

Voltammetria labor segédlet

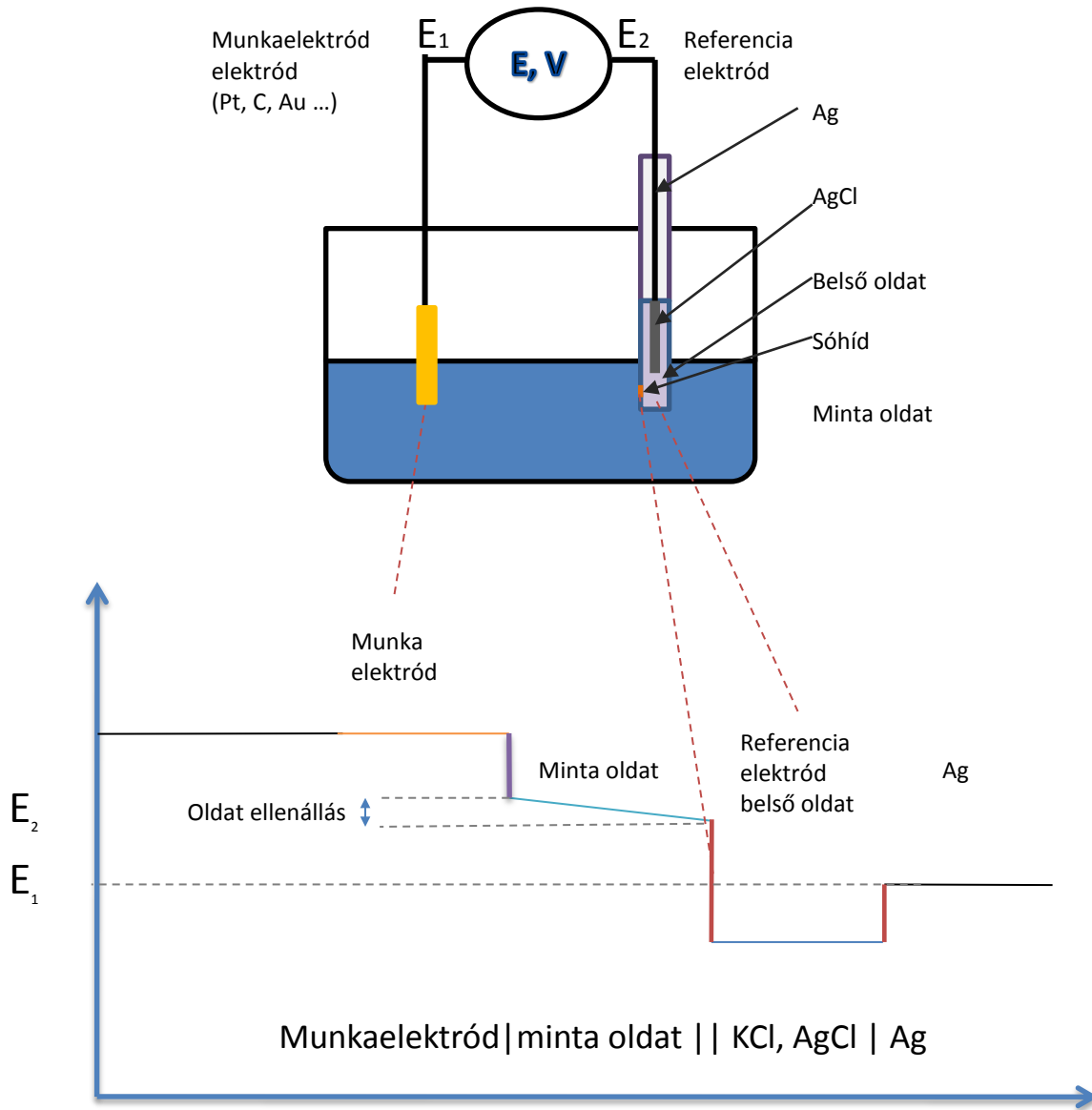
Az elektroanalitikai módszereken belül megkülönböztethetjük a dinamikus és statikus módszereket. A voltammetria a dinamikus módszerek közé tartozik, mert a mérés során áram folyik keresztül a cellán. Az áram a mérőkészülék által létrehozott feszültségkülönbség hatására alakul ki, az áram mértékéből pedig megfelelő körülmények között következtethetünk a minta koncentrációjára. A voltammetriás méréseknél a mérőkészüléket potenciosztátnak nevezzük és segítségével különböző feszültség-idő görbék esetén mérhetjük az elektrokémiai cellán átfolyó áram erősségét. A manapság már számítógép vezérelt mérőkészülékek továbbá lehetőséget adnak közvetlenül az átfolyó töltés mérésére, illetve adott áramerősség fenntartásához szükséges feszültségkülönbség meghatározására.

A cella összeállítása

A voltammetriás mérések során az elektrokémiai cella két vagy három elektródot tartalmaz. Ezek a következők:

1. munkaelektrod: általában egy kémiaileg ellenálló jó elektromos vezető (Pt, üvegezzén, Au ...), redoxielektrod
2. referencia elektrod: a minta összetételétől független potenciálú másodfajú elektrod ($\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}$ vagy $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$). *Analitikai kémia 95. Oldal*
3. segéd elektrod: szintén redoxielektrod, leggyakrabban platina, felülete a munkaelektrod felületének többszöröse. Szerepe a referencia elektródon átfolyó áram mértékének csökkentés, mérés közben a referencia elektróddal megegyező elektromos potenciálon van.

