

Szilárd elektródos voltammetriás mérések

1. Bevezetés

Az elektrokémia, az elektroanalitikai kémia fontos kísérleti módszerei közé tartoznak a voltammetriás módszerek. Ezek alkalmazásakor a mérőcellában helyet foglaló alkalmas munkaelektrod (jele rendszerint W) potenciálját megfelelő idő program szerint szabályozzuk. Az elektrod felületén lejátszódó folyamatokat a mérőcellán átfolyó áram tükrözi. A mérés folyamán az áramintenzitást mérjük, illetve annak pillanatnyi értékéről alkalmas adatgyűjtő segítségével információt szerzünk. A mérési eredmények alapján rendszerint voltammogram készül. A voltammogram egy függvény amely esetében az elektrod potenciál a független változó a függő változó az áramintenzitás vagy egy az áramintenzitásból számított mennyiség. Az elektrod potenciál program sajátja, az áramintenzitás adatok gyűjtési módja, a mérőcella, az alkalmazott elektrodok sajátosságainak megfelelően rendkívül sokféle voltammetriás módszer létezik. Itt csak néhány nevét és nevének a tématerület művelői által használt kezdőbetűs rövidítését említjük : egyenáramú voltammetria = DC, négyszöghullám, voltammetria = SWV, négyszöghullám polarográfia = SWP, ciklikus voltammetria = CV, impulzus polarográfia = IP, impulzus voltammetria = IV, differenciál impulzus voltammetria =DPP, váltóáramú polarográfia = ACP, inverz voltammetria = anodic stripping stb.

A 'polarográfia' szó rendszerint arra utal, hogy a mérés higany csepp elektródon történik.

A voltammetriás mérésekhez a munkaelektrod mellett két másik elektródra is szükség van rendszerint. Közülük az egyik a **vonatkozási elektród** (reference, **R**). Ez egy nem polarizálódó, azaz állandó potenciálú elektród amelyhez mérjük a munkaelektrod potenciálját. Vonatkozási elektródként leggyakrabban kalomel elektródot vagy ezüst/ezüst-klorid elektródot használunk. Sokszor a vonatkozási elektródot megfelelő áramkulccsal kapcsoljuk a mérőcellához. A másik elektród a **segédelektrod** (counter elektród, **C**, auxiliary elektród, A). Ezen játszódik le az ellentétes elektród folyamat, amely az áram vezetéséhez szükséges. A segédelektrod viszonylag nagy felületű és rendszerint nemes fémből,

leggyakrabban platinából készül. Régi típusú voltammetriás mérőkészülékek (pl. Radelkis OH 107) csak két elektródot alkalmaznak. Ilyenek használatakor az áramvezetésről is a vonatkozási elektród gondoskodik. Bizonyos voltammetriás mérésekben igen jól alkalmazhatók a csepegő, illetve függő higanycsepp **munkaelektrodok**. Igen előnyös tulajdonság, hogy a **higanycsepp** reprodukálhatóan megújul, illetve megújítható. Így a mérések reprodukálhatósága kedvező. Előnyös továbbá, hogy a higany felületen a vizes oldatokban végbemenő, hidrogén gázt eredményező redukciós folyamat túlfeszültsége nagy. Így a higany felületen a redukciós tartományban kedvezően nagy potenciál ablak érhető el még vizes közegben is. A higany a pozitív potenciál tartományban nem stabil. Önmaga is oxidálódik, így munkaelektrodként oxidációs folyamatok vizsgálatához csak korlátozottan használható. Helyette elektrokémiai mérésekben **platinából, aranyból** készített munkaelektrodokat célszerű használni. Szerves molekulák elektrokémiai vizsgálatához leggyakrabban **szénalapú** munka elektródokat alkalmaznak. Spektrál tiszta szénporból és különböző olajokból kevert szénpasztából előnyösen használható elektród felület készíthető. Kereskedelmi készülékekben üvegszerű szén (Glassy carbon) elektródokat alkalmaznak. Miniatűr elektródok készülnek néhány mikron átmérőjű szénszálakból. Külön kategóriát képeznek a speciális tulajdonságokkal felruházott **kémiaileg módosított elektródok**.

A voltammetriás mérések esetében a mérőcellában lévő elektródok megfelelő összetételű, elektromosan vezető fluidumba, oldatba, olvadátkba merülnek. Fontos a közeg komponenseinek helyes megválasztása. Oldószer, háttér elektrolit (vezetős), puffer, egyéb adalékok. Szükséges gyakran oxigénmentes közegben dolgozni vagy a víz nyomok mérőcellába kerülését megakadályozni.

