Woltamperometria

Woltamperometria obejmuje szereg metod elektroanalitycznych stosowanych w analizie instrumentalnej. W woltamperometrii bada się zależność natężenie prądu elektrycznego przepływającego przez komórkę pomiarową od doprowadzonego do elektrod napięcia lub potencjału. Techniki woltamperometryczne wykorzystują elektrody stacjonarne: elektrody stałe, ciekłe metaliczne elektrody o dużej powierzchni lub stacjonarną elektrodę rtęciową z powierzchnią nieodnawialną. Woltamperometria charakteryzuje się wysoką czułością, selektywnością, a przede wszystkim stosunkowo tanią i przenośną aparaturą oraz umożliwia stosowanie różnorodnych elektrod. Techniki te zapewniają analizę małych próbek o bardzo małym stężeniu. Otrzymane krzywe woltamperometryczne pozwalają na dokonanie analizy jakościowej oraz ilościowej badanego materiału.

W zależności od przebiegu zmian potencjału elektrody pracującej rozróżnia się następujące typy woltamperometrii:

- woltamperometria różnicowa;
-woltamperometria różniczkowa;
-woltamperometria z liniową zmianą potencjału;
-woltamperometria cykliczna;
-woltamperometria inwersyjna;
–woltamperometria hydromechaniczna

Elektrody stosowane w woltamperometrii

Techniki woltamperometryczne pracują najczęściej w układzie trójelektrodowym, zawierającym elektrodę pracującą, elektrodę pomocniczą i elektrodę referencyjną (odniesienia).

Elektroda pracująca

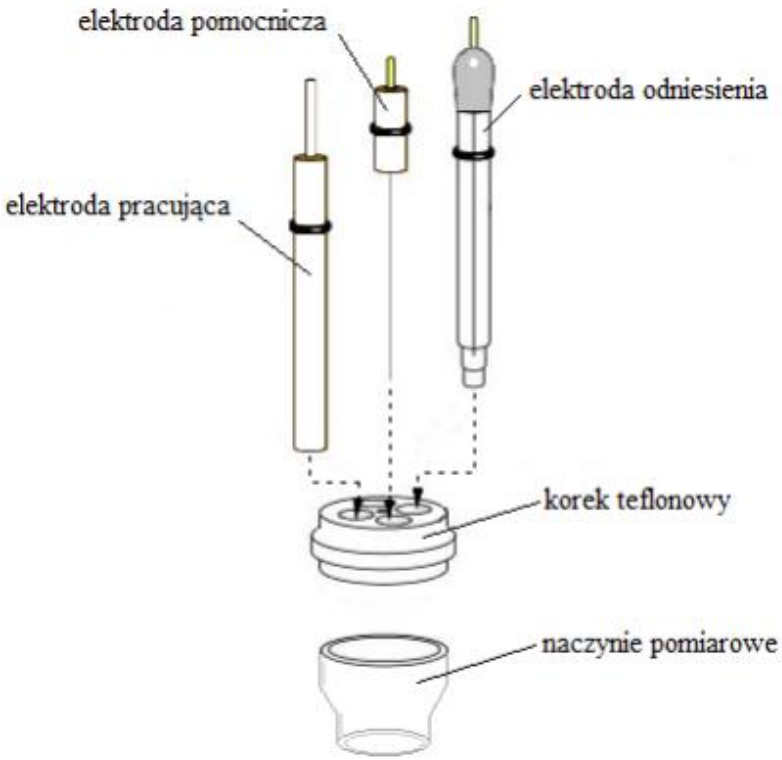
Elektroda pracująca (ang. *working electrode WE*) jest elektrodą polaryzowalną, ponieważ w przypadku braku depolaryzatora przyjmuje potencjał zewnętrznego źródła napięcia, czyli przykładając potencjał ujemny może być katodą, lub w przypadku przyłożonego potencjału dodatniego staje się anodą. Zakres polaryzacji elektrody pracującej jest ograniczony rozkładem elektrolitu podstawowego (od strony ujemnych potencjałów), natomiast od strony potencjałów dodatnich ograniczeniem jest elektrochemiczne rozpuszczanie materiału, z którego zbudowana jest elektroda. Na powierzchni elektrody pracującej zachodzą reakcje będące podstawą pomiaru. Elektroda pracująca powinna zapewniać wysoki poziom sygnału jak również powtarzalność pomiaru. Do pomiarów woltamperometrycznych używa się elektrod stałych, takich jak elektrody węglowe czy metaliczne.

