

## **ĆWICZENIE 8: ANALITYCZNE WYKORZYSTYWANIE ZMIENNOPRĄDOWYCH I PULSOWYCH TECHNIK WOLTAMPEROMETRYCZNYCH.**

### **Cel ćwiczenia:**

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z teorią i możliwościami analitycznego wykorzystywania technik woltamperometrycznych stało- i zmiennoprądowych. Zapoznanie się z przebiegiem cyklicznych krzywych woltamperometrycznych rejestrowanych w roztworach zawierających kilka depolaryzatorów.

### **Aparatura:**

Zestaw do rejestracji i opracowania krzywych elektroanalitycznych.

### **Elektrody:**

Elektroda złota jako elektroda robocza WE,  
Elektroda kalomelowa jako elektroda odniesienia REF.,  
Elektroda platynowa jako elektroda pomocnicza CE.

### **Elektrolit podstawowy:**

roztwór 0.1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  i 0,01M  $\text{HNO}_3$

### **Wykonanie ćwiczenia:**

1. Przygotowanie elektrody roboczej. Elektrode złotą oszlifować przez 1 minutę na papierze o odpowiedniej ziarnistości. Następnie dokładnie opłukać.
2. Uruchomić program EC-Lab.
3. Do naczynka elektrolitycznego wlać 20 ml elektrolitu podstawowego. Umieścić w naczynku elektrody i podłączyć je do potencjostatu: roboczą WE (czerwony kabelek), pomocniczą CE (niebieski kabelek) i odniesienia REF (biały kabelek). Odtleniać argonem 15 min. Zarejestrować krzywe zgodnie z instrukcją zamieszczoną poniżej.
4. Dodać 2ml 0.01M roztworu  $\text{As}^{3+}$ . Odtleniać argonem 10 min. Zarejestrować krzywe zgodnie z instrukcją zamieszczoną poniżej.
6. Do naczynka elektrolitycznego dodać 1ml 0.01M roztworu  $\text{Cu}^{2+}$ . Odtleniać argonem 10 min. Zarejestrować krzywe woltamperometryczne (CV, ACV, DPV, SWV, NPV) dla mieszaniny  $\text{As}^{3+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ , tak jak dla pojedynczego kationu.
8. Ponownie zarejestrować krzywą DPV przy  $\text{PH} = 10$  mV i 40 mV.

### **Porównanie technik woltamperometrycznych:**

- Cyclic voltammetry CV- woltamperometria cykliczna
- Alternating current voltammetry ACV- woltamperometria sinusoidalna (prądu zmiennego)
- Differential pulse voltammetry DPV- woltamperometria pulsowa różnicowa
- Square wave voltammetry SWV- woltamperometria fali prostokątnej
- Normal pulse voltammetry NPV- woltamperometria normalna pulsowa

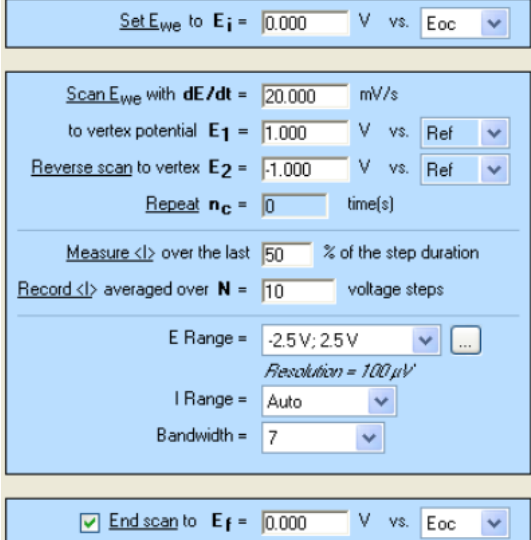
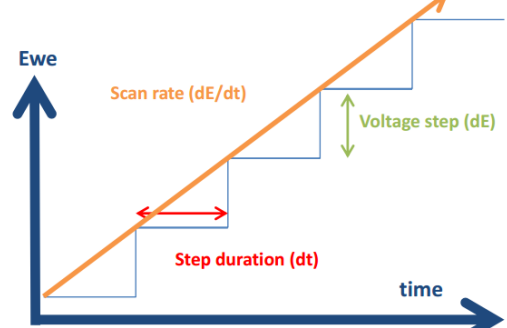
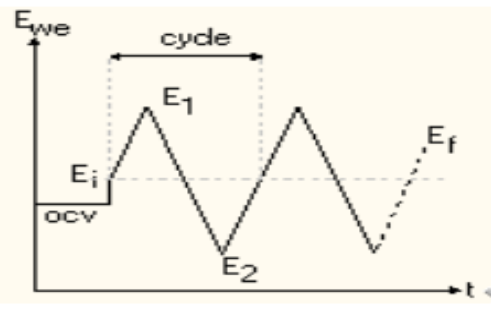
Rejestracja krzywych:

