



Politechnika Warszawska
Wydział Chemiczny



WOLTAMPEROMETRIA

Opracował: mgr inż. Iwona Ufnalska

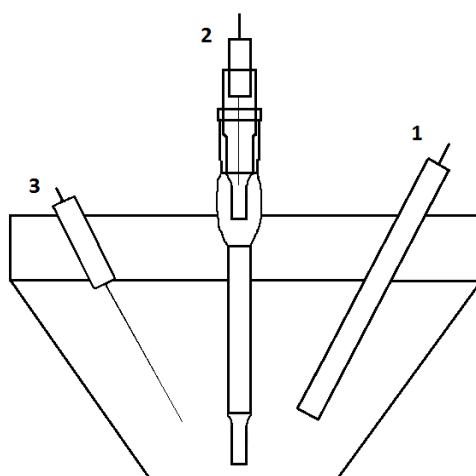
I. WSTĘP

Woltamperometria to technika elektrochemiczna polegająca na pomiarze natężenia prądu przepływającego przez elektrodę w funkcji przyłożonego do niej potencjału. Eksperyment prowadzony jest w warunkach polaryzacji stężeniowej, tzn. szybkość reakcji utleniania/redukcji analitu jest limitowana szybkością jego transportu do powierzchni elektrody. W klasycznym układzie pomiarowym można wyróżnić trzy elektrody (Rysunek 1):

Elektrodę pracującą, na której zachodzi reakcja redoks analitu (czyli reakcja której przeważnie towarzyszy zmiana stopnia utlenienia). Zgodnie z nomenklaturą IUPAC (Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej, ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry*), gdy elektrodą pracującą jest elektroda o stałej wielkości powierzchni tzw. stacjonarna (np. wykonana z metalu szlachetnego jak Au, Pt, Ag czy też z węgla szklistego), posługujemy się określeniem *woltamperometria*. Natomiast dla metod wykorzystujących elektrodę ciekłą z powierzchnią odnawiającą się w sposób ciągły lub okresowy (np. kąpiąca elektroda rtęciowa), zarezerwowano termin *polarografia*. O wyborze materiału elektrody pracującej decyduje wartość potencjału reakcji redoks, która ma być prowadzona.

Elektrodę odniesienia (referencyjną), względem której mierzony jest potencjał elektrody pracującej. Jest to elektroda niepolaryzowalna tzn. taka, której potencjał nie ulega zmianie na skutek przepływu prądu. Przeważnie stosuje się elektrodę chlorosrebrową (Ag, AgCl|Cl⁻) bądź kalomelową (Hg, Hg₂Cl₂|Cl⁻; SCE, ang. *Saturated Calomel Electrode*).

Elektrodę pomocniczą (przeciwelektrodę), która przejmuje prąd płynący przez elektrodę pracującą, zapewniając stałą wartość potencjału elektrody referencyjnej. Najczęściej jest to drut wykonany z platyny.



Rysunek 1 Schemat przedstawiający klasyczny zestaw pomiarowy stosowany do badań prowadzonych przy użyciu technik woltamperometrycznych: 1 – elektroda pracująca, 2 – elektroda odniesienia, 3 – elektroda pomocnicza.

W układzie trójelektrodowym prąd przepływa pomiędzy elektrodą pracującą i elektrodą pomocniczą, a potencjał elektrody pracującej mierzony jest względem elektrody referencyjnej przy pomocy urządzenia zwanego potencjostatem. Umożliwia on precyzyjną polaryzację elektrody pracującej oraz pomiar natężenia prądu płynącego pomiędzy nią i elektrodą pomocniczą. Istnieje również możliwość prowadzenia pomiarów w układzie dwuelektrodowym (elektroda pracująca + elektroda odniesienia), niemniej jednak zastosowanie dodatkowo elektrody pomocniczej ma dwie zasadnicze zalety:

1. zapewnienie stałej wartości potencjału elektrody referencyjnej (prąd przez nią nie płynie),
2. zmniejszenie wpływu spadku omowego.

W układzie dwuelektrodowym, pomiędzy elektrodą pracującą oraz odniesienia znajduje się określona objętość roztworu elektrolitu, który w zależności od przewodnictwa elektrolitycznego i odległości pomiędzy elektrodami, stawia różny opór elektryczny (R), czyli jest źródłem spadku omowego ($E_{\Omega} = iR$). Oznacza to, iż rzeczywisty potencjał elektrody pracującej jest różnicą potencjału do niej przyłożonego oraz spadku omowego. Wprowadzenie do układu trzeciej elektrody, która przejmuje prąd generowany na elektrodzie pracującej, zapewnia pracę elektrody odniesienia w warunkach bezprądowych (znikome i), a tym samym eliminuje udział spadku omowego ($E_{\Omega} = iR$).

Wykres przedstawiający zależność rejestrowanego natężenia prądu od potencjału elektrody pracującej ($i = f(E)$) nazywamy **woltamperogramem/polarogramem**. W zależności od zastosowanej techniki prądowej krzywa może mieć kształt fali bądź piku (obecnie zdecydowanie częściej spotykaną wersją jest woltamperogram przedstawiający „piki”). Podstawą analizy jakościowej jest położenie piku (E_p), natomiast analizę ilościową przeprowadza się w oparciu o natężenie prądu piku (i_p).

W roztworze oprócz depolaryzatora (czyli elektroaktywnej substancji oznaczanej) obecny jest celowo dodany **elektrolit podstawowy** zapewniający właściwe przewodnictwo elektrolityczne. Umożliwia on cząsteczkom analitu zbliżanie się do elektrody prawie wyłącznie na drodze dyfuzji. W przypadku jego braku, transport depolaryzatora do elektrody odbywałby się również na drodze migracji elektrycznej, czyli ruchu jonów w polu elektrycznym. W charakterze elektrolitu podstawowego występują roztwory dobrze rozpuszczalnych soli (np. KCl, KNO₃), kwasów (np. HCl), zasad (np. NaOH) lub mieszaniny związków tworzących bufor (np. bufor fosforanowy).

Bardzo ważnym aspektem pomiarów elektrochemicznych jest odtlenianie badanego roztworu. Obecność tlenu jest wysoce niepożądana ze względu na jego aktywność

elektrochemiczną. W zakresie potencjałów ujemnych ulega on dwuetapowej redukcji (zależnej od pH roztworu, Tabela 1), w związku z czym na woltamperogramie/polarogramie obserwuje się pojawienie dodatkowego sygnału elektrochemicznego (dodatkowego pikę).

Tabela 1 Reakcje elektrochemiczne tlenu w zależności od pH środowiska.

	Środowisko kwaśne	Środowisko alkaliczne/obojętne
1. reakcja	$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	$O_2 + 2H_2O + 2e = H_2O_2 + 2OH^-$
2. reakcja	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	$H_2O_2 + 2e = 2OH^-$

W praktyce laboratoryjnej tlen usuwa się przepuszczając przez badany roztwór strumień gazu obojętne (np. Ar, N₂). Powoduje to spadek ciśnienia cząstkowego tlenu nad roztworem, wobec tego również spadek stężenia tlenu w roztworze (zgodnie z prawem Henry'ego). W trakcie pomiaru przepływ gazu należy przerwać.

W zależności od zadanego programu zmiany napięcia polaryzującego oraz od sposobu pomiaru prądu możemy wyróżnić kilka technik woltamperometrycznych. Wybrane przykłady zostały omówione w następnym rozdziale.