Elektroda pomocnicza

Elektrody pomocnicze stosowane w woltamperometrii są zwykle wykonane z metalów szlachetnych. Stosuje się elektrody platynowe, złote czy srebrne, posiadające stosunkowo małą powierzchnię. Jej celem jest przejmowanie prądu płynącego przez elektrodę pracującą i zapewnianie stałego potencjału elektrody odniesienia. Na elektrodzie pomocniczej zachodzą reakcje elektrochemiczne, które mogą zanieczyszczać badany roztwór.

Elektroda odniesienia

W woltamperometrii jako elektrodę referencyjną stosuje się głównie elektrody: chlorosrebrową, kalomelową lub siarczanową. Elektroda odniesienia powinna być niepolaryzowalna, czyli jej potencjał nie może ulegać zmianie podczas przepływu prądu.



Rys. 1. Schemat układu trójelektrodowego.

Elektrody węglowe

Elektrody węglowe stosowane w elektrochemii występują w trzech postaciach: z węgla szklistego, grafitowe i z pasty węglowej. Charakteryzują się szerokim zakresem polaryzowalności, niskim poziomem tła, rozwiniętą powierzchnią i obojętnością chemiczną. Obserwuje się również wolniejszy transfer elektronów na powierzchni elektrody węglowej w porównaniu do elektrod metalicznych.

Elektrody z węgla szklistego (GCE z ang. *Glassy Carbon Electrode*) używane są jako elektrody pracujące, ze względu na doskonałe właściwości mechaniczne oraz szeroki zakres potencjałów. Materiał na elektrodę GCE otrzymuje się poprzez zwęglenie w wysokiej temperaturze i pod wysokim cieśnieniem

odpowiedniego polimeru organicznego. Proces zwęglania prowadzi się powoli w temperaturze 300-1200 ^{0}C, co zapewnia usunięcie tlenu, azotu i wodoru. Elektroda z węgla szklistego ma zazwyczaj kształt walca, ze ściankami pokrytymi izolacją. Zewnętrzna część styka się z roztworem, a wewnętrzna z przewodnikiem metalicznym. Elektroda GCE znalazła szerokie zastosowanie w technikach woltamperometrycznych.

Elektrody pastowe są tworzone z pasty węglowej (mieszanka czystego grafitu z olejem parafinowym) umieszczonej w materiale izolacyjnym . Pracują w szerokim zakresie potencjałów. Ich wadą jest słaba odporność mechaniczna oraz chemiczna.

Elektrody grafitowe używane są jako elektrody wirujące dyskowe. Charakteryzują się dużą średnicą, oraz mogą pracować w szerokim zakresie potencjałów. Zaletą jest to, że ruch obrotowy elektrody stwarza warunki podobne do stale odnawiającej się powierzchni.

Podstawy fizykochemiczne woltamperometrii

W technikach woltamperometrycznych sygnałem jest gwałtowne zwiększenie lub zmniejszenie wartości prądu związanego z reakcjami utleniania lub redukcji, do których dochodzi na elektrodzie pracującej. Roztwór badanej substancji nazywany jest depolaryzatorem. Reakcje redoks zachodzące pod wpływem przyłożenia zewnętrznego napięcia traktowane są w woltamperometrii jak elektroliza.

