

CIKLIČNA VOLTAMETRIJA – ELEKTROKEMIJSKA METODA ZA ŠTUDIJ REAKCIJSKIH MEHANIZMOV

Matjaž Finšgar, Ingrid Milošev

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Ciklična voltometrija (*angl.* cyclic voltammetry, CV) je po navadi prva tehnika, ki jo uporabimo pri elektroanalitskih študijah. Tako dobimo hitro informacijo o redoks potencialih elektroaktivnih vrst in vplivu medija na redoks procese. Snemamo enojne ali večkratne tokovno-napetostne cikle, odvisno od informacij, ki jih želimo dobiti. Moč ciklične voltametrije je v pridobivanju informacij o termodinamiki redoks procesa, kinetiki prenosa elektrona in študiju sklopitve kemijskih reakcij ter adsorpcijskih procesov z redoks procesom.

Cyclic Voltammetry

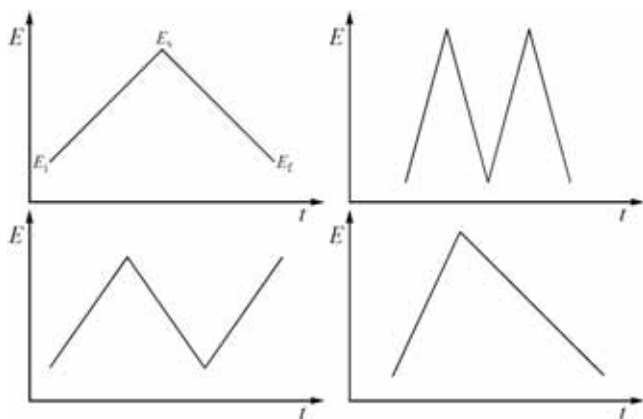
ABSTRACT

Cyclic voltammetry (CV) is commonly the first employed technique in electroanalytical study. It provides quick information about the redox potential of the electroactive species and the influence of media upon the redox process. Depending on the desired information we perform single or multiple cycles. Cyclic voltammetry is a very powerful technique for obtaining information about thermodynamics of the redox process, for studying kinetic properties of the charge transfer and coupling the chemical reaction and adsorption processes with the redox process.

1 UVOD

Ciklična voltometrija je elektrokemijska metoda za preiskovanje elektroaktivnih vrst, ki izvirajo iz kovinske elektrode ali iz preiskovane raztopine. Pri ciklični voltametriji kontroliramo eksperimentalne parametre s potenciostatom. Naloga potenciostata je spreminjanje potenciala na delovni elektrodi v ciklih. Sprememba potenciala s časom v (enota $V s^{-1}$, imenovana tudi hitrost preleta) je v anodni in katodni smeri linearna (slika 1).

Začetni potencial označujemo s simbolom E_i (*angl.* initial potential), potencial obrata z E_s (*angl.* switching



Slika 1: Primeri različnih oblik vzbujevalnih signalov

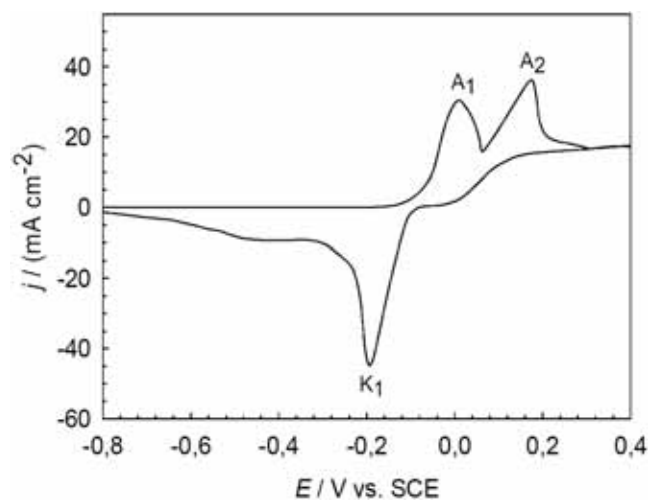
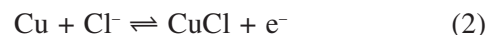
potential) in končni potencial z E_f (*angl.* final potential). Potencial je funkcija časa t po enačbi (1):

$$E = E_i \pm vt \quad (1)$$

Predznak je odvisen od smeri spreminjanja potenciala (ali gre za anodni ali katodni proces). Pri spreminjanju potenciala merimo tok, ki se pri tem ustvari. Kot rezultat dobimo tokovno-napetostno krivuljo, ki jo imenujemo ciklični voltamogram. Treba je poudariti, da je po konvenciji anodni tok pozitiven in katodni tok negativen (v večini ameriške literature se to ne upošteva in se katodni tok označuje za pozitivnega).