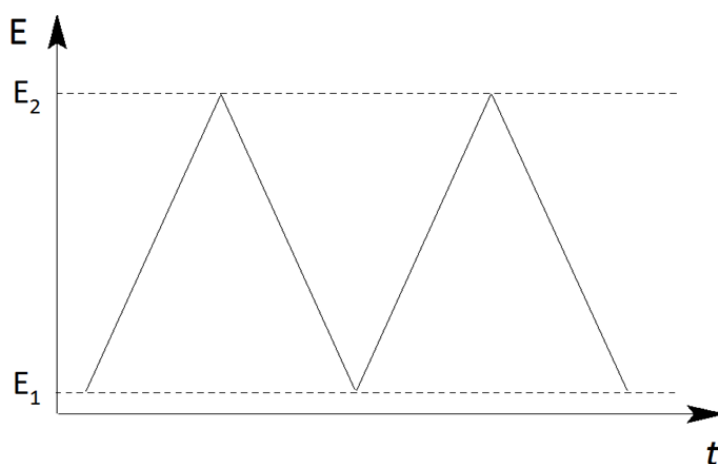
II. WYBRANE TECHNIKI WOLTAMPEROMETRYCZNE

2.1. Woltamperometria liniowa (LSV) i cykliczna (CV)

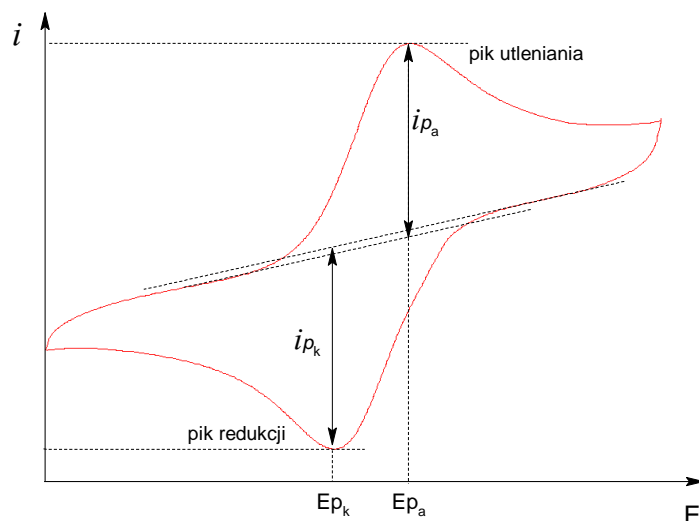
W przypadku woltamperometrii liniowej (LSV, ang. *Linear Sweep Voltammetry*) w trakcie pomiaru do elektrody pracującej przykładany jest liniowo zmieniający się potencjał. Kształt otrzymywanego woltamperogramu ściśle zależy od rodzaju badanego układu redoks oraz warunków prowadzenia pomiaru. Czynnikiem determinującym jego postać są przede wszystkim: szybkość transportu depolaryzatora do powierzchni elektrody oraz szybkość z jaką zachodzi proces elektrodowy (kinetyka procesu utleniania/redukcji). W rzeczywistości, reakcja elektrodowa zaczyna biec dopiero w momencie gdy przyłożony potencjał osiągnie wartość umożliwiającą zajście danej reakcji redoks, czego objawem jest wzrost natężenia prądu. W miarę dalszej zmiany potencjału szybkość reakcji elektrodowej wzrasta, powodując dalsze ubywanie cząsteczek depolaryzatora w przestrzeni przyelektrodowej, aż do chwili gdy jego stężenie spadnie praktycznie do zera. Od tego momentu procesowi redoks ulegać będą wszystkie docierające cząsteczki depolaryzatora. Siłą napędową tego procesu jest dyfuzja wywołana gradientem stężenia analitu w warstwie przyelektrodowej i w dalszej części roztworu. Wraz z upływem czasu jony muszą docierać z coraz dalszych warstw roztworu, czyli zmniejsza się liczba

cząsteczek depolaryzatora docierającego do elektrody. Zatem, prąd po osiągnięciu wartości maksymalnej będzie spadać. W rezultacie, rejestrowany sygnał ma postać piku, który jest charakteryzowany przez wartość „potencjału piku” (E_p) oraz „prądu piku” (i_p). Warto podkreślić, iż wartość prądu ostatecznie nie spada do zera lecz stabilizuje się na pewnym niskim poziomie. W związku z tym, że czynnikiem limitującym natężenie prądu jest dyfuzja depolaryzatora wywołana gradientem jego stężeń mówimy o tzw. **granicznym prądzie dyfuzyjnym**.

Jeżeli w trakcie pomiaru do elektrody pracującej jest przykładany liniowo zmieniający się potencjał od wartości E_1 do wartości E_2 , a następnie od wartości E_2 do wartości E_1 (Rysunek 2), taką technikę określamy mianem woltamperometrii cyklicznej (CV, ang. *Cyclic Voltammetry*). Na woltamperogramie zarejestrowanym przy zachowaniu powyższego programu zmian napięcia polaryzującego zaobserwujemy 2 piki: pik prądu anodowego związanego z reakcją utleniania (E_{pa} , i_{pa}) i pik prądu katodowego związanego z reakcją redukcji (E_{pk} , i_{pk}) (Rysunek 3). Oba procesy zachodzą na powierzchni tej samej elektrody pracującej w ramach jednego cyklu. Jako przykład może posłużyć układ redoks Fe^{2+}/Fe^{3+} : przy wyższym potencjale zachodzi reakcja utleniania $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$ (E_{pa}), natomiast przy niższym reakcja redukcji $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ (E_{pk}).



Rysunek 2 Przebieg zmian potencjału przykładanego do elektrody w woltamperometrii cyklicznej.



Rysunek 3 Przykładowy woltamperogram cykliczny dla odwracalnego układu redoks, gdzie E_{pa}/E_{pk} – odpowiednio potencjał pików utleniania anodowego/redukcji katodowej, i_{pa}/i_{pk} – analogiczne wartości prądów.

Woltamperometria cykliczna to najczęściej stosowana technika prądowa z uwagi na jej uniwersalność. Umożliwia ona szybkie uzyskanie wielu istotnych informacji na temat przebiegu interesującego nas procesu elektrochemicznego, m.in.:

a) kinetyki (odwracalności) procesu

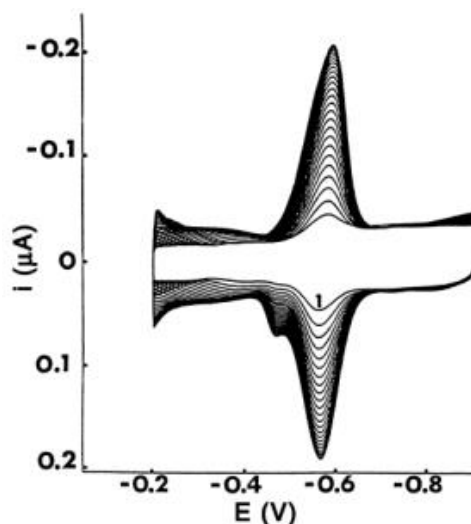
Miarą odwracalności procesu jest różnica między potencjałem pików anodowego oraz katodowego. Co więcej, dla układu w pełni odwracalnego stosunek wartości bezwzględnych i_{pk}/i_{pa} jest możliwie bliski jedności, a różnica potencjałów E_{pa} i E_{pk} w temperaturze 25°C powinna wynosić :

$$\Delta E = E_{pa} - E_{pk} = \frac{0,059}{n}$$

gdzie n , to liczba elektronów biorących udział w reakcji.

b) procesu adsorpcji na elektrodzie

Dla związków adsorbujących się na podłożu charakterystyczny jest stopniowy wzrost prądu związany z postępującą akumulacją cząsteczek na powierzchni elektrody. Takie właściwości wykazuje wiele związków organicznych, a także liczne kompleksy metali. Przyjmuje się, że w idealnym przypadku tzn. dla układu odwracalnego, w którym wszystkie centra redoks są równocenne i nie występują oddziaływania międzycząsteczkowe, piki charakteryzuje symetria względem osi potencjałów oraz względem prostej poprowadzonej przez ich wierzchołki ($\Delta E = 0$), Rysunek 4.