A voltammetriás mérőműszerek különböző fejlettségű változatait használják a különböző laboratóriumokban. A korai készülékekben a potenciál programot mechanizált feszültségosztó (Kohlrausch dob) biztosította, az áram mérésére tükrös galvanométer szolgált, a polarogram megjelenítésére nehézkes fotoregisztrálást használtak. A korszerű készülékek számítógéphez kapcsolt potenciosztárból állnak. A mérési és adatgyűjtési programot a számítógép biztosítja. Egyben megjeleníti a voltammogramot. Különböző szinten segíti az értékelést.

A gyakorlatban használt eDAQ potenciosztát egy korszerű készülék, a kezelési

útmutató a készülék mellett található. Mérés előtt ismerkedjen meg a műszerrel és a hozzá tartozó szükséges szoftverekkel (Chart és EChem).

A számítógépes adatgyűjtő az adatokat korszerű adatkezelő programok számára hozzáférhető formában tárolja. Célszerű a gyakorlatra pendrive-val felszerelve érkezni. Az mért adatokat alkalmas program segítségével dolgozzuk fel. A célra jól megfelel egy megfelelő szintű Excel változat.

2. A gyakorlat leírása

2.1. $K_4Fe(CN)_6 / K_3Fe(CN)_6$ ciklikus voltammetriás viselkedésének tanulmányozása

A hexacianoferrat(II) / hexacianoferrat(III) kénsavas közegben platina munkaelektrodon kvázireverzibilis ciklikus voltammogramot eredményez. A gyakorlat során az oxidált és a redukált fésleget egyformán 5 mM koncentrációban tartalmazó kénsavas oldatot juttatunk a mérőcellába. Platina korong munkaelektrod, kalomel vonatkozási elektrod és nagyfelületű platina segédelektrod használata mellett ciklikus voltammogramokat (CV) veszünk fel.

a.) Megkeressük a megfelelő mérési paramétereket: *induló, végső potenciál, fordulási potenciál, pásztázási sebesség.*

b.) Különböző pásztázási sebesség (V) alkalmazása mellett voltammogramokat készítünk, tároljuk őket. Meghatározzuk a csúcsáram intenzitás (i_{pa} , i_{pc}) és csúcspotenciál (E_{pa} , E_{pc}) értékeket (a- anódos, c - katódos), ábrázoljuk az $i_{pa} \cdot V^{1/2}$; $i_{pc} \cdot V^{1/2}$; $E = (E_{pa} - E_{pc}) - V$ függvényeket. Ellenőrizzük az azonos pásztázási sebességhez tartozó katódos és anódos csúcsáram intenzitás értékeket. A mért értékeket táblázatosan is ábrázoljuk (1. táblázat).

1. táblázat A mérési eredmények feljegyzéséhez használandó táblázat.

v (mV/s)	i_{pa}	i_{pc}	E_{pa}	E_{pc}

Megjegyz.: Ismeretes, hogy elektrokémiailag reverzibilis elektrod folyamat esetében $E = (E_{pa} - E_{pc}) = 58.6 \text{ mV}/n$, $i_{pa} = i_{pc}$

A Randles-Sevcik egyenlet pedig

$$i_p = kAn^{3/2}cD^{1/2}V^{1/2},$$

ahol n az elektronszám változás, c az elektroaktív anyag koncentrációja, D a diffúzió állandó, k állandó, A az elektrod felület nagysága. Így a csúcsáram intenzitások és a pásztázási sebesség négyzetgyöke között lineáris függvénykapcsolatot várunk.

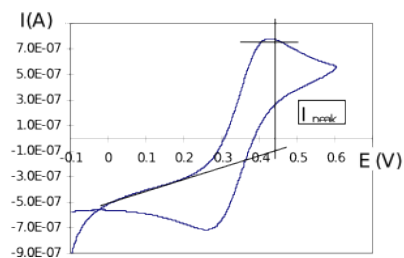
2.2. Tafel függvény

A Tafel egyenlet szerint lineáris függvénykapcsolat áll fenn az áramsűrűség logaritmus ($\ln j$) és a túlfeszültség (η) között.

$$\ln j = \ln j_0 - \alpha\eta F/RT$$

ahol α az átlépési faktor, η a túlfeszültség, j

A voltammogramok készítésekor regisztrált i-E adatok megfelelő szakaszaiból (a maradékáramot már meghaladó $-i_p$ közti szakaszokból; az 1. ábrán kb. 0.2-0.45 V közötti rész) készítsünk Tafel függvényt.