Tokovni vrh pri ciklični voltametriji je posledica nastanka difuzne plasti v bližini elektrode površine. Na sliki 2 je prikazan tipičen ciklični voltamogram bakra v 3-odstotni raztopini natrijevega klorida. Pri tem gre za redoks proces, pri katerem elektroaktivna vrsta izvira iz kovinske elektrode. Razlaga tega procesa je naslednja.

V tem primeru izberemo začetni potencial bolj negativno od takega, pri katerem bi potekla oksidacija bakra, in ga povečujemo z določeno hitrostjo proti bolj pozitivnim vrednostim. Ugotavljamo, da sta v anodnem delu cikličnega voltamograma dva anodna vrhova, označena z A_1 in A_2 . Vrh A_1 se pojavi pri potencialu 8 mV in ustreza nastanku oborine Cu(I) klorida na površini elektrode po reakciji (2):



Slika 2: Ciklični voltamogram bakra v 3-odstotni raztopini natrijevega klorida, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$

Ker je ta plast porozna, so možne nadaljnje elektrokemijske reakcije skozi njo. Tako pri bolj pozitivnih potencialih opazimo vrh A_2 , ki se pojavi pri potencialu 0,174 V in ustreza nastanku CuCl_2^- (reakcija (3)) in kasnejši oksidaciji po reakciji (4):



Pri bolj pozitivnih potencialih se za anodnim vrhom A_2 nadaljuje precej intenzivni anodni plato (gostota toka približno 20 mA cm^{-2}), kar kaže na to, da je površina elektrode slabo zaščitena in je izpostavljena koroziji. Pri tej zaščitni plasti pa gre najverjetneje za ravnotežje med raztapljanjem CuCl_2^- in nastajanjem plasti CuCl . V katodnem ciklu pri potencialu $-0,192 \text{ V}$ opazimo le en vrh, označen s K1, ki najverjetneje ustreza redukciji CuCl_2^- .⁽¹⁾

V prejšnjem primeru dobimo tokovna vrhova zaradi oksidacije kovine, pri čemer začne tok eksponentno naraščati zaradi nastajanja bakrovih (I) ionov in kasneje doseže svoj maksimum. Oksidacija bakra pa ne more potekati neskončno dolgo, saj pride do tvorbe zaščitne plasti bakrovih kloridov (lahko tudi oksidov) in posledično do zmanjšanja raztapljanja bakra.

Ciklično voltometrijo pa lahko uporabljamo tudi pri študiju elektroaktivnih vrst, ki so v raztopini (torej niso del delovne elektrode). Delovna elektroda je v tem primeru iz inertnega materiala (zlata, platine, grafita). Pri tem načinu pa je interpretacija cikličnih voltamogramov nekoliko drugačna. Predpostavimo, da je v raztopini samo oksidirana oblika elektroaktivne snovi O. V tem primeru izberemo začetni potencial bolj pozitiven od takega, pri katerem bi potekla redukcija, in ga spreminjamo z določeno hitrostjo proti bolj negativnim potencialom. Ko pridemo s potencialom do stopnje, kjer se začne redoks reakcija (5), pride do eksponentne rasti katodnega toka, ki je difuzijsko kontroliran.



Hitro naraščanje toka pa vodi do zmanjšanja koncentracije O ob elektrodi in doseže svoj maksimum pri potencialu, ko se difuzijska plast izčrpa s komponento O. Posledica izčrpanosti difuzijske plasti je tokovni vrh, in ne sigmoidna krivulja, kot to opazimo pri polarografiji (če pa kljub temu na cikličnem voltamogramu opazimo sigmoidno krivuljo, lahko sklepamo na katalitsko regeneracijo analita). Kasneje sledi masno kontroliran prenos O do elektrode iz raztopine, kar vodi do zmanjšanja toka (podobno kot bi bila na cikličnem voltamogramu po tokovnem vrhu superponirana Cottrellova relacija). V drugem (anodnem) ciklu se sistem vede podoben, vendar v nasprotni smeri redoks procesa.⁽²⁾

