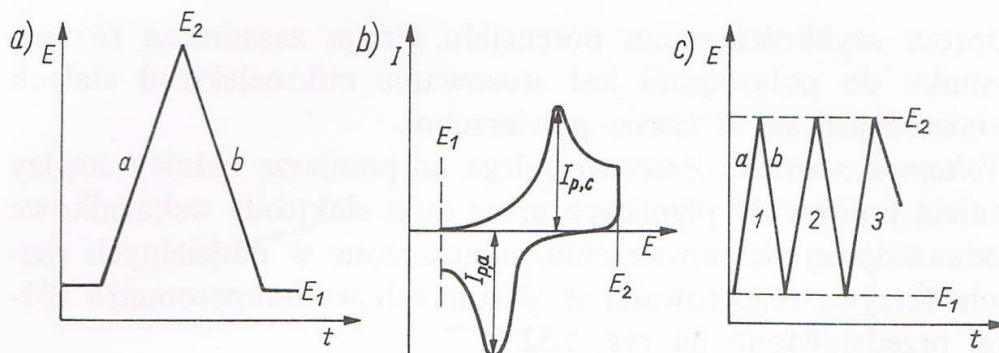


# Chronowoltamperometria ze wstępnym zatężaniem (inwersyjna)

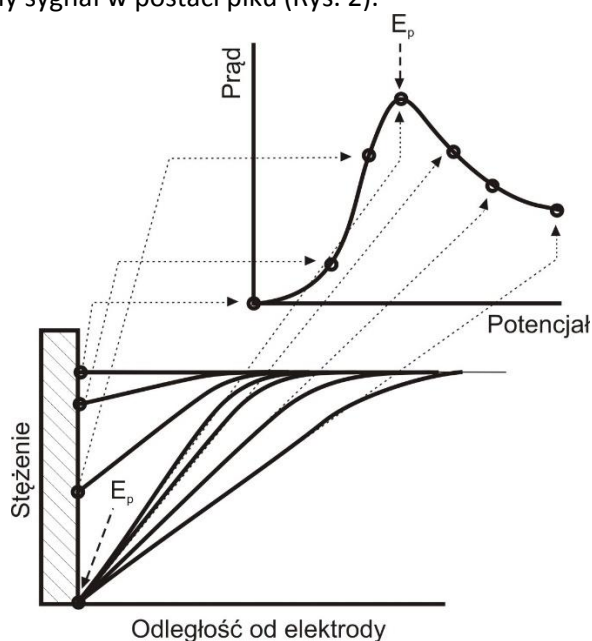
## I. Wstęp dotyczący techniki chronowoltamperometrycznej (CV)

W chronowoltamperometrii cyklicznej elektrodę o stałej powierzchni polaryzuje się zmieniającym się liniowo napięciem (Rys.1a,c) i otrzymuje się zależność zmiany prądu od potencjału (Rys.1b). W wyniku polaryzacji w kierunku potencjałów bardziej ujemnych następuje wzrost prądu związany z procesami redukcji, w przeciwnym kierunku – z procesami utlenienia.



Rys 1. a) zmiana potencjału w czasie woltamperometrii z falą trójkątną, b) krzywa rejestrowana w warunkach woltamperometrii z falą trójkątną, c) zmiana potencjału elektrody w czasie w woltamperometrii cyklicznej

Po osiągnięciu potencjału rozkładowego, przy którym przebiega dany proces, prąd zaczyna narastać wraz ze wzrostem szybkości reakcji elektrodowej. Spada stężenie depolaryzatora przy powierzchni elektrody, co powoduje jego dyfuzję z głębi roztworu. Gdy szybkość reakcji elektrodowej przekracza szybkość transportu reagenta, jego stężenie przy powierzchni elektrody spada do zera. Szybkość dyfuzji osiąga wtedy największą wartość, co na krzywej prąd – potencjał objawia się maksymalną wartością prądu. Dalsza polaryzacja powoduje wzrost grubości warstwy dyfuzyjnej. W wyniku tego spada szybkość dyfuzji reagenta i spada wartość prądu. W efekcie otrzymujemy sygnał w postaci pik (Rys. 2).



Rys 2. Profil zmian stężenia przy powierzchni elektrody w eksperymencie chronowoltamperometrycznym dla różnych liniowo zmieniających się potencjałów w niemieszonym roztworze (na dole). Woltamperogram będący rezultatem zmian stężenia w warstwie przyelektrodowej (na górze)

Wielkość prądu pikowego dla procesu utlenienia w woltamperometrii przedstawia równanie Randlesa – Sevcika [100].

$$I_p = 2,7 \cdot 10^5 n^{3/2} A v^{1/2} D_{red}^{1/2} C_{red}$$

Prąd zależy od powierzchni elektrody  $A$ , liczby elektronów biorących udział w procesie redoks  $n$ , szybkości zmian potencjału  $v$ , współczynnika dyfuzji oznaczanej substancji  $D_{red}$  i jej stężenia w głębi roztworu.

