrovský, absolvent londýnské University College. Kučeru pohovor s Heyrovským zaujal, kandidát znal navíc i Kučerovu metodu, a proto mu Kučera navrhl, aby se věnoval zkoumání zmíněných anomálií. Po třech letech měření Heyrovský sice nestihl anomálie vysvětlit, zato zjistil, že v roztocích různých solí vždy od určitého napětí vloženého na kapkovou elektrodu přestala doba kapky sledovat dosavadní křivku a stala se na napětí nezávislou. To ovšem umožňovalo roztok analyzovat. Přímá cesta k Nobelově ceně začala.

Ani měření „doby života“ kapek, ani jejich vážení neuspokojily základní vědecký požadavek reprodukovatelnosti měření. Heyrovský došel k poznání, že přesnější výsledky, tedy především hodnotu napětí počínající elektrolýzy (ono dřívější Le Blancovo „rozkladné napětí“), obdrží měřením závislosti proudu procházejícího roztokem na napětí vloženém na elektrody. Použil citlivého galvanometru (přístroj na měření malých hodnot elektrických veličin) a 10. února 1922 zaznamenal první polarizační křivku metodou rtuťové kapkové elektrody. Měřeným roztokem byl roztok chloridu sodného. S nadsázkou by se tedy dalo říci, že v pozadí Nobelovy ceny může být i kuchyňská sůl, když se ví, jak na to. Asi už není třeba zdůrazňovat, že opakovaná měření dávala přesně stejné výsledky.



Následovalo období intenzivní a plodné vědecké práce a publikování. První zahraniční ohlas přišel v osobě mladého japonského vědce Masuzo Shikaty (1895 – 1964), který kvůli Heyrovskému opustil Berlín, kde pracoval. Společnými silami sestrojili oba vědci přístroj, který automatizoval zdoluhavé ruční zaznamenávání polarizačních křivek, a nazvali jej polarograf (obr. 3). Odtud název nové metody – *polarografie* (na obr. 4 je jeden z prvních polarogramů: zinečnaté ionty různé koncentrace v roztocích  $ZnCl_2$  v  $HCl$ ). Na základě experimentálních měření byla postupně budována i její teorie. A také vysvětleny zmíněné Kučerovy anomálie.

Nositel Nobelovy ceny profesor Jaroslav Heyrovský se dočkal za svého života mnoha dalších ocenění. Snad skutečnost, že díky shodě okolností mohl vědecky pracovat i za války, vedla k obvinění z kolaborace, byl však očištěn jako antifašista. Dokázal pracovat nejen sám, ale velmi dobře se staral i o svůj vědecký tým. Pamětníci vzpomínali, že myslel i na to, čemu se dnes říká „teambuilding“, a prý byl sám v mladších letech dobrým fotbalovým brankářem. Jeho žena se v žertu vyjádřila slovy: „S polarografistou bych nechala svoji dceru klidně o samotě i v noci, poněvadž on by jí stejně

pořád vykládal jen o té své rtuťové kapičce." Život profesora Heyrovského je ohraničen daty 20. 12. 1890 – 27. 3. 1967.

Použito:

HEYROVSKÝ, M. Vznik polarografie. *Dějiny věd a techniky* 2, 2002, s. 65-75.

*Jaroslav Heyrovský*. [online]. [cit. 2008-05-30]. Dostupné na WWW: <http://www.mua.cas.cz/aav/jaroslav-heyrovsky.pdf>

*Jaroslav Heyrovský, Nobel Prize in Chemistry 1959 - Prize Presentation*. [online]. [cit 2008-05-30]. Dostupné na WWW: [http://chem.ch.huji.ac.il/history/heyrovsky\\_nobel.htm](http://chem.ch.huji.ac.il/history/heyrovsky_nobel.htm)

*Josef Gruber*

Publikováno ve Zpravodaji SPŠ strojnické, Plzeň v květnu 2008.