A cellára adott feszültség hatására áram indul meg a cellán keresztül. Feszültségkülönbség megoszlik a cella különböző részei között és csak ezen potenciál-lépcsők összegét tudjuk mérni (ábra 1).



ábra 1, Az elektromos potenciál változása az elektrolizáló cellában.

A mérőkészülék által ráadott feszültség hatására a munkaelektrod és az oldat érintkezési határfelületén egy potenciál lépcső alakul ki (az ábrán lila színű jelölve), vagyis az elektrod polarizálódik. Mivel a munkaelektrodon lejároló folyamatok szempontjából ez a lépcső a meghatározó, ezért a többi tag állandóságát vagy elhanyagolható mértékét biztosítani kell.

Az oldat ellenállását elektrolit (más néven vezetősó) hozzáadásával biztosítjuk. A vezetősók az oldatban jól disszociáló kémiai anyagok, amik az adott feszültségen nem adnak redox reakciót (általában egyszerű sók, pufferek, savak, lúgok). Ekkor az oldatban jelenlévő nagy mennyiségű ion miatt az oldat elektromos ellenállása kicsi, az oldatban kialakuló ohmikus potenciálesés elhanyagolható.

A referencia elektród szilárd|oldat határfelületén kialakuló potenciál-lépcső messze nem elhanyagolható, de értéke ismert és a mérés során állandó, a minta összetételétől nem függ (épp ezért használunk másodfajú elektródokat referenciaként).

Ezen feltételek esetén a készülékről leolvasott feszültség és az elektród felszínén kialakuló potenciál lépcső között egyértelmű kapcsolat van.

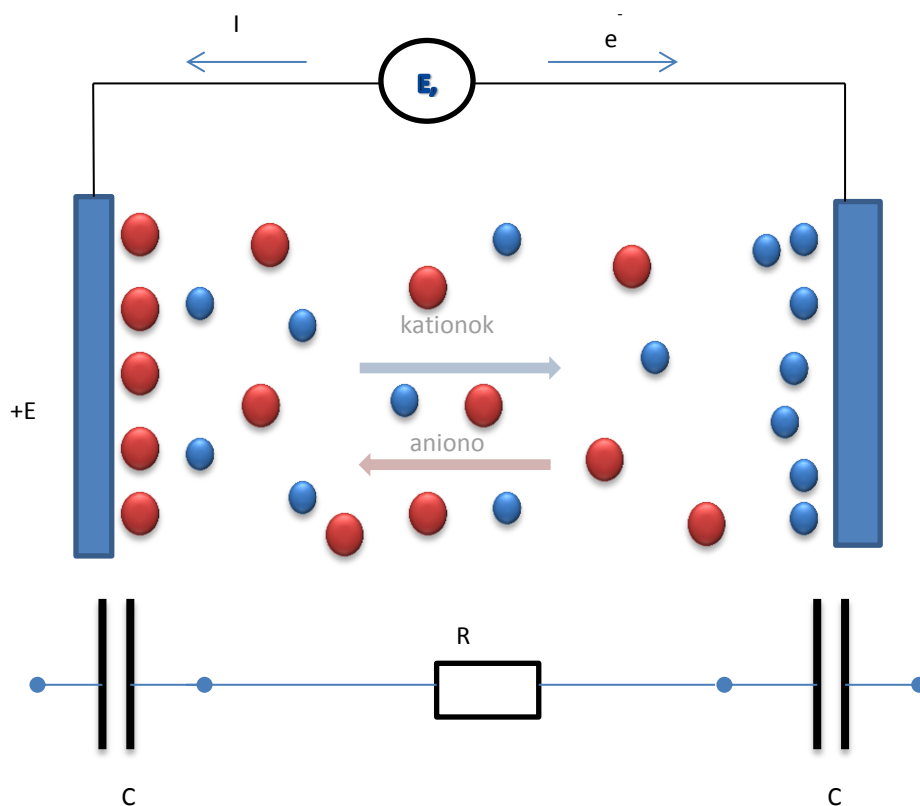
A elektródokra adott feszültség hatása

Az elektródokra kapcsolt feszültség hatására két fontos folyamat indul meg a cellában:

- az elektród töltésével ellentétes töltésű ionok felhalmozódnak a felület mentén (*kondenzátor áram*),
- a pozitívabb elektródon oxidáció, míg a negatívabb elektromos potenciálún redukció játszódhat le (*Faraday áram*).

Kondenzátor áram

A feszültség különbség hatására az oldatban lévő ionok a coulomb erő hatására az ellentétes töltésű elektród irányába mozdulnak el, ezt a jelenséget migrációnak nevezzük. Az egyszerre elmozduló töltések hatását mérhetjük kondenzátor áramként. Amennyiben az elektrolitot megfelelő mennyiségben adtuk az oldathoz -ez a mérendő anyag koncentrációjához képest legalább ötszörös felesleget jelent- a folyamatban a vezetősó ionjai játsszák a döntő szerepet és a mérendő komponens esetleges ionjai migrációval nem, csak diffúzióval vagy konvekcióval jutnak el az elektród felületéhez.



ábra 2, kondenzátor áram, és az elektród felülete mentén kialakuló ion réteg.

A kondenzátor áram jellemzői:

- Állandó feszültség mellett értéke nullához tart, gyorsan lecseng.