Rysunek 4 Woltamperogram cykliczny otrzymany dla 10^{-6} M roztworu ryboflawiny w 1 mM NaOH.

c) mechanizmu reakcji

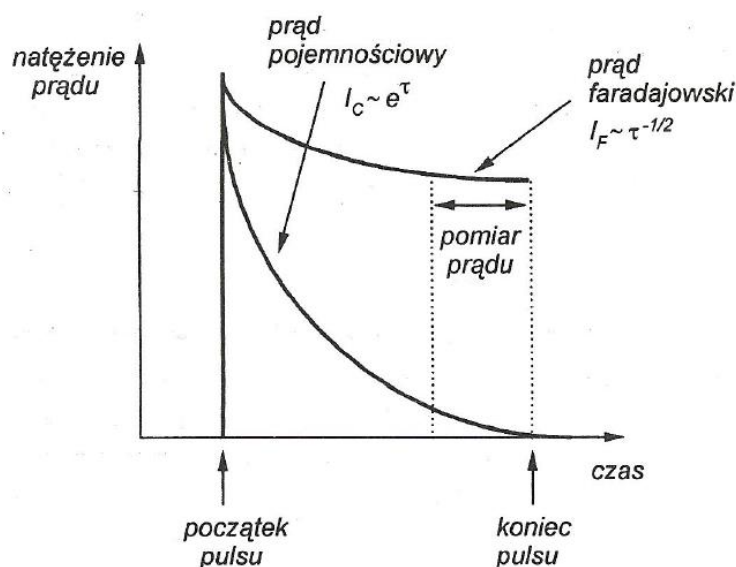
Technika woltamperometrii cyklicznej umożliwia również badanie układów, w których procesowi elektrodowemu towarzyszy także reakcja chemiczna. Właściwa interpretacja zmian kształtu woltamperogramu (położenia pików, ich liczby, natężenia prądu) pozwala m.in. na określenie kolejności reakcji, reaktywności powstającego produktu pośredniego czy też kinetyki reakcji chemicznej.

2.2. Techniki pulsowe

Choć woltamperometria cykliczna/liniowa jest bardzo wygodnym narzędziem pracy w odniesieniu do analizy jakościowej, ma ona bardzo ograniczone zastosowanie w analizie ilościowej. W tym wypadku, głównym czynnikiem przeszkadzającym w analizie roztworów o niskich stężeniach depolaryzatorów jest prąd pojemnościowy. Na granicy faz elektroda/elektrolit powstaje podwójna warstwa elektryczna utworzona z ładunków na elektrodzie i jonów o przeciwnym znaku w roztworze bezpośrednio sąsiadującym z powierzchnią elektrody. Nie wnikając w teorię budowy tej warstwy, może być ona modelowo przedstawiona jako kondensator o pojemności zależnej od przyłożonego potencjału. Każda zmiana potencjału powoduje zmianę ładunku, a więc także przepływ prądu – zwanego **prądem pojemnościowym** (podstawowy składnik tła). Mówiąc skrótowo: prąd pojemnościowy jest konsekwencją ładowania podwójnej warstwy elektrycznej. Mierzony sygnał elektrochemiczny jest algebraiczną sumą niepożądanego prądu pojemnościowego oraz interesującego nas prądu związanego z właściwą reakcją elektrodową tzw. **prądu faradayowskiego**. Konsekwencją ładowania podwójnej warstwy

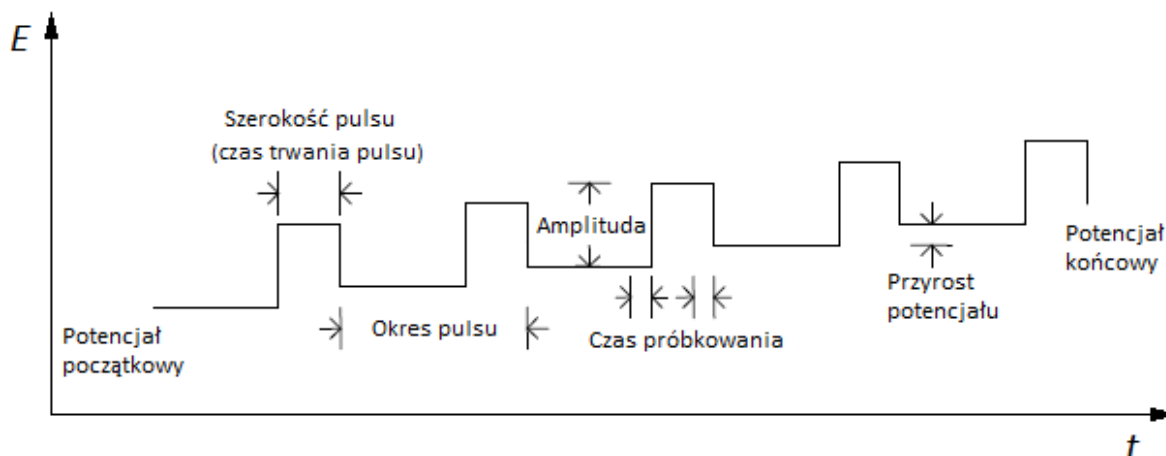
elektrycznej, w przypadku woltamperometrii liniowej/cyklicznej, jest brak możliwości oznaczania związków elektroaktywnych poniżej stężeń 10^{-5} M.

Bardzo efektywnym sposobem eliminacji prądu pojemnościowego jest wprowadzenie modyfikacji sygnału wzbudzającego (tj. potencjału przykładanego do elektrody pracującej), polegającej na nałożeniu na liniową zmianę potencjału modulacji sinusoidalnej, prostokątnej lub pulsowej. W każdej z nich zasada eliminacji prądu pojemnościowego jest nieco inna. W technikach pulsowych wykorzystuje się fakt, iż w wyniku skokowej zmiany potencjału gwałtownie wzrastają wartości obu prądów, natomiast maleją one z różną szybkością – prąd pojemnościowy maleje zdecydowanie szybciej niż prąd faradayowski (Rysunek 5).



Rysunek 5 Zasada eliminacji prądu pojemnościowego w technikach pulsowych.