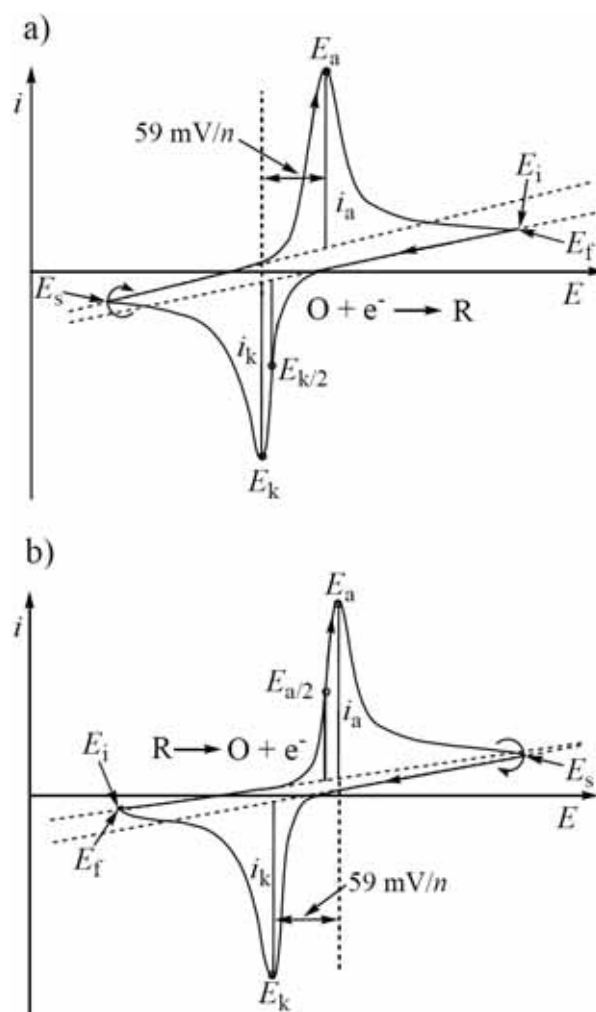
2 RAZLAGA REZULTATOV

2.1 Reverzibilni sistem

Tokovni vrh za reverzibilni sistem pri 25°C podaja Randles-Ševčikova enačba (6):

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{\frac{3}{2}} AD^{\frac{1}{2}} cv^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Število elektronov je n , A je ploščina elektrode v kvadratnih centimetrih, D je difuzijski koeficient ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), c je koncentracija (mol cm^{-3}) in v je hitrost spreminjanja potenciala s časom (V s^{-1}). Reverzibilni sistem je difuzijsko kontroliran proces, kar pomeni, da je prenos elektrona kontroliran s hitrostjo transporta elektroaktivne vrste do elektrode, ki pa ga določa difuzija. Iz enačbe (6) je razvidno, da je tok sorazmeren koncentraciji analita in kvadratnemu korenu hitrosti preleta. Kadar imamo opravka z oksidirano obliko elektroaktivne vrste v raztopini, je razmerje i_r/i_f (*angl.* ratio of the reverse-to-forward peak currents) za reverzibilni sistem enako ena, pri čemer je v tem primeru i_r tok v anodni smeri (*angl.* r – reverse) in i_f tok v katodni smeri (*angl.* f – forward)



Slika 3: Ciklični voltamogram za reverzibilni enoelektronski sistem: a) začetna stopnja $\text{O} + e^- \rightarrow \text{R}$ in b) $\text{R} \rightarrow \text{O} + e^-$

cikličnega voltamograma (slika 3a). Na to razmerje lahko zelo vpliva sklopitev kemijskih reakcij z redoks procesom. Tipična ciklična voltamograma za reverzibilni enoelektronski sistem sta prikazana na sliki 3 ((a) elektroaktivna vrsta je v raztopini in b) elektroaktivna vrsta izvira iz kovinske elektrode).

Predpostavimo, da imamo v raztopini samo oksidirano obliko O. Tokovni vrh i_k bi moral biti za difuzijsko kontroliran proces sorazmeren s korenem hitrosti preleta. Kadar pa te odvisnosti ne najdemo, lahko sumimo na adsorpcijski proces elektroaktivne vrste, kjer je i_k sorazmeren hitrosti preleta (poglavje o študiju adsorpcijskih procesov, enačba (19)). Merilo za razlikovanje difuzijsko-adsorpcijskih mehanizmov podaja krivulja $\lg i_p$ (i_p pomeni i_a ali i_k) v odvisnosti od $\lg v$, pri čemer dobimo vrednost naklona 0,5 za difuzijsko kontroliran proces in 1 za adsorpcijsko kontroliran proces.