1. ábra. i_{pa} meghatározása a maradékáram figyelembevételével (0.8 μ A)

2.3. Cottrell függvény felvétele

Mint az az elektrokémiából jól ismert reverzibilis elektród folyamatok esetében lineáris sík diffúzió körülményei között alkalmasan megválasztott potenciál ugrás után az áramintenzitást az

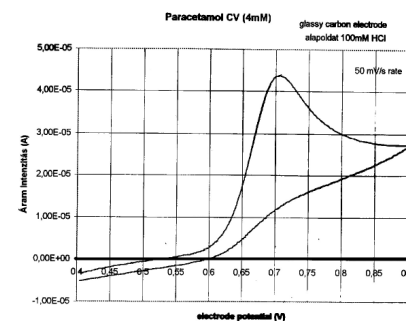
$$i_t = k AD^{1/2} n c F v^{1/2} \pi^{-1/2}$$

függvény írja le, ahol k konstans.

Készítsünk $i_t - t$ adat halmazz hexacianoferrát(II) oldatban Pt munkaelektroddal egy lépésben -0.1 V ról 0.6 V-ra „ugratva” az elektródpotenciált. Ábrázoljuk az $i_t * t^{1/2} - t$ függvényt. A t tengellyel párhuzamosat kapunk, ha az áramintenzitás diffúzió kontrollált. Hosszabb idő alatt a függvény rendszerint a nagyobb y értékek irányába elhajlik a konvekció megindulása miatt.

2.4. N -acetyl p-aminofenol (paracetamol) ciklikus voltammetriás viselkedésének tanulmányozása

A számos gyógyszer hatóanyagaként ismert paracetamol elektrokémiailag oxidálható. 0.1 M HCl alapoldatban tanulmányozzuk a paracetamol ciklikus voltammetriás viselkedését. Ez esetben a mérést mind *glassy carbon*, mind *platina* korong munkaelektrodon elvégezzük.



a.) 10 ml alapoldatot juttatunk a mérőcellába, behelyezzük az elektródokat és ciklikus voltammogramot készítünk. (Ezelőtt célszerű - 0.2-1.0 V tartományban végezve mérést paracetamol oldatban megkeresni a szükséges potenciál tartományt)

b.) Ezután a mérést 0.1 mM koncentrációjú paracetamol oldattal

megismételjük. Megvizsgáljuk a folyamat reverzibilitását, reprodukálhatóságát. Újabb adag paracetamol törzsoldatot juttatva a mérőcellába a csúcáram intenzitás- paracetamol koncentráció függvényt veszünk fel 0.1-5 mM koncentráció tartományban.

Az egyes voltammogramok készítése között az oldatot meg kell keverni. Az elektródok megújítása nedves ruha darabra tett alumínium-oxid polírozó poron való óvatos polírozással történik. A mérést úgy végezzük, hogy azonos alapoldatba 10 mM koncentrációjú paracetamol oldat dózisait adva fokozatosan növeljük a koncentrációt. A mérések között keverést alkalmazunk. (Talán nem felesleges megjegyezni, hogy a voltammetriás mérés nem minta destruktív, azaz a voltammetriás mérés során átalakult anyagmennyiség elhanyagolhatóan kicsiny.)

3. Beadandók

- Az egyes gyakorlatrészek alatt felvett ciklikus voltammogramok egy grafikonon együttlé ábrázolva.
- 2.1, 2.4, 2.5 esetében a különböző sebességeknél ill. koncentrációknál mért értékek (i_{pa} , i_{pc} , E_{pa} , E_{pc}) táblázatosan valamint grafikusán ábrázolva
- 2.3 esetében a mért értékekből nyert $i_t * t^{1/2} - t$ függvény
- 2.2 esetében a Tafel függvény egy tetszőlegesen kiválasztott $K_4Fe(CN)_6 / K_3Fe(CN)_6$

adatainak felhasználásával.

- Paracetamol elektrokémiai viselkedésének összehasonlítása glassy carbon és platina munkaelektrod alkalmazása esetén

- Paracetamol kalibrációs görbéinek ábrázolása és elektrokémiai összehasonlítása glassy carbon és platina munkaelektrod alkalmazása esetén