Jeżeli potencjał elektrody jest wystarczający do zajścia reakcji, można wyróżnić trzy etapy zależne od środowiska pomiaru:

- transport badanej substancji (depolaryzatora) do powierzchni elektrody pracującej;
- reakcja elektrodowa – wymiana odpowiedniej liczby elektronów między depolaryzatorem a powierzchnią elektrody;
- otrzymanie produktu reakcji, transport do roztworu lub pozostanie na powierzchni elektrody.

Doprowadzenie depolaryzatora w obecności elektrolitu podstawowego, do powierzchni elektrody zachodzi przeważnie na drodze dyfuzji. W związku z tym, w woltamperometrii, mamy do czynienia z prądem dyfuzyjnym, który jest podstawą pomiarów woltamperometrycznych. Prąd dyfuzyjny powstaje w przypadku, kiedy proces zachodzący na elektrodzie jest wystarczająco szybki. Zakładając, że w naczyńku elektrolitycznym, badany roztwór jest homogeniczny, to jego stężenie w każdym punkcie układu jest takie same. W wyniku polaryzacji elektrody, na jej powierzchni zaczyna przebiegać reakcja elektrochemiczna. Wraz z rosnącym czasem reakcji, na granicy elektroda-roztwór stężenie depolaryzatora spada. Powstaje gradient stężeń, który wywołuje dyfuzję substancji jonów depolaryzatora do powierzchni elektrody. Wzrost potencjału elektrody powoduje zwiększenie szybkości biegnącej reakcji (objawiające się jako wzrost natężenie prądu płynącego między elektrodą pracującą a elektrodą pomocniczą), aż do czasu, w którym stężenie badanej substancji na powierzchni elektrody

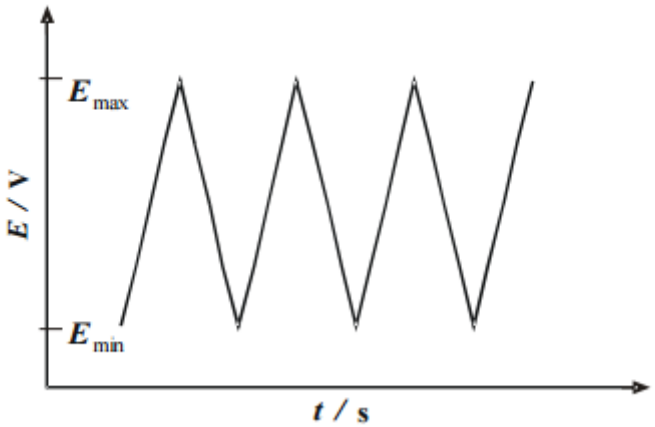
wyniesie 0. Wtedy reakcji ulegają wszystkie jony depolaryzatora, które dyfundują do powierzchni elektrody w jednostce czasu (powstaje graniczny prąd dyfuzyjny).

Woltamperometria cykliczna (CV)

Woltamperometria cykliczna jest jedną z najpopularniejszych metod elektroanalitycznych dostarczająca informacji jakościowych na temat reakcji zachodzących w badanym układzie. Stosowana jest również w analizie ilościowej. Wyniki otrzymywane przy użyciu woltamperometrii cyklicznej dostarczają wiadomości na temat termodynamiki reakcji redukcji i utleniania, reakcji przenoszenia elektronów, kinetyki reakcji heterogenicznych czy procesach adsorpcji. Metoda CV pozwala na szybkie wyznaczenie potencjałów redox elektro-aktywnych grup badanej substancji, dlatego stosuje się ją jako pierwsze doświadczenie w badaniach elektroanalitycznych.

<u>Zasada działania</u>

Pomiar metodą CV polega na przyłożeniu cyklicznie zmieniającego się potencjalu elektrody, która zanurzona jest w roztworze oraz pomiarze powstającego prądu. Woltamperometria cykliczna, jako sygnał wzbudzający, wykorzystuje zależność liniowo zmieniającego się napięcia w czasie (rys.2). W metodzie CV pomiar przeprowadzić można w szerokim zakresie szybkości zmiany potencjału elektrody, od kilku mV/s do nawet kilkuset V/s.