W przypadku procesów nieodwracalnych prąd pikowy anodowy może być wyrażony równaniem:

$$I_p = 3 \cdot 10^5 n(\alpha \cdot n)^{1/2} A v^{1/2} D_{red}^{1/2} C_{red}$$

gdzie  $\alpha$  jest współczynnikiem przeniesienia ładunku.

Dla procesów odwracalnych na podstawie potencjałów pików utlenienia i redukcji można wyznaczyć potencjał formalny układu redoks:

$$E^0 = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2}$$

Odległość pomiędzy pikami wskazuje na odwracalność procesów utlenienia i redukcji. Jeżeli dany proces jest odwracalny to powinno być spełnione równanie:

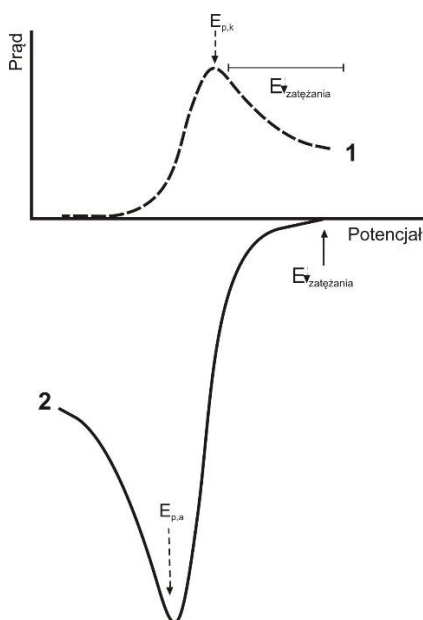
$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0,059}{n} V$$

## II. Chronowoltamperometria inwersyjna

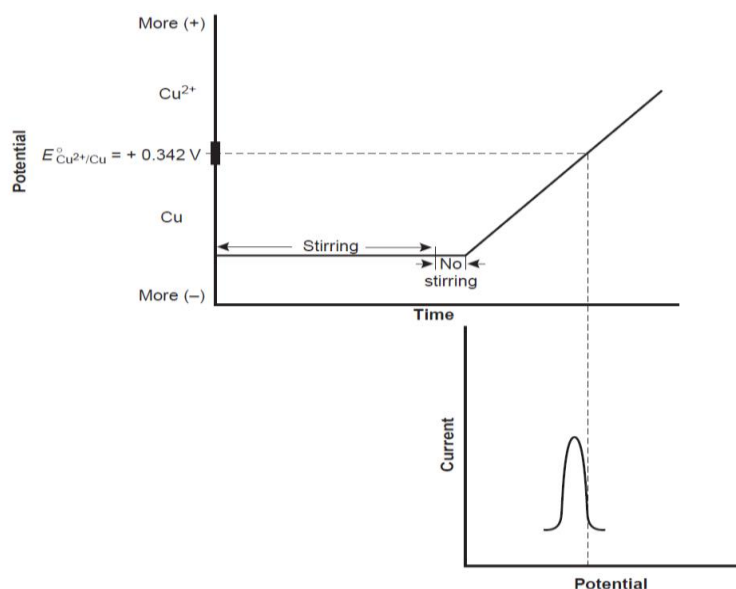
Proces pomiarowy składa się z 2 etapów:

**I etap:** elektrolityczne wydzielenie (zagęszczanie) oznaczanej substancji na stacjonarnej elektrodzie przy stałym potencjale o wartości znajdującej się za pikem odpowiadającym procesowi wydzielenia (Rys.3-1,4).

**II etap:** Rozpuszczenie wydzielanej na elektrodzie substancji w wyniku zmiany potencjału. Ilość substancji wyznacza się na podstawie wielkości prądu rejestrowanego w funkcji zmiany potencjału w II etapie



Rys 3. - krzywa CV-dobór potencjału zateżania, 2 – krzywa CV anodowego utleniania analitu wydzielonego na elektrodzie

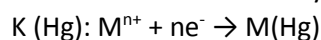


Rys 4.

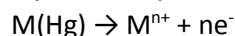
Potential-excitation signal and voltammogram for anodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode.

### Proces pomiarowy można prowadzić w dwojaki sposób:

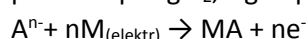
- 1) Katodowe wydzielanie substancji na elektrodzie i jej anodowe rozpuszczanie np. oznaczanie metali zatężanych w procesie katodowym na elektrodzie rtęciowej w postaci amalgamatu lub wydzielanych na elektrodach metalicznych czy grafitowych w postaci cienkiego filmu.