Potencial, pri katerem se pojavi vrh na cikličnem voltamogramu, je odvisen od formalnega potenciala (E^0) redoks procesa. Potencial tokovnega vrha E_k , ki ustreza redukciji, je podan z enačbo (7) (pri tem predpostavimo, da sta difuzijska koeficienta oksidirane in reducirane oblike enaka):

$$E_k = E^0 - 1,109 \left[\frac{RT}{nF} \right] \quad (7)$$

Formalni potencial za reverzibilni par pa je ravno med E_a in E_k .

$$E^0 = \frac{E_a + E_k}{2} \quad (8)$$

E_a je potencial anodnega vrha, E_k pa potencial katodnega vrha.

Enačba (9) podaja razliko med potencialoma obeh vrhov pri reverzibilnem sistemu.

$$\Delta E_p = E_a - E_k = \frac{0,059}{n} V \quad (9)$$

Iz razlike potencialov lahko iz enačbe (9) pri reverzibilni reakciji določimo število elektronov redoks procesa. Potencial anodnega in katodnega vrha je neodvisen od hitrosti preleta. Razlika potencialov katodnega in anodnega vrha za enoelektronski prehod je v idealnem primeru med 57 mV in 60 mV. To merilo pogosto ni izpolnjeno zaradi majhnega omskega padca, ki je posledica upornosti raztopine, in elektronskega ali matematičnega glajenja krivulje. V praksi je razmik vrhov 60–70 mV.

Če pri eksperimentu dobimo $\Delta E_p = 60$ mV in vemo, da je redukcija difuzijsko kontrolirana, lahko z gotovostjo trdimo, da v redoks reakciji sodeluje en elektron. Geometrijsko ploščino elektrode A lahko potem določimo z enačbo (6), če poznamo difuzijski

koeficient elektroaktivne vrste (uporabimo standard, npr. ferocen).

Ciklični voltamogram nam omogoča spremljati povezavo med potencialom na polovični višini maksimalnega toka $E_{p/2}$ in polarografskim polvalnim potencialom $E_{1/2}$ po enačbi (10) (pri redukcijskem procesu je predznak pozitiven).

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm \frac{0,028}{n} V \quad (10)$$

Pri počasnih redoks reakcijah ali sklopitvah redoks procesov s kemijskimi reakcijami, kar je za kemika še posebej zanimivo, je situacija lahko povsem drugačna. Pri teh študijah postane ciklična voltometrija zelo močno orodje za diagnostiko procesov. Te informacije po navadi dobimo s primerjanjem eksperimentalno dobljenih voltamogramov s teoretičnimi (dobljenimi s simulacijo).

2.2 Ireverzibilni in kvazireverzibilni sistem

Pri ireverzibilnem sistemu nastane počasna izmenjava elektrona. Posamezni tokovni vrhovi se zmanjšajo in pomaknejo za določeno potencialno področje (slika 4).

Premik tokovnih vrhov v odvisnosti od hitrosti preleta za popolni ireverzibilni sistem lahko zapišemo:

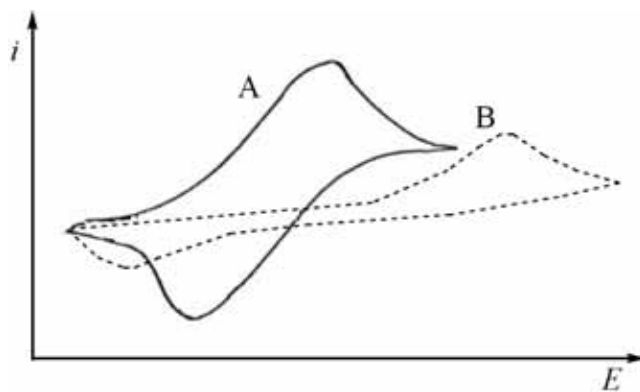
$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left(0,78 - \ln \frac{k^0}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right) \quad (11)$$

Koeficient prenosa je α , n_a je število elektronov, ki sodelujejo pri prenosu naboja, k^0 je standardni koeficient hitrosti heterogene reakcije (pomeni reakcijo med reaktantom in elektrodo).