1. Z menu wybrać Experiment: otworzyć New. Otworzy się okno z wyborem techniki elektroanalizy (INSERT TECHNIQUES).
2. Wybrać technikę woltamperometryczną (VOLTAMPEROMETRIC TECHNIQUES). Zatwierdzić OK.
3. Dla poszczególnych technik ustawić w oknie pomiarowym (rys.1) następujące parametry:

Wszystkie potencjały wyrażone są względem elektrody odniesienia REF

### WOLTAMPEROMETRIA CYKLICZNA - CYCLIC VOLTAMMETRY

12. Ustawić w oknie pomiarowym (rys.1) następujące parametry

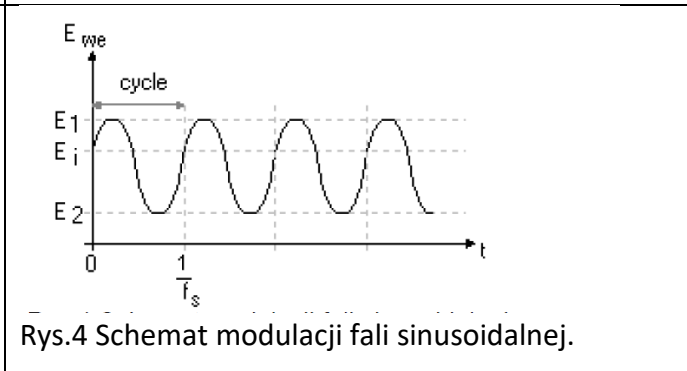
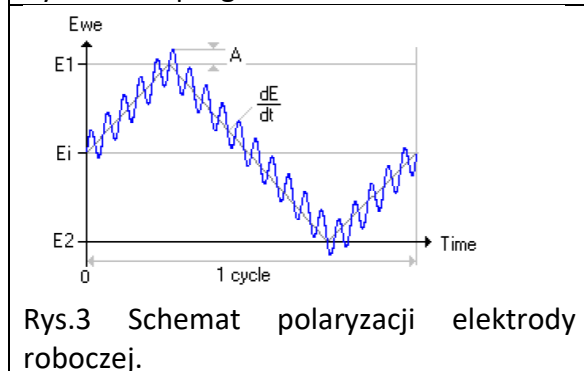
<p>Rys.1 Okno programu w technice CV.</p>  <p>Set <math>E_{we}</math> to <math>E_i = 0.000</math> V vs. <math>E_{oc}</math></p> <p>Scan <math>E_{we}</math> with <math>dE/dt = 20.000</math> mV/s to vertex potential <math>E_1 = 1.000</math> V vs. Ref</p> <p>Reverse scan to vertex <math>E_2 = -1.000</math> V vs. Ref</p> <p>Repeat <math>n_c = 0</math> time(s)</p> <p>Measure &lt;I&gt; over the last 50 % of the step duration</p> <p>Record &lt;I&gt; averaged over <math>N = 10</math> voltage steps</p> <p>E Range = -2.5 V; 2.5 V Resolution = 100 <math>\mu</math>V</p> <p>I Range = Auto</p> <p>Bandwidth = 7</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> End scan to <math>E_f = 0.000</math> V vs. <math>E_{oc}</math></p>	<p><math>E_i</math> – potencjał początkowy (spoczynkowy): 0,900 V <math>dE/dt</math> – szybkość polaryzacji [mV/s]: 100mV/s <math>E_1</math> – potencjał startu: -0,400 V <math>E_2</math> – potencjał zawracania: 0.90V <math>E_f</math> – potencjał końcowy: -0,400 V <math>n_c</math> – ilość powtórzeń cyklu: 0 Nie zaznaczać cyklu powrotnego (End scan to <math>E_f</math>)</p>
	