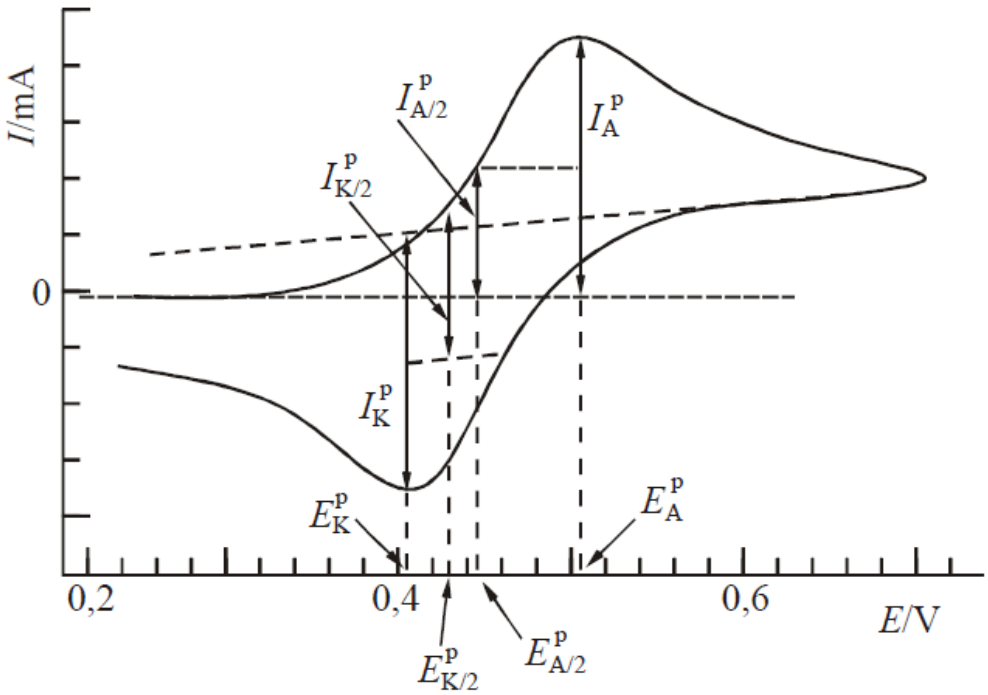


Rys. 2. Polaryzacja elektrody. Liniowa zmiana napięcia w czasie.

Określenie woltamperometria cykliczna pochodzi od tego, że w układzie pomiarowym, zachodzi reakcji $A \rightarrow B$, będąca reakcją utlenienia, a bezpośrednio po niej, w wyniku zmiany kierunku polaryzacji elektrody zachodzi reakcja odwrotna $B \rightarrow A$ (reakcja redukcji). W metodzie CV elektrody pracująca oraz pomocnicza, polaryzowane są za pomocą liniowo zmieniającego się potencjału w czasie. Przebieg potencjału rozpoczyna się w wartości minimalnej E_{min} do maksymalnej wartości ustalonego potencjału E_{max} – etap ten jest anodowym utlenieniem. Po osiągnięciu maksymalnej zadanej wartości potencjału następuje odwrócenie kierunku polaryzacji ($E_{max} \rightarrow E_{min}$) – katodowa redukcja.

Woltamperometria

Otrzymywane metodą CV woltamperogramy pokazują procesy przenoszenia ładunku i można z nich odczytać następujące parametry: katodowy potencjał piku E_K^p, anodowy potencjał piku E_A^p, katodowe natężenie prądu piku I_K^p, anodowe natężenie prądu I_A^p, oraz katodowy i anodowy potencjał połowy piku ($E_{K/2}^p$, $E_{A/2}^p$), czy katodowe i anodowe natężenie prądu połowy piku ($I_{K/2}^p$, $I_{A/2}^p$). Sposób odczytywania wyników charakterystycznych parametrów woltamperogramów przedstawiono na schemacie (rys 3.).