Za tok pri določenem vrhu na cikličnem voltamogramu lahko zapišemo:

$$i_p = (2,99 \cdot 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad (12)$$

Tok je še vedno sorazmeren koncentraciji, vendar bo manjši v primerjavi z reverzibilnim sistemom



Slika 4: Ciklični voltamogram za kvazireverzibilni (krivulja A) in ireverzibilni (krivulja B) redoks proces

(odvisno od vrednosti α). Pri $\alpha = 0,5$ je razmerje tokovnih vrhov reverzibilni-ireverzibilni sistem 1,27 (za ireverzibilni sistem je tokovni vrh na višini približno 80 odstotkov toka za reverzibilni sistem).

Pri kvazireverzibilnem sistemu ($10^{-1} > k^{\circ} > 10^{-5}$ cm s⁻¹) tok določa prenos naboja in masni transport. Oblika cikličnega voltamograma je funkcija $k^{\circ}/\sqrt{\pi a D}$ ($a = nFv/RT$). Pri večjih vrednostih $k^{\circ}/\sqrt{\pi a D}$ se proces približa reverzibilnemu, za majhne vrednosti pa se sistem vede kot ireverzibilen. Če povzamemo: kvazireverzibilni sistem ima v primerjavi z reverzibilnim sistemom vrh bolj razpotegnjen in večji razmik med anodno-katodnimi tokovnimi vrhovi.

3 ŠTUDIJE REAKCIJSKIH MEHANIZMOV

Ciklična voltametria je zelo uporabna pri študiju kemijskih reakcij, ki presežejo ali sledijo redoks procesom. Redoks reakcije pri ciklični voltametriji označujemo z E, kemijske reakcije pa s C. Kemijske reakcije, ki direktno vplivajo na razpoložljivo koncentracijo elektroaktivne vrste, so pogoste za redoks procese mnogih organskih in anorganskih snovi. Sprememba v obliki cikličnega voltamograma, ki je posledica vpliva kemijskih reakcij na elektroaktivne reaktante ali produkte, nam pomaga pri študiju reakcijskih mehanizmov in pri ugotavljanju zanesljivih kemijskih informacij o reakcijskih intermediatih.

Ko redoks reakciji sledi kemijska reakcija, imenujemo tak sistem EC-mehanizem (enačba (13)).



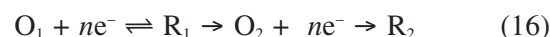
Na cikličnem voltamogramu bomo opazili manjši vrh i_r (po potencialnem obratu), kar je posledica kemijske reakcije in odstranitve reducirane oblike s površja elektrode. Razmerje i_r/i_f bo sedaj manjše od ena. Iz tega razmerja lahko določimo hitrost kemijske reakcije $R \rightarrow P$. V skrajnem primeru je lahko kemijska reakcija tako hitra, da je ves R pretvorjen v P in v anodnem ciklu ne opazimo nobenega vrha za i_r . Primer EC-mehanizma, vendar v nasprotni smeri kot v prejšnjem primeru, je oksidacija bakra do bakrovega (I) oksida v acetatnem pufri in prisotnosti benzotriazola (BTAH), pri čemer pride do tvorbe kompleksa Cu(I)-BTAH in posledično do zmanjšanja tokovnega vrha v povratnem delu cikličnega voltamograma.⁽³⁾ Informacije o hitrosti kemijske reakcije pri EC-mehanizmu lahko pridobimo tudi s spreminjanjem hitrosti preleta. Pri majhnih hitrostih je čas za kemijsko reakcijo $R \rightarrow P$ dovolj dolg, da vrha v drugem ciklu sploh ne opazimo. Nasprotno pa je pri višjih hitrostih, ko je čas, ki je na voljo za kemijsko reakcijo, majhen (poteče samo redoks reakcija) in na cikličnem voltamogramu opazimo tako anodni kot katodni vrh.⁽⁴⁾

Poseben primer EC-mehanizma je katalitska regeneracija O, ki je posledica kemijske reakcije (15).



Ta primer najdemo pri oksidaciji dopamina v prisotnosti askorbinske kisline.⁽⁵⁾ V prvi stopnji redoks procesa pride do tvorbe dopamin kinona, ki pa se v prisotnosti askorbinske kisline reducira nazaj v dopamin. V tem primeru lahko na cikličnem voltamogramu dobimo namesto tokovnega vrha sigmoidno krivuljo.