## WOLTAMPEROMETRIA SINUSOLDALNA (PRĄDU ZMIENNEGO) – ALTERNATING CURRENT VOLTAMMETRY

13. Ustawić w oknie (rys.2) następujące parametry:

<p>Set <math>E_{we}</math> to <math>E_i</math> = 0,000 V vs. Ref</p>	<p><math>E_i</math> – potencjał początkowy (spoczynkowy): 0,900 V</p>
<p>Scan <math>E_{we}</math> with <math>dE/dt</math> = 10,000 mV/s to vertex potential <math>E_1</math> = 1,000 V vs. Ref</p>	<p><math>dE/dt</math> – szybkość polaryzacji [mV/s]: 100mV/s</p>
<p>Add a sinusoidal signal to the potential scan with frequency <math>f_s</math> = 10,000 Hz and amplitude <math>A</math> = 10,000 mV</p>	<p><math>E_1</math> – potencjał startu: -0,400 V</p>
<p><input checked="" type="checkbox"/> Reverse scan to vertex <math>E_2</math> = 0,000 V vs. Ref</p>	<p><math>E_2</math> – potencjał zawracania: 0.900V</p>
<p>Repeat <math>n_c</math> = 0 time(s)</p>	<p><math>n_c</math> – ilość powtórzeń cyklu: 0</p>
<p>Record every <math>dt</math> = 0,001 0 s and <math>dl</math> = 0,000 mA</p>	<p><math>f_s</math> – częstotliwość: 10Hz</p>
<p>E Range = -2.5V; 2.5V Resolution = 100 <math>\mu</math>V</p>	<p>A – amplituda: 20mV</p>
<p>I Range = Auto</p>	
<p>Bandwidth = 7</p>	
<p>Reverse scan towards <math>E_i</math></p>	

Rys.2 Okno programu w technice ACV.

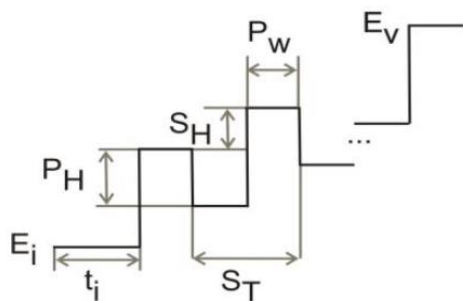


## WOLTAMPEROMETRIA PULSOWA RÓŻNICOWA - DIFFERENTIAL PULSE VOLTAMMETRY

14. Ustawić w oknie (Rys.5) następujące parametry:

<p>Set <math>E_{we}</math> to <math>E_i</math> = <input type="text" value="0.200"/> V vs. <input type="text" value="Eoc"/></p> <p>for <math>t_i</math> = <input type="text" value="0"/> h <input type="text" value="0"/> mn <input type="text" value="10.000 0"/> s</p>	<p><math>E_i</math> – potencjał początkowy (spoczynkowy): -0,400 V</p>
<p>Scan <math>E_{we}</math> from <math>E_i</math> to <math>E_v</math> = <input type="text" value="0.500"/> V vs. <input type="text" value="Eoc"/></p> <p>with pulses height <math>P_H</math> = <input type="text" value="2.5"/> mV</p> <p>pulses width <math>P_W</math> = <input type="text" value="100.0"/> ms</p> <p>step height <math>S_H</math> = <input type="text" value="5.0"/> mV</p> <p>step time <math>S_T</math> = <input type="text" value="500.0"/> ms</p> <p>average I over the last <input type="text" value="20"/> % of each step (100 points)</p> <p>scan rate = 10.000 mV/s number of points ~ 282</p> <p>E Range = <input type="text" value="-2V; 2V"/> ...</p> <p>Resolution = 100 <math>\mu</math>V</p> <p>I Range = <input type="text" value="10 mA"/></p> <p>Bandwidth = <input type="text" value="7"/></p>	<p><math>t_i</math> - czas utrzymywania przy potencjale <math>E_i</math>: 0.075s</p> <p><math>E_v</math> – potencjał zawracania: 0.900V</p> <p>Parametry pulsu:</p> <p><math>P_H</math> - 10mV</p> <p><math>P_W</math> – 50ms</p> <p><math>S_H</math> – 10 mV</p> <p><math>S_T</math> – 100ms</p> <p>Nie zaznaczać cyklu powrotnego (reverse scan)</p>
<p><input type="checkbox"/> Reverse scan to <math>E_f</math> = <input type="text" value="0.000"/> V vs. <input type="text" value="Ref"/></p>	

Rys.5 Okno programu w technice DPV.



Rys.6 Schemat polaryzacji elektrody roboczej.

## WOLTAMPEROMETRIA FALI PROSTOKĄTNEJ – SQUARE WAVE VOLTAMMETRY

15. Ustawić w oknie (rys.7) następujące parametry:

	<p><math>E_i</math> – potencjał początkowy (spoczynkowy): -0.400V</p> <p><math>t_i</math> – czas utrzymywania przy potencjale <math>E_i</math>: 0.075s</p> <p><math>E_v</math> – potencjał zawracania: 0.900V</p> <p>Parametry pulsu:</p> <p><math>P_H</math> - 10mV</p> <p><math>P_W</math> – 50ms</p> <p><math>S_H</math> –10 mV</p> <p>Nie zaznaczać cyklu powrotnego (reverse scan)</p>
<p>Rys.7 Okno programu w technice SWV.</p>	
<p>Rys. 8 Schemat polaryzacji elektrody roboczej.</p>	