W praktyce oznacza to, iż mierząc odpowiedź pod koniec trwania pulsu, możliwe jest wyeliminowanie znacznego udziału prądu niefaradayowskiego. W typowych warunkach pomiaru już po ok. 20 ms wartość prądu pojemnościowego jest bliska zero. Dzięki temu możliwe jest obniżenie dolnej granicy oznaczalności do poziomu stężeń rzędu 10^{-8} M. Przykładem techniki prądowej o niskiej granicy oznaczalności jest woltamperometria pulsowa różnicowa (DPV, ang. *Differential Pulse Voltammetry*), której istota pomiaru została przedstawiona na Rysunku 6. W technice tej prąd jest próbkowany dwukrotnie: przed przyłożeniem pulsu i pod koniec jego trwania. Na woltamperogramie DPV sygnał elektrochemiczny przedstawiony jest w postaci ich różnicy (tzn. każdy punkt wchodzący w skład woltamperogramu przedstawia różnicę powyższych prądów).



Rysunek 6 Przebieg zmian potencjału przykładanego do elektrody pracującej w woltamperometrii pulsowej różnicowej.

2.3. Woltamperometria inwersyjna (strippingowa)

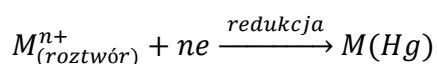
Dalsze obniżenie granicy oznaczalności oraz poprawa czułości jest możliwa przy zastosowaniu technik inwersyjnych. Woltamperometria strippingowa to jedna z najczulszych, a przy tym najtańszych metod oznaczania zarówno śladowych ilości kationów metali, anionów nieorganicznych jak i licznych związków organicznych.

W technice tej pomiar jest realizowany w dwóch etapach. W pierwszym, zwanym **zateżaniem**, na elektrodzie pracującej gromadzony jest oznaczany składnik. W drugim, nazywanym **strippingiem**, w wyniku zmiany potencjału elektrody nagromadzony depolaryzator ulega reakcji redoks, czemu towarzyszy rejestracja woltamperogramu. Jako, że w technikach inwersyjnych najczęściej spotykanym rozwiązaniem jest zastosowanie rtęciowej elektrody pracującej, dalsze rozważania zostały przeprowadzone w odniesieniu do metalicznej rtęci.

W zależności od sposobu roztwarzania osadzonego materiału rozróżniamy: anodową woltamperometrię strippingowa (ASV, ang. *Anodic Stripping Voltammetry*) – dedykowaną kationom metali, oraz katodową woltamperometrię strippingowa (CSV, ang. *Cathodic Stripping Voltammetry*) – przeznaczoną do oznaczania przede wszystkim anionów. Istnieje jeszcze trzecia odmiana technik inwersyjnych, strippingowa woltamperometria adsorpcyjna (AdSV, ang. *Adsorptive Stripping Voltammetry*), która w przeciwieństwie do ASV i CSV charakteryzuje się nieelektrolityczną naturą procesu osadzania.

Anodowa woltamperometria strippingowa (ASV)

Proces elektrolitycznego zatężania polega na elektrochemicznej redukcji oznaczanych jonów substancji w warunkach kontrolowanego potencjału, połączonej z jednoczesnym mieszaniem roztworu (wzrost efektywności transportu analitu do elektrody). Na tym etapie dochodzi do rozpuszczenia metalu w rtęci, co schematycznie można przedstawić w następujący sposób:



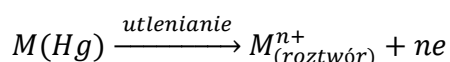
Kilkuminutowa elektroliza prowadzona jest przy starannie dobranym, stałym, ujemnym potencjale, zapewniającym utworzenie amalgamatu. W ten sposób stężenie zatężanego analitu wzrasta 100-1000 razy w porównaniu do jego stężenia w roztworze.

Istotne jest uprzednie odtlenienie roztworu. W kontekście woltamperometrii inwersyjnej usuwanie tlenu jest ważne ponieważ:

- redukcja tlenu w procesie anodowego rozpuszczania powoduje duży prąd tła,
- tlen może utleniać metale w amalgamacie,
- jony OH^- (powstające w wyniku redukcji tlenu w środowisku obojętnym podczas elektrolizy) mogą powodować hydrolizę jonów metali w pobliżu elektrody.

Po etapie elektrolitycznego osadzania następuje krótka „przerwa”, podczas której zostaje przerwane mieszanie w celu osiągnięcia stanu równowagi przez układ (uspokojenie ruchu roztworu względem elektrody, wyrównanie stężenia analitu w amalgamacie).

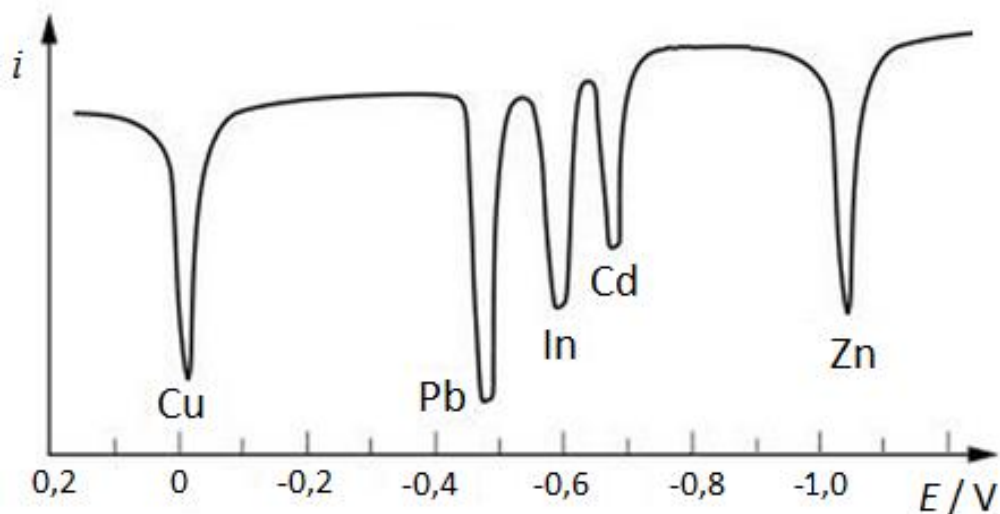
Następnie przeprowadzany jest drugi etap – stripping, w trakcie którego elektroda pracująca jest polaryzowana w kierunku anodowym (przykładany jest rosnący potencjał) powodujący utlenianie metalu w amalgamacie i jego ponowne roztwarzanie w roztworze:



Proces ten jest połączony z rejestracją prądu płynącego w trakcie utleniania oznaczanych substancji, co jest realizowane z wykorzystaniem różnych metod woltamperometrycznych. Najczęściej stosuje się woltamperometrię liniową (LSV) bądź różnicową woltamperometrię pulsową (DPV). Odpowiedź prądowa układu jest wprost proporcjonalna do stężenia analitu w amalgamacie, a tym samym do stężenia analitu w badanym roztworze. Z oczywistych względów, znacznie lepsze rezultaty otrzymuje się przy zestawieniu woltamperometrii inwersyjnej z techniką pulsową, co sprzyja obniżeniu granicy oznaczalności nawet do 10^{-11} M.

W zależności od składu próbki na woltamperogramie/polarogramie może pojawić się kilka pików, których identyfikacja jest możliwa na podstawie potencjału pikowego E_p . Przykładowa

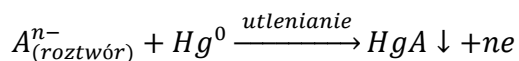
krzywa uzyskana techniką ASV została przedstawiona na Rysunku 7. Analiza ilościowa jest przeprowadzana w oparciu o metodę krzywej wzorcowej lub dodatku wzorca.