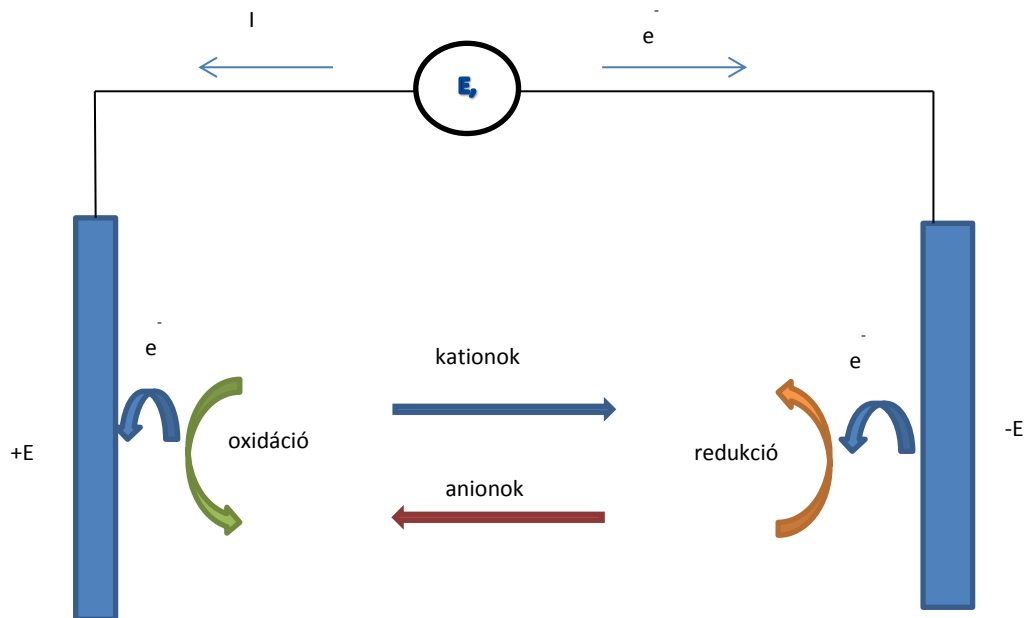
$$i = \frac{E}{R} e^{-\frac{t}{RC}}$$

ahol R a cella ellenállása, E a ráadott feszültség ugrás, C a cella kapacitása, t az idő.

- A kondenzátor áram kialakulásakor nem játszódik le kémiai átalakulás (redox reakció) a rendszerben.
- A potenciál időbeli változásakor mindig fellép, csak mértéke csökkenthető.

Faraday áram

Az elektrokémiai cellán egyenáram (ilyenkor nincs kondenzátor áram) csak akkor folyhat át, ha az egyik elektródon oxidáció, míg a másikon redukció játszódik le egyidejűleg. Ennek oka, hogy az oldatban történő ionos-, illetve az elektród anyagában folyó elektron-vezetés között a redox reakció biztosítja a töltésátmenetet a határfelületen.



ábra 3, elektród folyamatok

Az átfolyt áram és az átalakult anyagmennyiség közötti egyértelmű kapcsolatot a jól ismert Faraday törvény adja meg, amelyből a folyamat neve is származik.

$$Q = nF\Delta c, \text{ ahol}$$

F a Faraday állandó 96485,4 C

n a reakció során végbement oxidációs szám változás

Δc az átalakult anyag mennyiség.

Differenciális alakban:

$$I = \frac{dQ}{dt} = nF \frac{dc}{dt} = nFv, \text{ ahol}$$

v a reakciósebesség, [mol/s]

A gyakorlatban a mérőműszerek a töltést a pillanatnyi áram értékek numerikus integrálásával határozzák meg.

A Faraday áram időbeni alakulásában meghatározó szerepe van a reakciók során az oldatban lokálisan kialakuló koncentráció változásoknak. Az elektród felületénél átalakult komponens koncentrációja lecsökken, mennyiségét különböző transzportfolyamatok pótolhatják. Ezek:

1. Diffúzió, ez nem kiküszöbölhető, de mértéke a Fick törvényekkel számolható
2. Migráció, jól vezető oldatokban az értéke elhanyagolható
3. Konvekció, könnyen kiküszöbölhető amennyiben nem kevertetjük az oldatot (inert gáz bebuborékolatás is kever!), vagy szabályozott mértékű konvekciót hozunk létre.

Szabályozott konvekció létrehozására a leggyakoribb módszerek az áramló oldatos rendszerek (pl: HPLC vezetőképeségi detektor), illetve forgókorong elektród alkalmazása.

Kronoamperometria

Kronoamperometriás mérés alkalmazásakor az elektródra állandó feszültséget kapcsolva mérjük a kialakult áramot az idő függvényében. Amennyiben a migráció elhanyagolható és konvekció sincs jelen, a mérendő komponens a transzportja csak diffúzióval valósul meg. Az általános laboratóriumi mérések során használt elektródok (1-3 mm átmérőjű korong alakú felülettel rendelkeznek) esetében, a lezajló folyamatot sík diffúzióra érvényes egyenletekkel kellő pontossággal leírhatjuk. A Fick törvényekből levezethető Cottrell egyenlettel számolhatjuk az áram értéket adott időpontokban.

$$i(t) = \frac{nFAD^{1/2}c_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

ahol, c_0 a reakcióban résztvevő komponens tömbfázisbeli koncentrációja.

