

Polarografie, sto let ve službách lidstva

Karel Nesměrák, Radek Chalupa

Polarography, a hundred years in the service of humankind. The article commemorates the 100th anniversary of polarography, discovered in 1922 by the Czech chemist Jaroslav Heyrovský (1890–1967), and its importance for chemistry and far beyond its borders. The background, discovery, and development of polarography are summarized. The legacy of Jaroslav Heyrovský remains thus alive and still has a positive impact on the quality of life of humanity. Moreover, it represents an important model and a moment of inspiration for the upcoming generations of scientists.

Keywords: Jaroslav Heyrovský • history of science • polarography • Nobel Prize

Zásadní vědecké objevy a paradigmata jsou obvykle výslednicí dlouholeté práce, píle, nadání, hlubokých znalostí a někdy i trochy štěstí, a jen málokdy je známo přesné datum jejich zrodu. Když v pátek 10. února 1922 získal Jaroslav Heyrovský první polarografický záznam na světě, ještě netušil, že stojí u kolébky objevu, který mu přinese světovou proslulost, o 37 let později Nobelovu cenu za chemii, ale hlavně že právě zakládá významné odvětví elektroanalytické chemie, které dodnes zasahuje do mnoha oborů lidské činnosti od průmyslu, přes potravinářství, až k farmácii a lékařství, a ovlivňuje tak i kvalitu života milionů lidí. U příležitosti 100. výročí objevu polarografie je jistě na místě poohlédnout se jak za osudy jejího objevitele, tak za jejím vlastním rozvojem a vývojem.

Ke zmíněnému objevu Jaroslava Heyrovského predisponoval nesporný talent na přírodní vědy a výhodou bylo i kultivované rodinné prostředí.¹ Narodil se 20. prosince 1890 v Praze do rodiny Leopolda Heyrovského (1852–1924), který byl v té době mimořádným profesorem římského práva na České universitě Karlo-Ferdinandově. K přírodním vědám tíhnul Jaroslav Heyrovský již od mládí, včetně provádění domácích chemických pokusů (při nichž například zamořil celou domácnost dýmy salmiaku, chloridu amonného). Vedle toho ale měl rád i hudbu a sport, byl aktivním fotbalistou. V letech 1901–1909 absolvoval znamenité pražské Akademické gymnázium, kde se jeho zájem o přírodní vědy ještě prohloubil. Proto se po maturitě rozhodl ke studiu fyziky, chemie a matematiky, které se tehdy uskutečňovalo na Filozofické fakultě České university Karlo-Ferdinandovy. Mezi jeho učiteli nalezneme

¹ J. Koryta, *Jaroslav Heyrovský*, Melantrich, Praha: 1990.

mimo jiné i proslulého českého chemika Bohuslava Braunera (1855–1935), přítele D. I. Mendělejeva. Protože Heyrovského lákala především tehdy se rodící fyzikální chemie, odchází v roce 1911 do Anglie, kde na University College London studuje u vynikajícího chemika a nositele Nobelovy ceny Williama Ramsaye (1852–1916), a v roce 1913 zde získává hodnost bakaláře přírodních věd. V dalším studiu pokračoval Heyrovský u Ramsayova nástupce, jímž byl chemik Frederick G. Donnan (1870–1956). Ten byl zaměřen na elektrochemii, čímž se Heyrovský dostal do kontaktu s tou oblastí chemie, která se mu měla stát celoživotním zájmem. Tématem Heyrovského disertační práce bylo studium elektrody z hliníku – kovu, který je na vzduchu pokryt vrstvou svého oxidu (proto hliník „nerezaví“). Tato vrstva ale značně mění elektrochemické chování hliníku. Aby zamezil tvorbě této vrstvy, použil Heyrovský namísto čistého kovu elektrodu tvořenou hliníkovým amalgámem. Ten připravil rozpuštěním 0,1 % hliníku ve rtuti, prvku, který je za normálních podmínek kapalný a současně si zachovává vlastnosti kovu. Tehdy poprvé pracuje s elektrodou, která mu (již ve formě čisté rtuti) měla umožnit jeho objev. Následné experimenty mu však zkomplikovala první světová válka. Heyrovský se musí v létě 1914 vrátit do vlasti a v lednu 1915 nastupuje vojenskou službu, nejprve ve vojenské lékárně v Táboře, o rok později je jeho pluk přesunut do Iglsu u Innsbrucku. Zde se ve volných chvílích věnuje i experimentování a sepisuje disertační práci *O elektroaffinitě aluminia*. Práci předložil na pražské filozofické fakultě a po její obhajobě a vykonání rigorózní zkoušky byl 26. září 1918 promován doktorem filozofie. Vzápětí se stal asistentem u profesora Bohuslava Braunera na Chemickém ústavu tehdy ještě náležejícím pod filozofickou fakultu.