Rys. 3. Charakterystyczny woltamperogram cykliczny opisujący reakcję utlenienia i redukcji z opisanym sposobem wyznaczania parametrów charakterystycznych.

Wyznaczenie wymienionych powyżej parametrów charakterystycznych i zależności zachodzące miedzy nimi, pozwalają na określenie procesów elektrodowych zachodzących w badanych układach, oraz ustalić czy zachodząca reakcja jest odwracalna. Wykorzystując różnicę potencjału pików można określić czy zachodzący proces elektrodowy jest odwracalny, nieodwracalny czy quasi-odwracalny. Jeżeli w temperaturze 298K jest spełniona zależność według wzoru:

$$E_A^p - E_K^p = \frac{2{,}22RT}{nF} = \frac{0{,}059}{n}\ [V]$$

to rozpatrywany proces elektrodowy jest procesem odwracalnym, w którym *n* oznacza liczbę elektronów wymienionych w reakcji. Wraz ze wzrostem liczby elektronów przenoszonych na rozpatrywanym etapie reakcji elektrodowej różnica, między anodowym i katodowym potencjałem piku maleje. Rozważając jednoelektronową reakcje (n = 1) różnica pomiędzy potencjałem piku anodowego

i katodowego wynosi 0,058 V i jest to reakcja odwracalna. Gdy różnica potencjałów wynosi od 0,060 V do 0,100 V to zachodzi proces quasi-odwracalny, natomiast różnica powyżej 0,100 V określa proces nieodwracalny.

Położenie anodowego i katodowego potencjału pików jest związane z formalnym potencjałem reakcji redox. Zależność ta opisana jest przez równanie:

$$E_f^0 = \frac{E_A^p + E_K^p}{2} \ [V]$$

Natężenie prądu piku dla zachodzącej reakcji elektrodowej w warunkach dyfuzji, dla procesu odwracalnego wyrażone jest za pomocą równania Randlesa-Sevčika:

$$I^p = 0{,}4463nFcA\sqrt{\frac{nvFD}{RT}} \ [A]$$

gdzie:

- 0,4463 – bezwymiarowy współczynnik liczbowy;
- n – liczba elektronów wymienionych w reakcji elektrodowej;
- F – stała Faraday's wynosząca $F = 96485 \ [\frac{C}{mol}]$;
- c – stężenie substancji elektroaktywnej $[\frac{mol}{cm^3}]$;
- A – pole powierzchni elektrody pracującej $[cm^2]$;
- v – szybkość zmiany potencjału elektrody pracującej $[\frac{V}{s}]$;
- D – współczynnik dyfuzji substancji elektroaktywnej $[\frac{cm^2}{s}]$;
- R – uniwersalna stała gazowa wynosząca $R = 8{,}314 \ [\frac{J}{mol \cdot K}]$;
- T – temperatura [K].

Dla temperatury 25°C (T=298K) otrzymuje się uproszczoną postać równania Randlesa-Sevčika:

$$I^p = 2{,}7 \cdot 10^5 \, n^{3/2} AcD^{1/2} v^{1/2} \ [A]$$

Woltamperometria pulsowa różnicowa (DPV)

Woltamperometria pulsowa różnicowa zaliczana jest do najczulszych metod woltamperometrycznych. Technika ta pozwala na obniżenie granicy oznaczalności do granicy stężeń $10^{-8}M$ dla reakcji

odwracalnych i $5 \cdot 10^{-8} M$ dla procesów nieodwracalnych. Wysoka czułość metody DPV znalazła zastosowanie w analizie substancji śladowych.