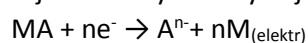
Po elektrolitycznym zatężaniu następuje właściwy proces analityczny anodowego rozpuszczania rejestrowany na krzywej  $i=f(E)$  w postaci pików (Rys. 3,4).



- 2) Anodowe wydzielanie substancji na elektrodzie w postaci trudno rozpuszczalnego osadu i jej katodowe rozpuszczanie. Np. oznaczanie anionów zatężanych w procesie anodowego wydzielania w postaci np.  $HgCl_2$ ,  $HgS$  itp. zgodnie z równaniem:



Po elektrolitycznym zatężaniu następuje właściwy proces analityczny katodowego rozpuszczania rejestrowany na krzywej  $i=f(E)$  w postaci pików:



Położenie rejestrowanego pików względem osi potencjałów charakteryzuje substancję jakościowo.

**Wysokość pików** jest proporcjonalna do **stężenia oznaczanej substancji** w roztworze i **czasu trwania elektrolizy**.

### Równanie opisujące czas trwania elektrolizy zatężającej:

$$t = \frac{2,303Vd}{AD} \log \frac{C_0}{C}$$

V – objętość roztworu

d – grubość warstwy dyfuzyjnej

A – powierzchnia elektrody

D – współczynnik dyfuzji

$C_0$  – stężenia początkowe

C – stężenie po czasie t liczonym od chwili rozpoczęcia elektrolizy zatężającej

Czas elektrolizy zatężającej wynosi od kilku do kilkudziesięciu minut w zależności od stężenia depolaryzatora

### Metody zwiększania czułości:

1. Zwiększanie czasu elektrolizy zatężającej
2. Mieszanie podczas elektrolizy zapewnia szybszy dopływ depolaryzatora do elektrody i zmniejsza grubość warstwy dyfuzyjnej (więcej substancji dociera do elektrody, a więc więcej osadza się w jednostce czasu).
3. Zwiększanie powierzchni elektrody. W przypadku elektrod rtęciowych szybciej rośnie objętość kropli niż jej powierzchnia, przy niezmiennych pozostałych warunkach zmniejsza się zamiast zwiększać stężenie analitu w amalgamacie.
4. Zastosowanie elektrod błonkowych.  
Rtęć osadzana elektrolitycznie w postaci cienkiej warstwy na powierzchni elektrody z innego metalu. W elektrodach błonkowych maksymalnie rozwinięta jest powierzchnia przy jednoczesnym zminimalizowaniu objętości – większe stężenie analitu po etapie zatężania niż na elektrodach klasycznych kroplowych o tej samej powierzchni, wyższe piki.

$$i_p = k \frac{s}{V}$$

s – powierzchnia elektrody

V – objętości elektrody

5. Wybór elektrolitu podstawowego  
Np. oznaczanie jonów  $\text{Cu}^{2+}$ 
  - a) w HCl rejestracja dwóch niższych pików
 
$$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$$

$$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu(Hg)}$$
  - b) W  $\text{HNO}_3$  rejestracja jednego wyższego pików
 
$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(Hg)}$$
6. Zwiększenie szybkości polaryzacji

**Substancje oznaczane metodą wstępnego zatężania:**

1. Metale np.: Cu(II), Pb(II), Cd(II), Bi(III), Sn(II), Zn(II), Tl(II), Sb(III), Ga(III), K(I)
2. Aniony  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$
3. Związki organiczne np. glioksym
4. Kompleksy

W literaturze anglojęzycznej chronowoltamperometrię inwersyjną dzieli się na: katodową, anodową i adsorpcyjną

Table II.11 Representative Examples of Analytes Determined by Stripping Voltammetry		
Anodic Stripping Voltammetry	Cathodic Stripping Voltammetry	Absorptive Stripping Voltammetry
bismuth	bromide	bilirubin
cadmium	chloride	codeine
copper	iodide	cocaine
gallium	mercaptans (RSH)	digitoxin
indium	sulfide	dopamine
lead	thiocyanate	heme
thallium		monensin
tin		testosterone
zinc		

Source: Compiled from Peterson, W. M.; Wong, R. V. *Am. Lab.* November 1981, 116–128; and Wang, J. *Am. Lab.* May 1985, 41–50.<sup>17,18</sup>

**Sposoby zatężania depolaryzatorów na elektrodach**

1. Tworzenie amalgamatów na elektrodach rtęciowych, a w przypadku metali o słabej rozpuszczalności w rtęci tworzenie warstw powierzchniowych.
2. Tworzenie osadów metali na powierzchni elektrod stałych.
3. Tworzenie osadów trudno rozpuszczalnych soli na powierzchni elektrod .
4. Adsorpcja na powierzchni elektrody.
5. Zatężanie na elektrodach modyfikowanych.

Zakres stężeń chronowoltamperometrii ze wstępnym zatężaniem:  $10^{-10}$  M