Mint az egyenletből is látható a Faraday áram lineáris sík diffúzió esetén a nullához tart.

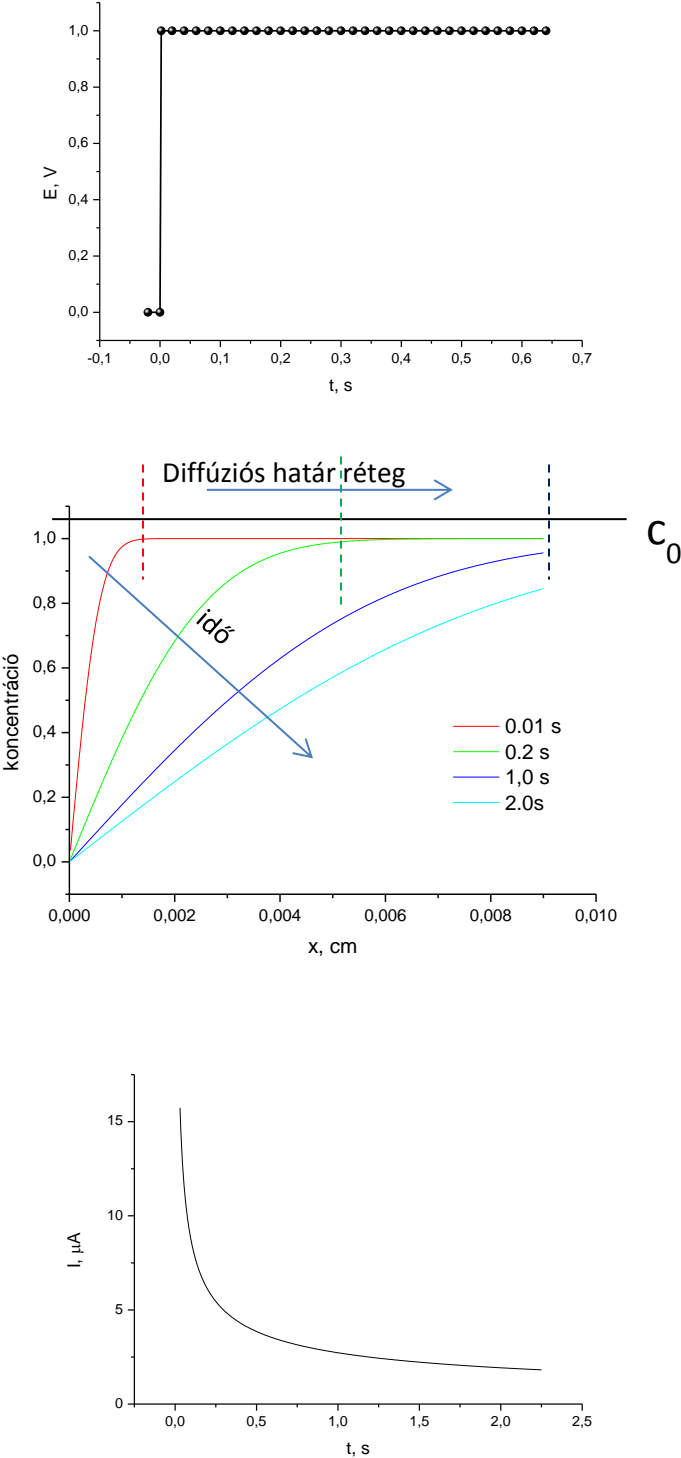
A feszültség ráadása után az elektród felületén az átalakuló komponens koncentrációja megközelítőleg nullára esik, majd ennek hatására megindul a diffúzió az elektród felé az oldat tömbfázisából. Azt az oldat réteget, ahol a koncentráció eltér a tömbfázistól diffúziós határrétegnek nevezzük. Ez a határréteg a mérés során folyamatosan növekszik, a koncentráció-gradiens értéke csökken. Az elektród felületéhez eljutott anyagmennyiséget Fick első törvényével számolva:

$$J = -DA \frac{\partial c}{\partial x}$$

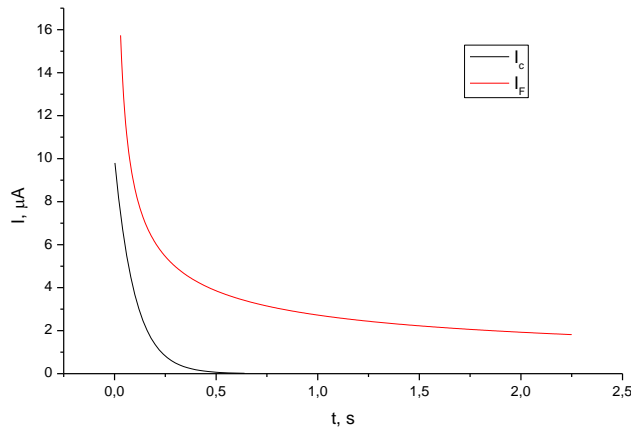
ahol D a diffúziós állandó, A itt az elektród felülete, dc/dx a koncentrációs görbe meredeksége.

Vagyis a diffúziós réteg növekedésével egyre kevesebb anyag jut el az elektród felületéhez és képes ott átalakulni. A gyakorlatban a diffúziós határréteg

természetesen nem nő a végtelenségig, vastagsága a pár száz mikrométeres tartományba esik.



ábra 4, Az elektródra kapcsolt potenciál, az a lejátszódó folyamat közben kialakuló koncentráció profil és a mért áram.