Enačba (16) prikazuje primer ECE mehanizma, kjer je kemijska reakcija $R_1 \rightarrow O_2$, vrinjena med dva procesa prenosa elektrona.



Ta primer mehanizma je s ciklično voltametrijjo možno opazovati, saj lahko oba redoks procesa spremljamo ločeno. Zelo veliko anodnih oksidacij sledi ECE-mehanizmu. Primer takšnega mehanizma je elektrokemijska oksidacija anilina do ustreznega kation radikala. Sledi dimerizacija do p-amino-dife-

Tabela 1: Elektrokemijski mehanizmi, sklopljeni s kemijskimi reakcijami

| |
|---|
| Mehanizem E _r , reverzibilni prenos elektrona, brez sklopitve s kemijskimi reakcijami: |
| $O + ne^{-} \rightleftharpoons R$ |
| Mehanizem E _r C _r , reverzibilni prenos elektrona, ki mu sledi reverzibilna kemijska reakcija: |
| $O + ne^{-} \rightleftharpoons R$ |
| $R \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} P$ |
| Mehanizem E _r C _i , reverzibilni prenos elektrona, ki mu sledi ireverzibilna kemijska reakcija: |
| $O + ne^{-} \rightleftharpoons R$ |
| $R \xrightarrow{k} P$ |
| Mehanizem C _r E _r , reverzibilni kemijski reakciji sledi reverzibilni prenos elektrona: |
| $Z \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} O$ |
| $O + ne^{-} \rightleftharpoons R$ |
| Mehanizem C _r E _i , reverzibilni kemijski reakciji sledi ireverzibilni prenos elektrona: |
| $Z \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} O$ |
| $O + ne^{-} \rightarrow R$ |
| Katalitski mehanizem E _r C _i , reverzibilni prenos elektrona, ki mu sledi ireverzibilna regeneracija začetne snovi: |
| $O + ne^{-} \rightleftharpoons R$ |
| $R + Z \xrightarrow{k} O$ |
| Mehanizem, E _i C _i , ireverzibilni prenos elektrona, ki mu sledi ireverzibilna regeneracija začetne snovi: |
| $O + ne^{-} \rightarrow R$ |
| $R + Z \xrightarrow{k} O$ |
| ECE-mehanizem, večielektronski reverzibilni proces, med katerim je vrinjena reverzibilna kemijska reakcija: |
| $O + n_1e^{-} \rightleftharpoons R \rightleftharpoons O_2$ |
| $O_2 + n_2e^{-} \rightleftharpoons R_2$ |

nilamina, ki pa zlahka oksidira.⁽⁶⁾ Če je kemijska reakcija zelo hitra, lahko govorimo o EE-mehanizmu. V tabeli 1 so zbrani tipični elektrokemijski mehanizmi, sklopljeni s kemijskimi reakcijami. Velika moč ciklične voltametrije je tako študij reakcijskih mehanizmov v kombinaciji z računskimi simulacijami.

MOTNJE FARADAYSKEGA ODZIVA

Obstaja veliko eksperimentalnih parametrov, ki motijo želen odziv cikličnega voltamograma. Po drugi strani pa obstaja tudi veliko število različnih eksperimentalnih in teoretičnih metod, s katerimi lahko te motnje ugotovimo.

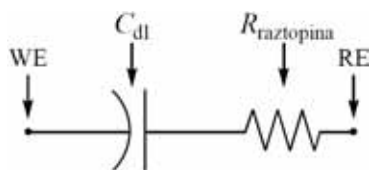
Na sliki 5 je prikazan model električnega vezja elektrokemijske celice, s katerim si lahko pomagamo pri razlagi težav, ki jih imamo pri ciklični voltametriji. Potenciostat kontrolira in meri vzpostavljen potencial delovne elektrode proti referenčni elektrodi. Fazna meja elektroda-raztopina je predstavljena kot kondenzator, ki je vezan zaporedno z nekim uporom. Nastanek dvoplasti (*angl.* double layer, dl) pri spremembi potenciala je analogen električnemu kondenzatorju. Upor v vezju pomeni upornost med delovno elektrodo (*angl.* working electrode – WE) in referenčno elektrodo (*angl.* reference electrode – RE). Kadar pride do znatnega padca napetosti (*IR*), nas to lahko privede do velike napake pri določanju potenciala delovne elektrode.