Jedním z examinátorů při Heyrovského rigorózní zkoušce byl i profesor experimentální fyziky Bohumil Kučera (1874–1921), který studoval elektrokapilaritu rtuťové elektrody, a protože ho téma Heyrovského práce zaujalo, nabídl mu spolupráci. Měření, která prováděl Heyrovský ve volném čase u Kučery, byla založena na vážení kapek rtuti vykapávajících ze skleněné kapiláry do roztoku rozličných iontů při různém napětí vloženém na elektrody. Kapající rtuť, připojená na zdroj stejnosměrného napětí, přitom sloužila jako jedna elektroda, druhou elektrodou byla rtuť hromadící se na dně nádobky. Ačkoliv vědecký výsledek těchto studií byl skromný, jejich hlavním přínosem bylo, že přivedly o pár let později Heyrovského k objevu polarografie.

Heyrovského vědecká práce byla v té době věnována sloučeninám hliníku, a na základě vzniklých publikací se 6. července 1920 habilitoval na Univerzitě Karlově pro obor fyzikální chemie. O dva roky později, na jaře 1922 se stal mimořádným a v květnu 1926 řádným profesorem tohoto oboru (to už na právě ustavené Přírodovědecké fakultě UK).

V prosinci roku 1921 se Heyrovský vrátil k měření elektrokapilarity rtuťové elektrody v roztocích různých elektrolytů, zjednodušeně dobře rozpustných solí

kovů.² Zde přišel s inovativní a převratnou myšlenkou, že elektrické napětí vložené na kapkovou elektrodu souvisí s napětím potřebným pro redukci kationtu kovu přítomného v roztoku, který se pak vyloučí v elementární podobě na rtuťové elektrodě. Aby mohl tento jev sledovat, rozhodl se měřit elektrický proud, který prochází mezi rtuťovou kapající elektrodou a druhou elektrodou. První galvanometr, který použil na počátku roku 1922, ale nebyl dostatečně citlivý. V únoru 1922 získává citlivý zrcátkový galvanometr a jeho snaha vrcholí v pátek 10. února, kdy v zešeřelé místnosti – kvůli použitému galvanometru, v němž je malé zrcátko připevněné na tenkém drátku, který se natáčí průchodem elektrického proudu, osvětlováno žárovkou a odražený paprsek se přenáší na stupnici – pozoroval při měření ve vodném roztoku chloridu sodného náhlý vzrůst proudu při napětí elektrody 1,9 V. Příčinou nárůstu je redukce sodíkových iontů na kovový sodík, který se rozpouští ve rtuť, materiálu elektrody. První polarografický záznam byl na světě. Následující týden vyplnila hektická experimentální práce, při níž provedl Heyrovský měření v roztocích mnoha různých elektrolytů. Za pouhých sedm týdnů popsal více než dvě stě stran laboratorních deníků. Jeho činnost vrcholí publikací otištěnou v říjnu 1922 v *Chemických listech*,³ která je první publikací o polarografii vůbec (anglická verze práce vyšla na jaře 1923).⁴

Proč byl Heyrovského objev tak zlomový a co vlastně umožnil? Kromě rozvoje vlastní fyzikální chemie měl především nesmírný význam pro analytickou chemii a potažmo i pro praxi. Základním principem polarografie je elektrolyza, tedy změna chemického složení roztoku způsobená průchodem elektrického proudu roztokem. Do studovaného roztoku je vložena dvojice elektrod, z nichž jednou je rtuťová kapající elektroda (v současnosti se používají většinou jiné elektrodové materiály), na niž se ukládá lineárně rostoucí napětí. Pokud neprobíhá elektrolyza – tedy vložené napětí je malé a nemá dostatečný potenciál, který by umožnil elektronům reagovat s látkami přítomnými v roztoku –, je rtuťová kapající elektroda polarizována (nabitá) a elektrickým okruhem protéká jen malý proud. V okamžiku, kdy napětí na elektrodě dosáhne takové hodnoty, že se látka přítomná v roztoku začne redukovat (nebo oxidovat), tedy přijímá nebo odevzdává elektrony, se tato skutečnost projeví

² Podrobně je objev a počáteční rozvoj polarografie diskutován zejména v pracích: J. Koryta, „The origin of polarography“, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 296, 1990, s. 293–297 a J. Koryta, „Discovery of polarography“, *Journal of Chemical Education* 49, 1972, s. 183–185.