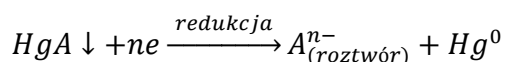
Rysunek 7 Przykładowa krzywa woltamperometryczna uzyskana techniką ASV.

Katodowa woltamperometria strippingowa (CSV)

Analogicznie do ASV, analiza odbywa się dwuetapowo, z tym że w trakcie anodowego procesu osadzania zachodzi utlenianie rtęci z jednoczesnym utworzeniem nierozpuszczalnej soli rtęci z analitem A na powierzchni elektrody:



Zaś w trakcie strippingu przykładany jest malejący potencjał i przy odpowiedniej jego wartości zachodzi reakcja redukcji:



W praktyce, zastosowanie metody CSV ogranicza się wyłącznie do anionów tworzących trudno rozpuszczalne sole z rtęcią (m.in. Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , S^{2-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-}).

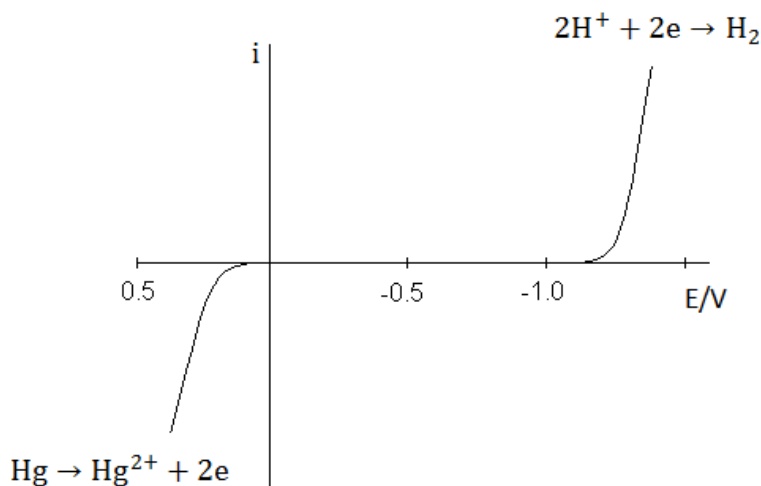
Adsorpcyjna woltamperometria strippingowa (AdSV)

Zatężanie odbywa się jedynie poprzez adsorpcję cząsteczek na powierzchni elektrody. Po zakończeniu akumulacji analitu, w zależności od jego właściwości redoks, elektroda pracująca jest polaryzowana w kierunku katodowym bądź anodowym. Znajduje ona zastosowanie m.in. do oznaczania kompleksów metali. Wykorzystanie reakcji kompleksowania w niektórych przypadkach umożliwia oznaczenie jonów metali, których nie da się wykryć za pomocą techniki ASV, czego klasycznym przykładem jest nikiel(II) i kobalt(II) w układzie z dimetylogliksymem.

2.3.1. Elektroda pracująca – elektroda rtęciowa

Jak wcześniej wspomniano, w przypadku elektrody pracującej o периодически zmieniającej się w trakcie pomiaru powierzchni, stosuje się termin *polarografia*. Jest to technika historycznie starsza niż woltamperometria. Jej twórcą był czeski uczonec, Jaroslav Heyrovský, który za swoje odkrycie został w 1959 r. uhonorowany nagrodą Nobla. Opracował on specjalny układ pomiarowy, w którym szczególną rolę odgrywa kapiąca elektroda rtęciowa (KER).

Rtęć odznacza się dużą polaryzowalnością, tzn. zdolnością do przyjmowania potencjału zewnętrznego źródła w nieobecności depolaryzatora, co jest jej dużą zaletą. Wynika to z prawie idealnie gładkiej i czystej powierzchni rtęci, która w temperaturze pokojowej jest cieczą. Niewątpliwą zaletą metalu jest także szeroki zakres pracy w obszarze katodowym tzn. od strony potencjałów ujemnych, czyli obszaru gdzie zachodzą procesy redukcji (ograniczeniem jest wydzielanie wodoru). Niestety z uwagi na łatwość utleniania metalu ma ona stosunkowo wąskie zastosowanie (ograniczenie od strony potencjałów dodatnich, czyli w obszarze anodowym), Rysunek 8. Dlatego też, w zakresie potencjałów dodatnich stosuje się elektrody wykonane z metali szlachetnych (Pt, Au, Ag) lub elektrody węglowe (węgiel szklisty, grafit). Jednakże, powierzchnia takiej elektrody musi być odpowiednio przygotowana przed pomiarem. Wymagają one specjalnego czyszczenia mechanicznego oraz elektrochemicznego (z wyjątkiem elektrod węglowych), co jest bardzo czasochłonne.



Rysunek 8 Krzywa polaryzacji elektrody rtęciowej w 0.1 M HNO₃

Obecnie, jako elektrody pracujące stosowane są przeważnie elektrody kroplowe: wisząca kroplowa elektroda rtęciowa (HMDE, ang. *Hanging Mercury Drop Electrode*), statyczna kroplowa elektroda rtęciowa (SMDE, ang. *Static Mercury Drop Electrode*), elektroda rtęciowa o kontrolowanym wzroście kropli (CGMDE, ang. *Controlled Growth Mercury Drop Electrode*) oraz błonkowa (filmowa) elektroda rtęciowa, Rysunek 9.

Dużą zaletą elektrod kroplowych rtęciowych jest brak konieczności specjalnego przygotowywania ich powierzchni, a także brak kumulowania się zanieczyszczeń (powierzchnia jest okresowo odnawiana). Niemniej jednak, taka budowa elektrody nie pozwala na dużą szybkość mieszania z obawy o oderwanie kropli, a piki na polarogramie zarejestrowanym przy jej użyciu są nieco szersze i niższe niż uzyskane przy użyciu błonkowej elektrody rtęciowej (czas dyfuzyjnego transportu metalu podczas elektrolitycznego rozpuszczania jest dłuższy w przypadku kropli niż cienkiego filmu). Ponadto rtęć jest bardzo toksyczna.

2.3.1.1. Wisząca kroplowa elektroda rtęciowa (HMDE, ang. *Hanging Mercury Drop Electrode*)

Twórcami metody wiszącej kropli są profesorowie Uniwersytetu Warszawskiego, W. Kemula i Z. Kubik. W przeciwieństwie do KER (gdzie rtęć wypływa grawitacyjnie), tutaj elektrodą pracującą jest nieruchoma kropla rtęci, która jest generowana na końcu szklanej kapilary połączonej ze zbiornikiem metalu. Cały pomiar prowadzony jest w pojedynczej kropli o stałej wielkości, która jest wyciskana przy pomocy tłoczka bądź nurnika precyzyjnie poruszanego przez śrubę mikrometryczną. Uformowana na końcu kapilary kropla rtęci jest stabilna i może utrzymywać się przez długi okres czasu. Zwykle po przeprowadzeniu pomiaru kropla jest mechanicznie odrywana i wyciskana jest nowa kropla.

2.3.1.2. Statyczna kroplowa elektroda rtęciowa (SMDE, ang. *Static Mercury Drop Electrode*)

Statyczną kroplową elektrodę rtęciową można stosować jako elektrodę kapiącą i jako elektrodę z wiszącą kroplą. W tym rozwiązaniu wypływ rtęci z kapilary jest kontrolowany przez zawór elektromagnetyczny, którego otwieranie i zamykanie się jest sterowane elektronicznie. Przez niektórych analityków elektroda SMDE traktowana jest jako zdalnie sterowana wisząca elektroda rtęciowa.