ábra 5, A kondenzátor áram (I_c) és a Faraday áram alakulása a kronoamprometriás mérés során.

Mivel a feszültség ráadása után a kondenzátor áram $k \cdot e^{1/t}$ szerint, míg a Faraday áram ennél lassabban, $k \cdot t^{1/2}$ mértékben csökken, megfelelő idejű várakozás után az elhanyagolható kapacitív áram mellett mérhetjük a Faraday áramot. A kapacitív áram mértéke nem függ a mért komponens koncentrációjától, ezért számunkra káros nagymértékű háttér jelet ad.

Szabályozott konvekciót alkalmazó mérési összeállításokban a diffúziós réteg csak a felület mentén kialakuló lamináris határrétegben tud kialakulni, az elektródtól távolabb a konvekció keverési hatása miatt a tömbfázis koncentrációja van jelen. Ilyen esetben a diffúziós határréteg növekedése megáll és az áram érték állandósul egy a koncentrációtól és a konvekció mértékétől függő értéken. Ekkor kis várakozás után lényegében kapacitív áram nélkül mérhetünk nagy anyag transzport mellett, ami igen kis kimutatási határok elérését teszi lehetővé (10^{-12} M).

A gyakorlat során használt forgókorong elektród esetén az áramot a Levich egyenlettel írhatjuk le.

$$I_L = 0.62nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{1/2}c_0$$

ahol ω a szögsebesség [rad/s] és ν a kinematikai viszkozitás [cm^2/s].

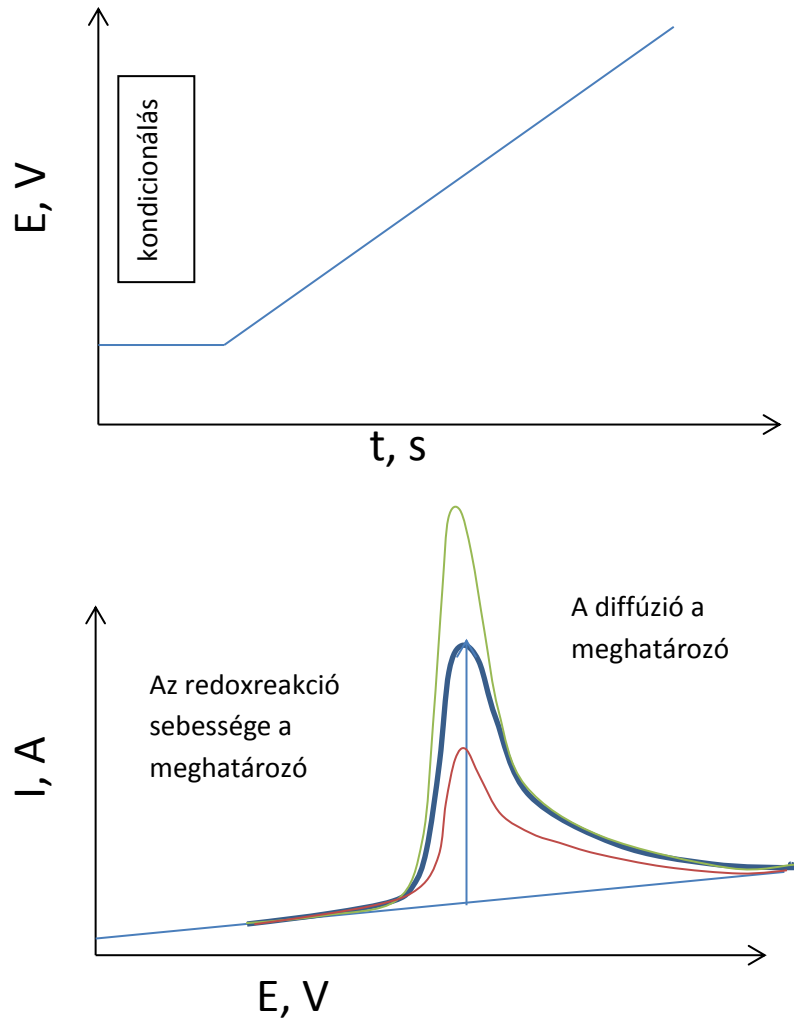
Lineáris pásztázó voltammetria

Pásztázó voltammetria esetén a feszültséget időben változtatva mérjük az áram erősséget. A feszültséget kezdeti értékét úgy állítjuk be, hogy ott még elektrokémiai reakció ne folyón le. Igen gyakran ezen a kezdeti potenciál értéket meghatározott ideig tartjuk (kondicionálási idő), még a kondenzátor áram lecseng és csak ezután kezdjük változtatni a potenciált. A feszültség ráadás hatására a munkaelektrod egyre nagyobb mértéken polarizálódik, még végül megkezdődik az elektród felületén a redukció vagy oxidáció. A felületen történő átalakulás sebessége az elektródra kapcsolt feszültségtől függ. Lényegében az elektromos árammal biztosítjuk a folyamathoz szükséges entalpia változás energiáját.

Az ismert Arrhenius egyenletben $k = Ae^{-\Delta G/RT}$ szereplő aktiválási szabad entalpiát (ΔG) az elektród reakcióba a következő egyenlettel számolhatjuk:

$$\Delta G = \Delta G_0 + \alpha F(E - E^0),$$

ahol α egy anyagi minőségtől függő állandó 0 és 1 közötti értékel. Mint látható az elektródra kapcsolt feszültséggel exponenciálisan növelhető a redoxreakció sebessége. Ezért a gyakorlatban igen gyakran az elektród reakciót jelentő többlépéses heterogén reakcióban a transzport folyamatok válnak a sebesség meghatározóvá.