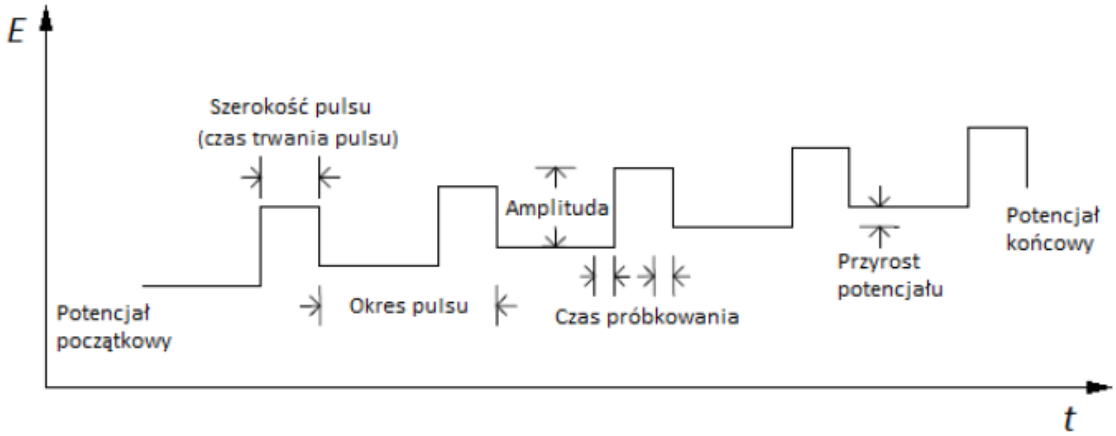
Eliminacja prądu pojemnościowego

Na granicy faz elektrody i elektrolitu formuje się warstwa dielektryczna zbudowana z ładunków znajdujących się na elektrodzie oraz jonów o przeciwnym znaku w roztworze, w którym ta elektroda jest zanurzona. Modelowo przedstawia się tę warstwę jako kondensator, którego pojemność jest zależna od przyłożonego potencjału. Każdorazowa zmiana przyłożonego potencjału powoduje zmianę ładunku oraz przepływu prądu zwanego prądem pojemnościowym, który stanowi ograniczenie do analizy substancji o stężeniu niższym niż $10^{-5} M$. Sygnał elektrochemiczny mówiący o właściwej reakcji elektrodowej obrazuje tzw. prąd faradayowski.

W celu eliminacji prądu pojemnościowego wprowadza się zmodyfikowany potencjał przykładany do elektrody, poprzez nałożenie modulacji pulsowej, prostokątnej i sinusoidalnej na liniową zmianę potencjału. Metoda DPV wykorzystuje fakt, że wprowadzona skokowa zmiana potencjału powoduje gwałtowny wzrost prądu faradayowskiego oraz prądu pojemnościowego, jednak prąd pojemnościowy maleje szybciej.

Zasada działania

W woltamperometrii pulsowej różnicowej prąd próbkowany jest dwukrotnie: na początku przyłożenia pulsu i na końcu jego trwania. Sygnał elektrochemiczny na woltamperogramach otrzymanych metodą DPV jest różnicą prądu próbkowanego na początku i na końcu pulsu. Na wykresie (rys. 4.) przedstawiono zmiany potencjału przyłożonego do elektrody w metodzie DPV.



Rys. 4. Zmiana potencjału przyłożonego do elektrody w metodzie DPV.

W pulsowej woltamperometrii różnicowej natężenie prądu piku jest wprost proporcjonalne do stężenia oznaczanej substancji.

Natężenie prądu w metodzie DPV obrazuje równanie:

$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}}\left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma}\right)$$

Gdzie

$$\sigma = exp\left(\frac{nF}{RT}\cdot\frac{\Delta E}{2}\right)$$

A ΔE oznacza amplitudę pulsu.

Literatura:

1. Cygański A., *Podstawy metod elektroanalitycznych,* Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1999
2. Szczepaniak W., *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2004
3. Wang J., *Analytical Electrochemistry*, Second Edition, Wiley-VCH, 2000.
4. Frydrych A., Praca inżynierska, Wpływ pH na parametry elektrochemiczne wyznaczane dla antyoksydantów obecnych w wybranych herbatach chińskich, 2017
5. Ufnalska I., Woltamperometria, PW, 2015