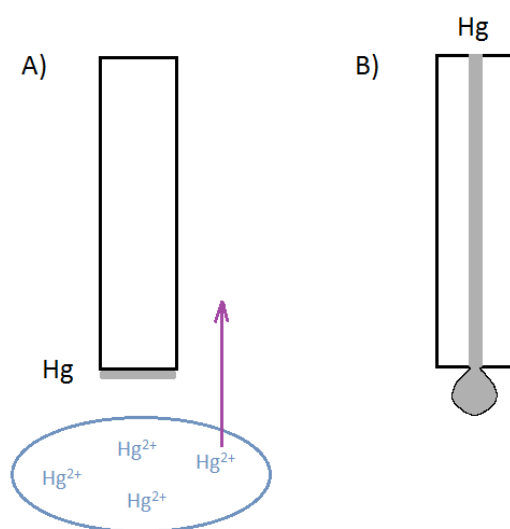
2.3.1.3. Elektroda rtęciowa o kontrolowanym wzroście kropli (CGMDE, ang. *Controlled Growth Mercury Drop Electrode*)

Najnowszym rozwiązaniem (wykorzystywanym również przez Wydział Chemiczny do realizacji ćwiczenia z woltamperometrii w ramach „Laboratorium analizy instrumentalnej”), jest elektroda rtęciowa o kontrolowanym wzroście kropli. Wypływ rtęci jest kontrolowany za pomocą ultraszybkiego zaworu elektromagnetycznego przystosowanego do sterowania zarówno pojedynczym impulsem (tak jak to jest w SMDE), jak i ciągiem impulsów. W ten sposób można

odtworzyć naturalny proces narastania kropli, kształtować charakterystykę wzrostu kropli oraz automatycznie kalibrować wielkość kropli.

2.3.1.4. Błonkowa elektroda rtęciowa

Błonkowa elektroda rtęciowa otrzymywana jest przez elektrochemiczne osadzenie cienkiej warstewki (10-100 nm) rtęci na płaskim podłożu elektrody stacjonarnej np. wykonanej z węgla szklanego. Wygodnym rozwiązaniem jest dodanie do analizowanej próbki przed pomiarem określonej objętości roztworu o dokładnie znanym stężeniu jonów Hg^{2+} , celem przeprowadzenia jednoczesnego osadzania filmu Hg i zatężenia analitu (metoda *in situ*), Rysunek 9A. Budowa elektrody błonkowej pozwala na stosowanie intensywnego mieszania, co jest pożądane w trakcie elektrolizy. Co więcej, dzięki dużemu stosunkowi powierzchni do objętości zatężanie jest bardzo efektywne, lepsza jest czułość i rozdzielczość (piki są wyższe i węższe). Ta zaleta w pewnych sytuacjach może być jednocześnie wadą – należy zachować szczególną ostrożność w trakcie prowadzenia procesu zatężania (właściwe zaplanowanie eksperymentu), bowiem może dojść do przekroczenia rozpuszczalności metalu w rtęci. Wówczas na skutek wzajemnego oddziaływania dwóch różnych metali zatężanych w rtęci lub metalu oznaczanego z materiałem elektrody, dojdzie do utworzenia związków międzymetalicznych. Przykładem takiego zjawiska jest wzajemne oddziaływanie Cu i Zn. Prowadzi to do zmiany natężenia prądu piku bądź jego przesunięcia na osi potencjału. Inną wadą elektrody błonkowej jest jej ograniczona odtwarzalność (zdecydowanie gorsza niż dla kapiącej elektrody rtęciowej), z uwagi na zmienny stan powierzchni elektrody stałej, na której jest osadzana warstewka rtęci.



Rysunek 9 Schemat przedstawiający A – błonkową elektrodę rtęciową, B - kapiącą elektrodę rtęciową.

2.3.2. Zastosowanie woltamperometrii inwersyjnej

Woltamperometria inwersyjna znalazła zastosowanie w analizie środowiskowej, klinicznej, a także w badaniu żywności. Często stosuje się ASV do badania wody - zarówno pitnej jak i morskiej, pod kątem oznaczenia zawartości jonów metali ciężkich takich jak: ołów, kadm, arsen, miedź czy bizmut. Zawarte w wodzie morskiej naturalne składniki matrycy (jony potasowe, sodowe, chlorkowe) pełnią rolę elektrolitu podstawowego, dzięki czemu nie trzeba go dodawać do badanej próbki przed pomiarem. Zastosowanie krótkiego - 90 sekundowego zatężania elektrolitycznego umożliwia oznaczenie w jednym eksperymencie m.in. kadmu, ołowiu i miedzi na poziomie stężeń 0,1-0,5 $\mu\text{g/L}$. ASV może być także stosowana do oceny zawartości pierwiastków toksycznych w pokarmach np.: mięsie ryb czy w jarzynach. Ponadto możliwe jest oznaczanie jonów arsenu, bizmutu i talu w próbkach biologicznych (krew i tkanki).

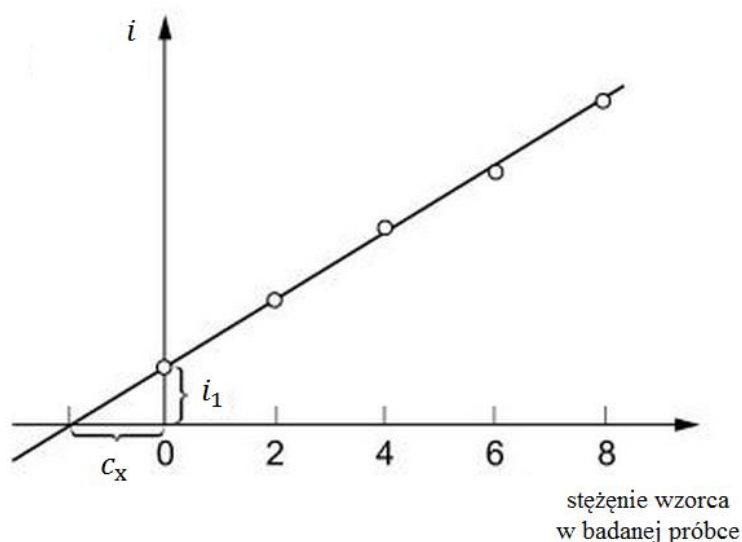
III. ANALIZA ILOŚCIOWA

Ilościowe oznaczenie metodą woltamperometryczną (polarograficzną) polega na porównaniu zmierzonego sygnału (natężenia prądu) w roztworze badanej próbki i roztworów wzorcowych. Kalibracja może być wykonana metodą krzywej wzorcowej lub metodą dodatków.