ábra 6, A pásztázó voltammetriában használt feszültség görbe, és az ennek hatására mért áram jel.

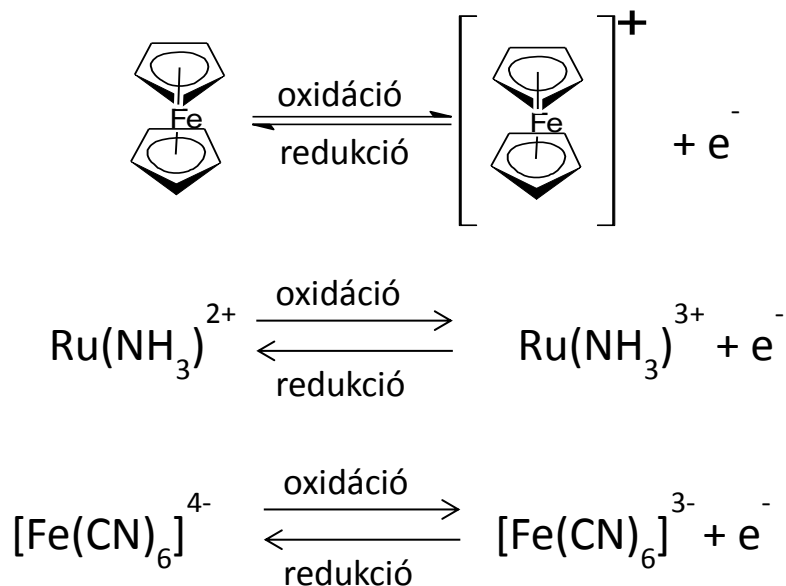
Az analitikai információt a csúcsmagasságból nyerhetjük. A csúcsmagasságot a Randles-Savcik egyenlettel számolhatjuk ki.

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C_0 \beta^{1/2}, \text{ ahol}$$

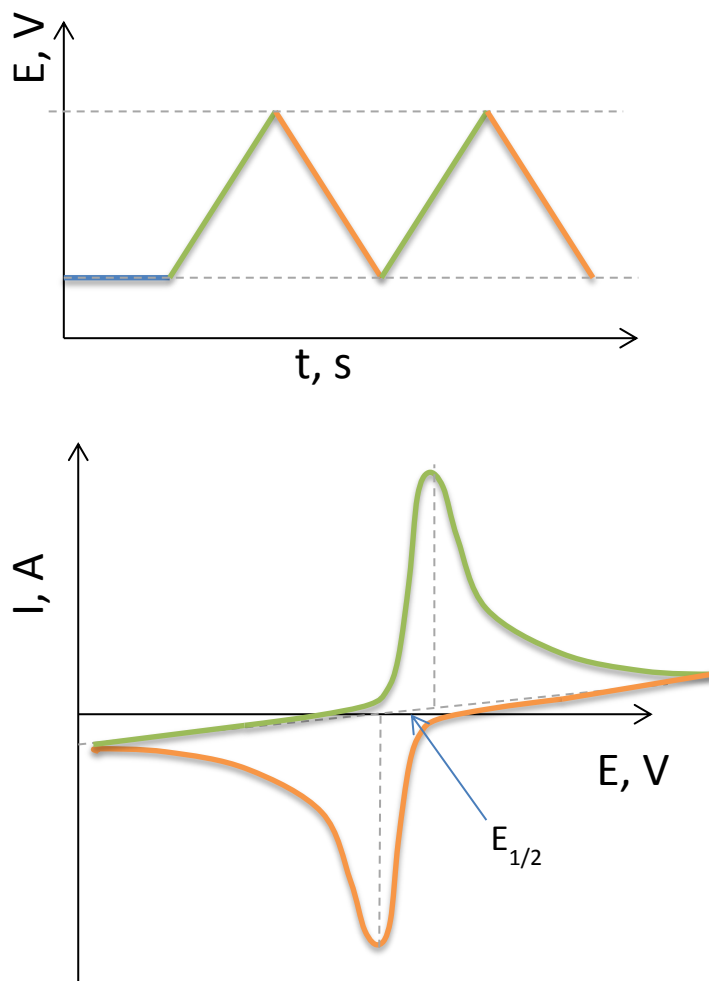
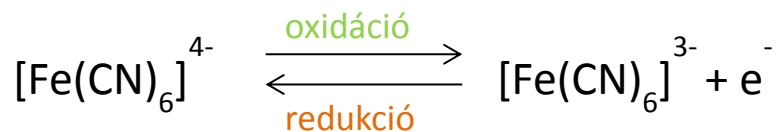
ahol I_p a csúcshoz tartozó magasság (az ábrán vékony kék függőleges szakasz), β a polarizációs sebesség [V/s]

Ciklikus Voltammetria

Ciklikus voltammetriát elsősorban reverzibilis redox rendszerek jellemzésére használjuk vagy felületi bevonatok elektrokémiai leválasztására. Reverzibilis redoxrendszerben a vizsgált komponens mind redukált mind oxidált formája jelen van és ezek többször képesek egymásba átalakulni.