³ J. Heyrovský, „Elektrolýza se rtuťovou kapkovou katodou“, *Chemické listy pro vědu a průmysl* 16, 1922, s. 256–264.

⁴ J. Heyrovský, „XXIX. Electrolysis with a dropping mercury cathode. Part I. Deposition of alkali and alkaline earth metals“, *Philosophical Magazine* 45, 1923, č. 266, s. 303–315.

vzrůstem proudu. Pokud se graficky vynese závislost proudu na vloženém napětí, projeví se zmíněná reakce na elektrodě vznikem signálu ve tvaru vlny. Její výška (velikost proudu) je přímo úměrná koncentraci látky, poloha vlny na potenciálové ose je charakteristická pro druh látky – protože je dána ochotou, s jakou látka elektrony přijímá nebo poskytuje, což přirozeně závisí na její chemické podstatě. Polarografie tak představuje metodu analýzy, která umožňuje současné určování přítomnosti (kvalita) a zároveň i koncentrace (kvantita) redukovatelných nebo oxidovatelných látek v roztoku. Navíc v době objevu se jednalo o patrně nejcitlivější analytickou metodu, která byla k dispozici: dokázala stanovit látky ještě ve zředění 1:1 000 000 (pro představu tedy jako schopnost lokalizovat jedinou sekundu v časovém úseku 11,6 dne).

Heyrovský, který si dobře uvědomoval význam svého objevu, následně zformoval vlastní vědeckou školu a se svými žáky a spolupracovníky polarografii dále intenzivně rozvíjel.⁵ Současně se věnoval i popularizaci své metody a jejímu rozšiřování po celém světě. Zároveň, aby učinil polarografické měření co nejjednodušší a nejpraktičtější, sestrojil se svým spolupracovníkem, japonským chemikem Masuzó Šikatou (1895–1964), za pouhé tři roky po objevu principu polarografie přístroj pro samočinný záznam polarografických křivek, který nazvali polarograf. Ten se navíc stal prvním automaticky registrujícím přístrojem v analytické chemii.⁶ Po druhé světové válce, v roce 1950, pak stojí Heyrovský u vzniku samostatného Polarografického ústavu (dnes Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd ČR).

Polarografie se stala celoživotním osudem Jaroslava Heyrovského. Přínos, který polarografie a metody od ní odvozené měly a mají, byl oceněn i udělením Nobelovy ceny.⁷ Na ni byl Heyrovský navržen celkem osmnáctkrát, první návrh podal již v roce 1934 německý analytický chemik Wilhelm Böttger (1871–1949). V následujících letech byl Heyrovský opakovaně nominován celkem 63 vědeckými kolegy, a kromě ceny za chemii byl jednou navržen i na cenu za fyziku a pro význam polarografie v klinické analýze⁸ byl i čtyřikrát navržen na cenu za fyziologii a lékařství.

⁵ P. Zuman, „Electrolysis with a Dropping Mercury Electrode: J. Heyrovsky's Contribution to Electrochemistry“, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 31, 2001, s. 281–289.

⁶ K.-H. Lubert, K. Kalcher, „History of Electroanalytical Methods“, *Electroanalysis* 22, 2010, s. 1937–1946.

⁷ J. Jindra, „The Long Way to Success: Jaroslav Heyrovský and the Nobel Prize“, *Electroanalysis* 22, 2010, s. 1933–1936.

⁸ To zejména v souvislosti s proslulou Brdičkovou reakcí, jednou z prvních laboratorních metod diagnostiky nádorových onemocnění, založenou na polarografickém měření, k tomu M. Heyrovský, „Early Polarographic Studies on Proteins“, *Electroanalysis* 16, 2004, s. 1067–1073.

Teprve zasedání Královské švédské akademie věd 26. října 1959 rozhodlo o udělení Nobelovy ceny Jaroslavu Heyrovskému „za objev a rozpracování analytické polarografické metody“, tedy s přihlédnutím k významu, který jeho objev měl (a má) pro analýzu v chemii (a nejen v ní).