- 1) Metoda krzywej wzorcowej (zwana metodą wzorca zewnętrznego) polega na przygotowaniu szeregu roztworów wzorcowych o różnych stężeniach (obejmujących stężenie analitu w badanej próbce) i wykreśleniu zależności natężenia prądu od stężenia oznaczanego pierwiastka ($i = f(c)$). Nieznane stężenie odczytuje się z sporządzonego wykresu. Należy pamiętać, że metoda może być stosowana wyłącznie w zakresie stężeń, w którym krzywa wzorcowa jest prostoliniowa. Ponadto, skład roztworów wzorcowych powinien być jak najbardziej zbliżony do składu badanej próbki, co może być problematyczne w przypadku złożonych matryc.
- 2) Metoda dodatku wzorca (zwana metodą wzorca wewnętrznego) polega na dodaniu znanej ilości oznaczanego pierwiastka do roztworu próbki. W przypadku jednokrotnego dodatku wzorca wykonuje się najpierw woltamperogram dla badanego roztworu (znana objętość V_x , nieznane stężenie c_x), a następnie po dodaniu wzorca o określonej objętości V_w i stężeniu c_w . Przy założeniu, że natężenie prądu w pierwszym pomiarze wynosi i_1 a w drugim i_2 , stężenie c_x można obliczyć ze wzoru:

$$c_x = \frac{i_1 c_w}{(i_2 - i_1) \frac{V_x}{V_w} + i_2}$$

Niemniej jednak, dokładniejszy wynik można uzyskać stosując metodę wielokrotnego dodatku wzorca. W tym wariancie za każdym razem dodaje się tę samą objętość roztworu wzorcowego, każdorazowo rejestrując odpowiedź elektrochemiczną. Po odczytaniu wartości natężenia prądu z każdego woltamperogramu z osobna, przystępuje się do narysowania krzywej kalibracyjnej $i = f(c)$, Rysunek 10.



Rysunek 10 Wyznaczanie nieznanego stężenia metodą wielokrotnego dodatku wzorca.

Metoda dodatku wzorca, w przeciwieństwie do metody krzywej wzorcowej, eliminuje niekorzystne czynniki związane z wpływem matrycy.

LITERATURA

- [1] W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN; Warszawa 2012
- [2] A. Cygański, *Podstawy metod elektroanalitycznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne; Warszawa 1999
- [3] J. Wang, *Analytical electrochemistry*, 2nd ed. New York: John Wiley; 2000
- [4] P. Zanello, *Inorganic electrochemistry: Theory, practice and application*, The Royal Society of Chemistry; 2003

ANODOWA WOLTAMPEROMETRIA INWERSYJNA – ELEKTRODA KROPLOWA CGMDE

1. CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studentów z techniką anodowej woltamperometrii inwersyjnej, z podkreśleniem jej praktycznego zastosowania. W ramach pracowni poddana zostanie analizie zarówno jakościowej jak i ilościowej próbka wody wodociągowej. Do wyznaczenia stężeń wybranych metali ciężkich posłuży metoda wielokrotnego dodatku wzorca.

2. RAMOWY PLAN ĆWICZENIA

- Analiza jakościowa próbki wody wodociągowej techniką DPV - próbka nieodtleniona,
- Analiza jakościowa próbki wody wodociągowej techniką ASV - próbka nieodtleniona,
- Analiza jakościowa próbki wody wodociągowej techniką ASV - próbka odtleniona,
- Analiza ilościowa próbki wody wodociągowej - metoda dodatku wzorca.

3. WYKONANIE POMIARÓW – ANALIZA JAKOŚCIOWA

Do naczynka pomiarowego odmierzyć 1 mL badanej próbki wody wodociągowej oraz 10 mL 0.1 M KNO_3 , wrzucić element mieszający. Naczynko oraz opłukane elektrody zamocować na statywie analizatora. Uruchomić program EALab z pulpitu komputera.

Krok 1: Ustawić parametry pomiaru zgodnie z poniższą instrukcją:

Pomiar → Akcesoria → Odtlenianie: nie

Mieszanie: tak

Szybkość mieszadła: 30%

Pomiar → Parametry pomiaru - techniki impulsowe

Parametry pomiaru - techniki impulsowe

Technika

- schodkowa
- NP
- DP
- SQW

Zakres

- 100 mA
- 10 mA
- 1 mA
- 100 µA
- 10 µA
- 1 µA
- 100 nA

Elektroda

- DME
- stała
- CGMDE

Naczynie

- 2 - elektr.
- 3 - elektr.
- wewnętrzne

Próbkowanie

- pojedyncze
- podwójne

Pomiar

- polarograf.
- woltamper.

Pomiar

- pojedynczy
- cykliczny

Potencjał pomiaru

Ep = -1200 mV

Ek = 0 mV

Es = 2 mV

dE = 20 mV

Czas pomiaru

tp = 20 ms

tw = 20 ms

td = 500 ms

Inne

I. punktów = 600

uśrednianie = 1

mieszadło = 5 s

przerwy = 0

Pomiar OK Anuluj Przerwy >> CGMDE >>

Po wybraniu opcji CGMDE, w dolnym prawym rogu, wprowadzić następujące informacje:

Liczba impulsów: 5

Otwarcie zaworu: 10 ms

Czas przerwy: 200 ms

Objaśnienia skrótów:

Technika DP – Technika pulsowa różnicowa (ang. *Differential Pulse*),
Próbkowanie podwójne – pomiar prądu tuż przed pulsem i pod koniec jego trwania,
Mieszadło – czas na jaki zostaje wyłączone mieszadło przed rozpoczęciem rozpuszczania metalu z amalgamatu (w celu uspokojenia ruchu roztworu),
 E_p – potencjał początkowy,
 E_k – potencjał końcowy,
 E_s – przyrost potencjału (schodek),
 dE – wysokość impulsu (amplituda),
 t_p – czas próbkowania, podczas którego mierzony jest prąd,
 t_w – czas oczekiwania, liczony od momentu przyłożenia impulsu do rozpoczęcia pomiaru prądu,
 t_d – czas opóźnienia pomiaru, odmierzany tylko w pierwszym cyklu pomiarowym.

Krok 2: Wykonać pomiar DPV, zapisać plik (nazwa krzywej max 7 znaków) w nowym folderze, którego nazwa tożsama jest z datą wykonywania ćwiczenia przez daną grupę (rok miesiąc dzień).

Krok 3: Zmienić dotychczasowe parametry pomiaru:

Pomiar → Parametry pomiaru - techniki impulsowe → zmienić ustawienia w oknach zaznaczonych na rysunku na czerwono: „przerwy” = 1

Po wybraniu opcji „Przerwy” podać potencjał elektrolizy zateżającej, $E = -1200$ mV (uwaga na znak minus!) oraz czas jej trwania, $t = 1$ min 35 s.

Krok 4: Wykonać pomiar ASV, zapisać plik.

Krok 5: Sprawdzić czy odkręcony jest zawór gazu obojętnego. Celem usunięcia tlenu z próbki, przepuszczać przez nią strumień gazu przez 15 min. Zmienić odpowiednie ustawienia:

Pomiar → Akcesoria → Odtlenianie: **tak**
Mieszanie: tak
Szybkość mieszadła: 30%

Krok 6: Wykonać pomiar co najmniej trzykrotnie. Określić skład jakościowy próbki.

4. ANALIZA ILOŚCIOWA

Zawartość badanego jonu w próbce będzie wyznaczana metodą wielokrotnego dodatku wzorca. W tym celu do analizowanej próbki należy dodać 10 μ L 1 mM roztworu wzorcowego wybranego kationu. Przed wykonaniem pomiaru roztwór odtleniać przez ok. 3 min. Procedurę powtórzyć trzykrotnie, każdorazowo dodając tę samą objętość roztworu wzorcowego. Dla każdego dodatku zarejestrować co najmniej 2 woltamperogramy.