ábra 7, három gyakran használt reverzibilis redoxrendszer

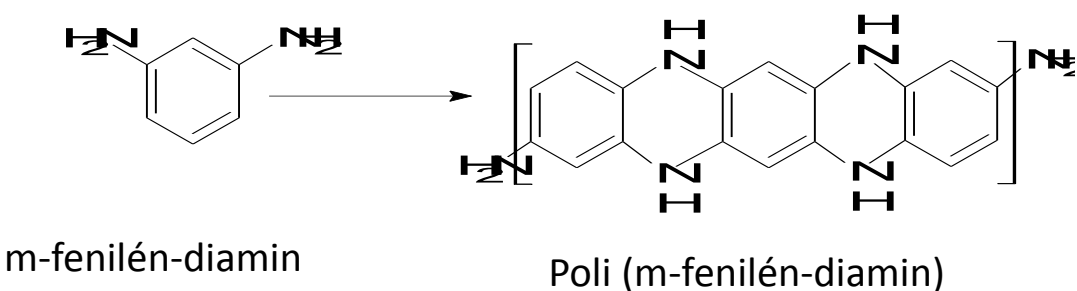


ábra 8, ciklikus voltammetriás mérés során lejátszódó reakció, a ráadott feszültség görbe és a mért áram

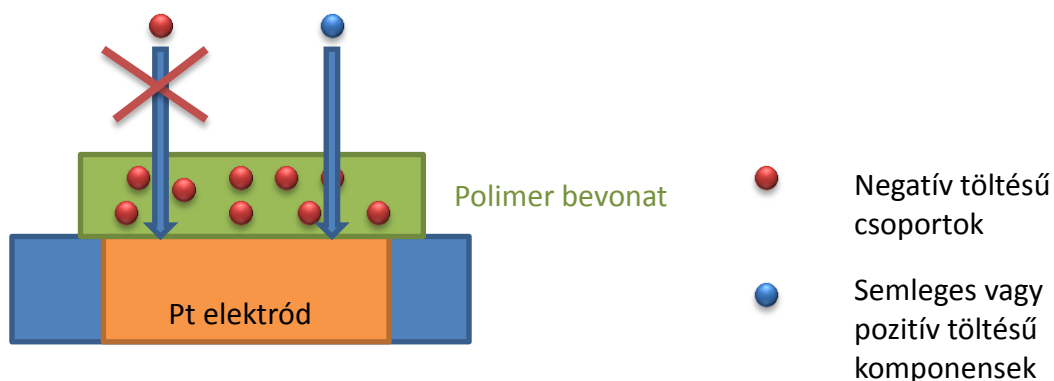
A csúcsáram értékét ebben az esetben is a Randles-Savcik egyenlettel számolhatjuk ki. A csúcsáramok szeparációja pedig a redoxreakció reverzibilitására jellemző, teljesen reverzibilis rendszernél 59 mV, egyébként ennél nagyobb.

Módosított elektród, polimer leválasztás

A voltammetriás mérések jelentős hibája, hogy nem szelektívek a különböző vegyületek leválási potenciálja között kicsi az eltérés, egymást mellett nem meghatározhatók. Ezen problémán segíthetünk, ha módosított elektródot használunk, amelyen valamilyen bevonat(ok) fokozzák a szelektivitást. A gyakorlat során ezt m-fenilén diamin elektrokémiai polimerizálásával előállított polimer bevonattal fogjuk modellezni. A film leválasztása ciklikus voltammetriával fogjuk végezni.



A levált polimer nem alkot tökéletesen kompakt réteget azon keresztül kis molekulák képesek eljutni az elektród felületéhez és ott oxidálódni vagy redukálódni. Azonban mivel a polimer negatív töltésű csoportokat tartalmaz a méréseknél használt pH a negatív töltésű kis molekulák nem képesek rajta átjutni a tasztító coulomb erők miatt (a különböző töltésű ionokkal szemben mutatott eltérő viselkedést nevezik permszelektivitásnak).