## WOLTAMPEROMETRIA NORMALNA PULSOWA - NORMAL PULSE VOLTAMMETRY

16. Ustawić w oknie (rys.9) następujące parametry

<p>Set <math>E_{we}</math> to <math>E_i</math> = -0.500 V vs. Ref for <math>t_i</math> = 0 h 1 mn 0.000 0 s</p>	<p><math>E_i</math> – potencjał początkowy (spoczynkowy): -0,400V <math>t_i</math> - czas utrzymywania przy potencjale <math>E_i</math>: 0.075s</p>
<p>Scan <math>E_{we}</math> from <math>E_i</math> to <math>E_v</math> = 0.500 V vs. Ref with pulses height <math>P_H</math> = 10.0 mV pulses width <math>P_W</math> = 25.0 ms step time <math>S_T</math> = 100.0 ms average I over the last 100 % of each step (125 points) scan rate = 100.000 mV/s number of points ~ 200 E Range = -2V; 2V Resolution = 100 <math>\mu</math>V I Range = 10 mA Bandwidth = 7</p>	<p><math>E_v</math> – potencjał zawracania: 0.900V Parametry pulsu: <math>P_H</math> - 10mV <math>P_W</math> – 25ms <math>S_T</math> –100 mV</p>
<p>Rys.9 Okno programu w technice NPV.</p>	
	<p>Rys. 10 Schemat polaryzacji elektrody roboczej.</p>

17. Zatwierdzić ustawione parametry symbolem klucza w panelu Parameters setting.

18. Zarejestrować krzywe woltamperometryczne poprzez uruchomienie zielonej strzałki w panelu Parameters setting. Otworzy się okno, w którym należy podać ścieżkę, gdzie mają być zapisane krzywe. Należy zapisywać krzywe w folderze: Data/cw st 20xx/ nazwa pliku powinna zawierać skrót nazwy techniki i skład roztworu. W prawym panelu okna programu zaczną rejestrować się krzywe.

### **Opracowanie wyników:**

Dokonać analizy pików redukcji na zarejestrowanych krzywych i wyniki przedstawić w tabeli:

	As <sup>3+</sup>	As <sup>3+</sup> + Cu <sup>2+</sup>	
	C=.....	As <sup>3+</sup> C=.....	Cu <sup>2+</sup> C=.....
CV- woltamperometria cykliczna	E <sub>p</sub> =	E <sub>p</sub> =	E <sub>p</sub> =
	i <sub>p</sub> =	i <sub>p</sub> =	i <sub>p</sub> =
ACV- woltamperometria sinusoidalna (prądu zmiennego)	E <sub>p</sub> =	E <sub>p</sub> =	E <sub>p</sub> =
	i <sub>p</sub> =	i <sub>p</sub> =	i <sub>p</sub> =
SWV- woltamperometria fali prostokątnej	E <sub>p</sub> =	E <sub>p</sub> =	E <sub>p</sub> =
	i <sub>p</sub> =	i <sub>p</sub> =	i <sub>p</sub> =
DPV- woltamperometria pulsowa różnicowa	A=	A=	A=
	E <sub>p</sub> =	E <sub>p</sub> =	E <sub>p</sub> =
	i <sub>p</sub> =	i <sub>p</sub> =	i <sub>p</sub> =
		A=	A=
		E <sub>p</sub> =	E <sub>p</sub> =
		i <sub>p</sub> =	i <sub>p</sub> =
NPV- woltamperometria normalna pulsowa	E <sub>1/2</sub> =	E <sub>1/2</sub> =	E <sub>1/2</sub> =
	i <sub>g</sub> =	i <sub>g</sub> =	i <sub>g</sub> =

### **Raport powinien zawierać:**

1. Opis poznanych metod i porównanie ich możliwości.
2. Wskazanie możliwości zastosowania metod woltamperometrycznych w analizie jakościowej - identyfikacja pików.
3. Krótki opis przebiegu analizy.
4. Wyniki zamieszczone w tabeli.
5. Wnioski wynikające z porównania zarejestrowanych krzywych woltamperometrycznych.

### **Wymagania:**

1. Woltamperometria: zmiennoprądowa sinusoidalna, zmiennoprądowa prostokątna, pulsowa normalna, pulsowa różniczkowa, pulsowa różnicowa.
6. W jaki sposób zmienia się przykładane napięcie w czasie w technikach zmiennoprądowych.
7. Od czego zależy rejestrowany prąd?
8. Sposoby eliminacji prądu pojemnościowego.
9. Kształt krzywych.
10. Czułość metod zmiennoprądowych.
11. Rozdzielczość metod zmiennoprądowych.
12. Kształt krzywych a odwracalność i nieodwracalność procesów elektrodowych.

### **LITERATURA:**

1. Cygański A., *Metody elektroanalizy*
2. J. Wang, "Analytical Electrochemistry" New York 1994
3. A.J. Bard and L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods Fundamentals and applications" Wiley, New York 1980
4. F. Scholz, "Electroanalytical Methods", Springer, Berlin Heidelberg 2010