I když se 27. března 1967 životní dráha Jaroslava Heyrovského uzavřela, jeho žáci a pokračovatelé nacházeli a stále nacházejí nová a nová pole, kde lze polarografii uplatnit.⁹ Od dob svého vzniku prodělaly techniky polarografické analýzy bouřlivý rozvoj, a zejména dnešní pokročilá mikroelektronika a spojení měření s výpočetní technikou umožňují využívat širokou paletu metod a miniaturizované přístroje. Za mnohé připomeňme jen nespočetné biosenzory,¹⁰ které zachraňují včasnou diagnostikou lidské životy a chrání zdraví (nejrozšířenějším je glukometr). Většina biosenzorů je založená na metodě odvozené od polarografie – amperometrii, při níž se na elektrody vkládá konstantní napětí a sleduje se procházející proud jako funkce koncentrace analytu, nebo jeho změn v čase. Jiným příkladem je polarografické studium biomolekul¹¹ (včetně DNA), které umožňuje pochopit řadu procesů v živých organismech a včas odhalovat závažná onemocnění.

Odkaz Jaroslava Heyrovského tak zůstává stále živý. Tím spíše, že představuje důležitý vzor a moment inspirace pro nastupující generace vědců. Okolnosti, které vedly k objevu polarografie, tedy kvalitní vzdělání a samozřejmě píle, vytrvalost, zapálení pro věc, pak mají důležitý didaktický význam v době, která přeje rychlým výsledkům a mnohdy zapomíná na étos tvrdé práce. Ten je ruku v ruce se schopností komunikovat získané výsledky a vytrvale popularizovat jejich přínos významnou ukázkou možností, které stojí před vědci i ze zdánlivě menší země, jež však i Heyrovského zásluhou dokáže zářit na vědecké mapě světa.

Summary

The article commemorates the 100th anniversary of polarography, discovered in 1922 by the Czech chemist Jaroslav Heyrovský (1890–1967), and its importance

⁹ K tomu neobyčejně zajímavý článek Heyrovského žáka profesora Roberta Kalvody; R. Kalvoda, „Is Polarography Still Attractive?“, *Chemia Analityczna* 52, 2007, s. 869–873.

¹⁰ W. R. Heineman, P. T. Kissinger, K. R. Wehmeyer, „From Polarography to Electrochemical Biosensors: The 100-Year Quest for Selectivity and Sensitivity“, *Journal of the Electrochemical Society* 168, 2021, 116504.

¹¹ E. Paleček, M. Heyrovský, V. Dorčák, „J. Heyrovský's Oscillographic Polarography. Roots of Present Chronopotentiometric Analysis of Biomacromolecules“, *Electroanalysis* 30, 2018, s. 1259–1270.

for chemistry and far beyond its borders. As a student of world-class chemists Bohuslav Brauner, William Ramsay, and Frederick G. Donnan at Charles University and then at University College London, Heyrovský developed a lifelong passion for electrochemistry. After completing his studies in 1918, he started his career as a university teacher and scientifically, among other things, focused on the electrocapillarity of the mercury electrode. In February 1922, Heyrovský discovered that when measuring with a mercury drop electrode in an aqueous solution of sodium chloride, a sudden increase in current occurs at an electrode voltage of 1.9 V. Heyrovský correctly understood that the cause is the reduction of sodium ions to sodium metal, which dissolves in mercury (the electrode material). The following experiments led him to develop a method, called polarography, which enables the simultaneous determination of the presence (quality) and at the same time the concentration (quantity) of reducible or oxidizable substances in a solution. At that time, it was the most sensitive analytical method available: it is able to determine substances even at a dilution of 1:1,000,000. Heyrovský, who was well aware of the importance of his discovery, subsequently formed his own scientific school, continued intensively developing polarography, and, at the same time, devoted himself to its popularization. In 1925, Heyrovský with his co-worker Shikata constructed a device for automatic recording of polarographic curves, which they called a polarograph. It became the first automatic recording device in analytical chemistry. Heyrovský was awarded the Nobel Prize in 1959 for his discovery. A hundred years after its discovery, polarography still has a positive impact on human life. Students and successors of Jaroslav Heyrovský constantly find its application in various fields such as the food industry, pharmacy, and medicine, making the lives of millions of people better and of higher quality.

Correspondence

doc. RNDr. Karel Nesměrák, Ph.D.

Katedra analytické chemie,

Přírodovědecká fakulta UK

Hlavova 2030/8, Praha 2, 128 43

karel.nesmerak@natur.cuni.cz

Mgr. Radek Chalupa

RCC Europe Praha

Katedra učitelství a didaktiky chemie

Přírodovědecká fakulta UK

Hlavova 2030/8, Praha 2, 128 43

radek.chalupa@rcceurope.cz