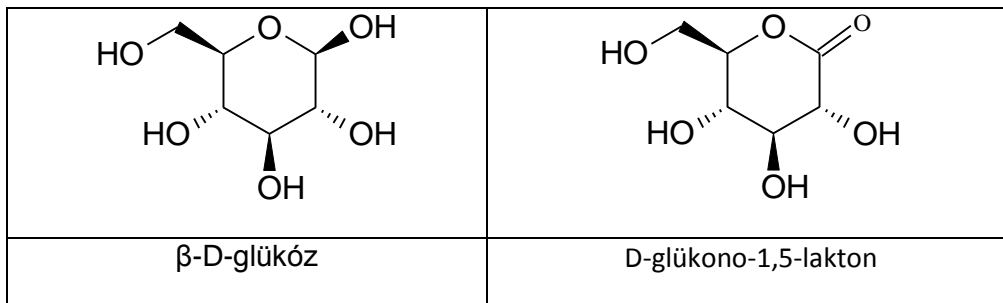
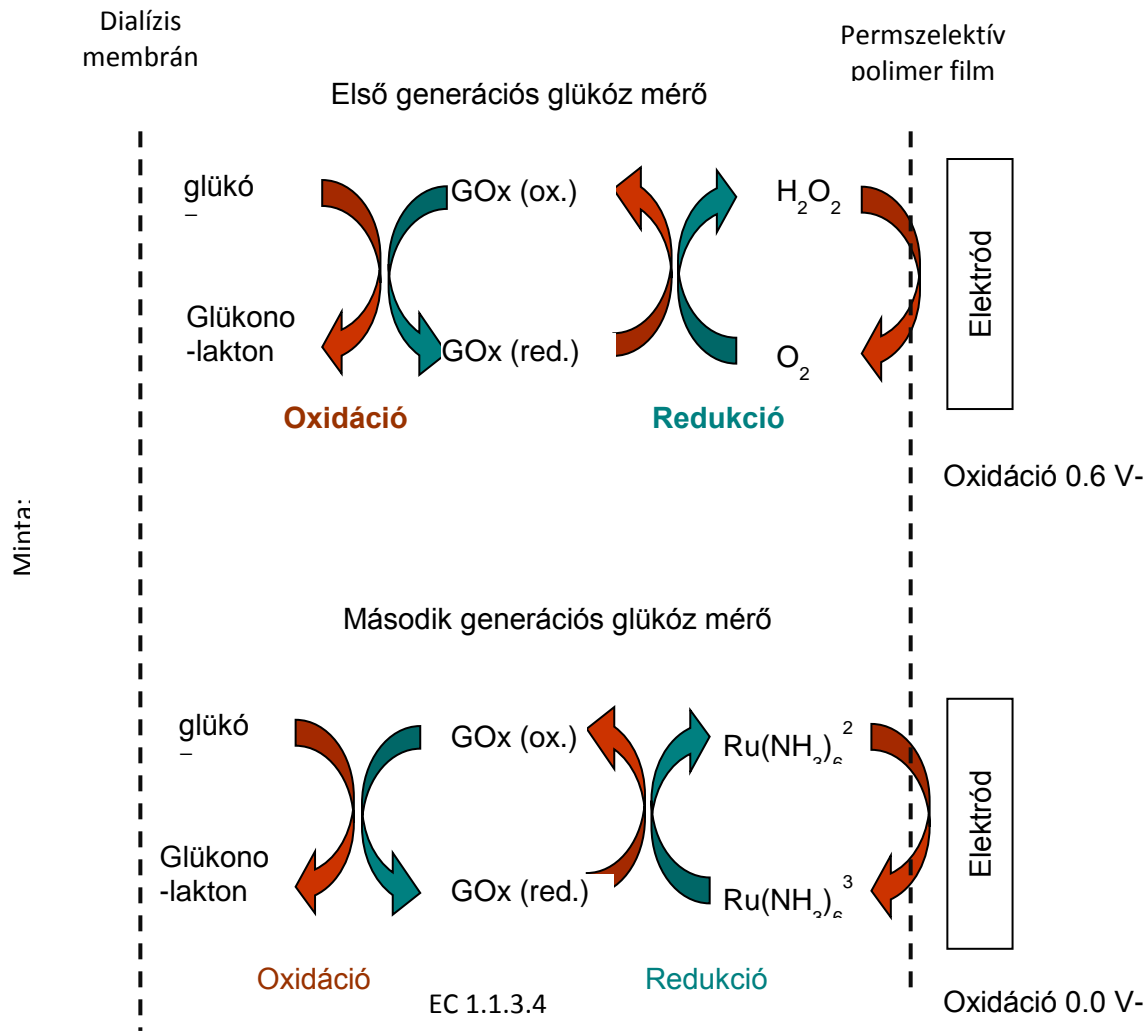


ábra 9, a permszelektin poli(m-fenilén diamin) bevonat hatására kialakuló permszelektív viselkedés

Glükóz mérés

A széles körben használt vércukorszint mérők egyik fajtája elektrokémiai módszerrel határozza meg a vér glükóz koncentrációját. Mivel a vér egy igen bonyolult mátrix, amelyben igen sok szerves molekula jól oxidálható vagy redukálható (pl a vitaminok) a mérés kivitelezéséhez nagymértékű szelektivitás szükséges. Ezt a készülékekben módosított elektród használatával érik el, amely több folyamaton keresztül biztosítja a szelektivitást. A vérből a glükóz egy vékony membránon keresztül egy az elektród felülete mentén kialakított térrészbe diffundál, amely glükóz oxidáz enzimet tartalmaz. Az enzim oxidálja a glükózt hidrogénperoxid fejlődés közben. Normál esetben a vér nem tartalmaz hidrogén peroxidot, ezért ez csak az enzimreakció nagyfokú szubsztrát specifikusága miatt csak a glükóz jelenléte esetén lesz jelen. Megfelelő enzim aktivitás esetén a termelődő hidrogén-peroxid mennyisége arányos lesz a glükóz mennyiségével. Az így termelődő hidrogén-peroxidot az elektród felületén kronoamperometriásan detektálhatjuk és a kapott jel arányos lesz a minta glükóz koncentrációjával. Az egyéb kisméretű komponensek hatásának csökkentésére az elektród permszelektív réteggel van bevonva, így például kiküszöbölhetjük a vérben jelenlévő C-vitamin oxidációjából származó áram zavaró hatását.

Az újabb fejlesztésű glükóz szenzorokban az enzim visszaoxidálódása már nem a vérben jelenlévő oxigén hatására történik, hanem egy reverzibilis redoxrendszer segítségével. Így kisebb feszültség alkalmazható, amellyel tovább lehetett növelni a szelektivitást (a kisebb feszültségen kevesebb zavaró komponens fog oxidálódni).



GOx (red): glükóz-oxidáz enzim (EC 1.1.3.4) redukált formája

GOx (ox): glükóz-oxidáz enzim oxidált formája