Po wykonaniu pomiarów, korzystając z programu komputerowego, należy wyznaczyć krzywą kalibracji, na podstawie której możliwe będzie określenie stężenia badanego kationu zgodnie z poniższą procedurą*:

Kalibracja → Nowa kalibracja

Kalibracja → Dane (zaznaczyć pik) → Obliczanie stężenia (wprowadzić wymagane dane) → OK →

Kalibracja → Podać wynik eksperymentu (uwzględnić rozcieńczenie próbki!)

* Przed przystąpieniem do obróbki matematycznej otrzymanych danych warto usunąć zbędne krzywe woltamperometryczne korzystając z opcji „Usuń aktywną krzywą” (prawy dolny róg).

ANODOWA WOLTAMPEROMETRIA INWERSYJNA – ELEKTRODA STAŁA GC

1. CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studentów z techniką anodowej woltamperometrii inwersyjnej, z podkreśleniem jej praktycznego zastosowania. W ramach pracowni poddana zostanie analizie zarówno jakościowej jak i ilościowej próbka wody wodociągowej. Do wyznaczenia stężeń wybranych metali ciężkich posłuży metoda wielokrotnego dodatku wzorca.

2. RAMOWY PLAN ĆWICZENIA

- Analiza jakościowa próbki wody wodociągowej techniką DPV - próbka nieodtleniona,
- Analiza jakościowa próbki wody wodociągowej techniką ASV - próbka nieodtleniona,
- Analiza jakościowa próbki wody wodociągowej techniką ASV - próbka odtleniona,
- Analiza ilościowa próbki wody wodociągowej - metoda dodatku wzorca.

3. WYKONANIE POMIARÓW – ANALIZA JAKOŚCIOWA

Przed pomiarem elektrodę z węgla szklatego należy starannie wyczyścić mechanicznie na specjalnym materiale polerskim z naniesionym tlenkiem glinu. W celu uzyskania najlepszych efektów przez około 5 min należy wykonywać ruch odzwierciedlający kształt cyfry osiem. Po upływie tego czasu elektrodę dokładnie opłukać wodą.

Do naczynka pomiarowego odmierzyć 1 mL badanej próbki wody wodociągowej, 10 mL 0.1 M KNO_3 , odpowiednią objętość 0.01 M roztworu $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ oraz wrzucić element mieszający. Stężenie $\text{Hg}(\text{II})$ w roztworze przygotowanej próbki powinno wynosić ok. $4.5 \cdot 10^{-2}$ mM. Naczynko oraz opłukane elektrody zamocować na statywie analizatora. Uruchomić program EAGRAPH-XY z pulpitu komputera.

Krok 1: Ustawić parametry pomiaru zgodnie z poniższą instrukcją:

Pomiar → Akcesoria → Odtlenianie: nie
Mieszanie: tak
Szybkość mieszadła: 70%

Pomiar → Techniki impulsowe – parametry

PARAMETRY POMIARU

Technika <input type="radio"/> schodkowa <input type="radio"/> NP <input checked="" type="radio"/> DP <input type="radio"/> SQW	Zakres <input type="radio"/> 20 mA <input type="radio"/> 6 mA <input type="radio"/> 0.8 mA <input type="radio"/> 0.1 mA <input checked="" type="radio"/> 12 µA <input type="radio"/> 1.5 µA <input type="radio"/> 0.2 µA	Pomiar <input type="radio"/> polarogr. <input checked="" type="radio"/> woltam.	Elektroda <input type="radio"/> DME <input checked="" type="radio"/> stała <input type="radio"/> CGMDE
Próbkowanie <input type="radio"/> pojedyncze <input checked="" type="radio"/> podwójne		Pomiar <input checked="" type="radio"/> pojedynczy <input type="radio"/> cykliczny	Naczynie <input type="radio"/> 2 - elektr. <input checked="" type="radio"/> 3 - elektr. <input type="radio"/> wewnętrzne

Ep = mV tp = ms l. punktów =

Ek = mV tw = ms uśrednianie =

Es = mV td = ms mieszadło = s

dE = mV przerwy =

Krok 2: Wykonać pomiar DPV, zapisać plik (nazwa krzywej max 8 znaków) w nowym folderze, którego nazwa tożsama jest z datą wykonywania ćwiczenia przez daną grupę (rok miesiąc dzień).

Objaśnienia skrótów:

Technika DP – Technika pulsowa różnicowa (ang. *Differential Pulse*),
Próbkowanie podwójne – pomiar prądu tuż przed pulsem i pod koniec jego trwania,
Mieszadło – czas na jaki zostaje wyłączone mieszadło przed rozpoczęciem rozpuszczania metalu z amalgamatu (w celu uspokojenia ruchu roztworu),
 E_p – potencjał początkowy,
 E_k – potencjał końcowy,
 E_s – przyrost potencjału (schodek),
 dE – wysokość impulsu (amplituda),
 t_p – czas próbkowania, podczas którego mierzony jest prąd,
 t_w – czas oczekiwania, liczony od momentu przyłożenia impulsu do rozpoczęcia pomiaru prądu,
 t_d – czas opóźnienia pomiaru, odmierzany tylko w pierwszym cyklu pomiarowym.

Krok 3: Zmienić dotychczasowe parametry pomiaru:

Pomiar → Techniki impulsowe - parametry → zmienić ustawienia w oknach zaznaczonych na rysunku na czerwono: „przerwy” = 1

Po wybraniu opcji „Przerwy” podać potencjał elektrolizy zateżającej, $E = -1200$ mV (uwaga na znak minus!) oraz czas jej trwania, $t = 1$ min 35 s.

Krok 4: Wykonać pomiar ASV, zapisać plik.

Krok 5: Sprawdzić czy odkręcony jest zawór gazu obojętnego. Celem usunięcia tlenu z próbki, przepuszczać przez nią strumień gazu przez 15 min. Zmienić odpowiednie ustawienia:

Pomiar → Akcesoria → Odtlenianie: **tak**
Mieszanie: tak
Szybkość mieszadła: 70%

Krok 6: Wykonać pomiar co najmniej trzykrotnie. Określić skład jakościowy próbki.

4. ANALIZA ILOŚCIOWA

Zawartość badanego jonu w próbce będzie wyznaczana metodą wielokrotnego dodatku wzorca. W tym celu do analizowanej próbki należy dodać 10 μ L 1 mM roztworu wzorcowego wybranego kationu. Przed wykonaniem pomiaru roztwór odtleniać przez ok. 3 min. Procedurę powtórzyć trzykrotnie, każdorazowo dodając tę samą objętość roztworu wzorcowego. Dla każdego dodatku zarejestrować co najmniej po 2 woltamperogramy.

Po wykonaniu pomiarów, korzystając z programu komputerowego, należy wyznaczyć krzywą kalibracji, na podstawie której możliwe będzie określenie stężenia badanego kationu zgodnie z poniższą procedurą*:

Kalibracja → Nowa kalibracja

Kalibracja → Dane (zaznaczyć pik) → Obliczanie stężenia (wprowadzić wymagane dane) → OK →

Kalibracja → Podać wynik eksperymentu (uwzględnić rozcieńczenie próbki!)

* Przed przystąpieniem do obróbki matematycznej otrzymanych danych warto usunąć zbędne krzywe woltamperometryczne korzystając z opcji:

Wykres → Aktywuj krzywą

Wykres → Usuń aktywną krzywą