4.1 *IR*-padec napetosti

Teoretično pričakujemo pri ciklični voltametriji linearno ciklično spreminjanje potenciala s časom na delovni elektrodi. Padec napetosti, ki je posledica upornosti raztopine, nam ta idealni primer preprečuje. Tako moramo vzpostavljenemu potencialu na delovni elektrodi E_{VZ} prišteti še potencial, ki je posledica *IR*-padca. Dejanski potencial delovne elektrode E_{WE} je torej:

$$E_{WE} = E_{VZ} + IR_{RAZ} \quad (17)$$

Vzemimo primer tipičnega cikličnega voltamograma. Katodni tokovni vrh se zaradi padca napetosti pojavi pri bolj negativnem potencialu, anodni pa pri bolj pozitivnem. Tako pri reverzibilnem prenosu elektrona opazimo namesto teoretičnega ($\Delta E_p = 59$ mV) večji razmik ($\Delta E_p > 59$ mV) že pri relativno



Slika 5: Nadomestno vezje elektrokemijske celice

majhnem *IR*-padcu. Tipični razmiki vrhov so pri reverzibilnem enoelektronskem procesu zaradi tega efekta okrog 70 mV. Efekt *IR*-padca je možno vključiti v simulacijske študije.

Ta efekt lahko zmanjšamo z uporabo elektrolitov z večjo koncentracijo, s postavitvijo delovne in referenčne elektrode na čim manjšo razdaljo in z uporabo majhnih elektrod. Prav tako lahko uporabljamo kompenzacijsko metodo, ki je na razpolago pri nekaterih komercialnih instrumentih.

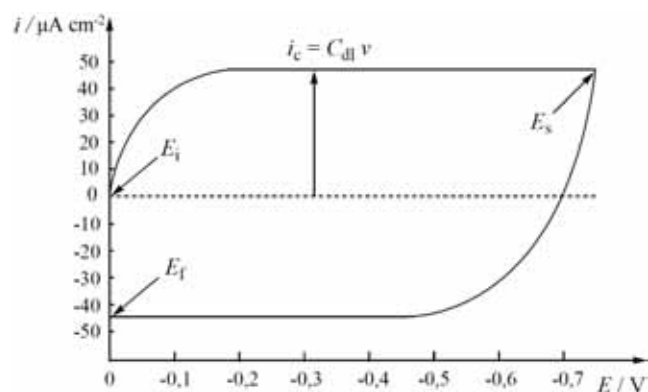
4.2 Kapacitivni tok

Zaradi fazne meje elektroda-raztopina, ki se vede kot kondenzator, naletimo še na eno oviro. Posledica nabijanja dvoplasti je kapacitivni tok. Do kapacitivnega toka pride pri potencialnih korakih, ki se jim pri generiranju linearnega signala ne moremo izogniti. Ta tok je v odsotnosti od faradayskega definiran kot:

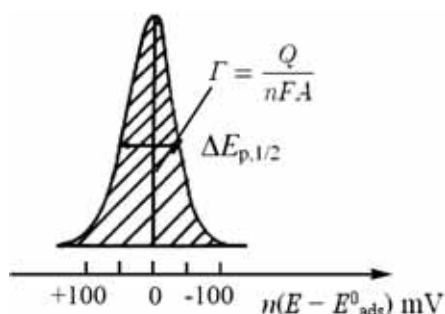
$$i_c = \frac{\Delta E}{R} e^{-t/RC_{dl}} \quad (18)$$

Kapacitivni tok je i_c , C_{dl} (enota $F\ cm^{-2}$) je skupna kapacitivnost, ΔE je velikost potencialnega koraka, t je čas in R upornost. Krivulja $\ln i$ v odvisnosti od časa t nam da naklon $-(RC_{dl})^{-1}$ in presečišče $\ln(\Delta E/R)$. Tako je možno meriti kapacitivnost in upornost. Kapacitivnost je za večino elektrod v območju $10\text{--}20\ \mu F\ cm^{-2}$.

Pri tehniki ciklične voltametrije, ko priključimo začetno napetost E_i in se pomikamo s potencialom v katodno smer, kapacitivni tok raste določen čas in se kasneje ustali (slika 6). V anodni smeri (po potencialu obrata E_s) so razmere podobne, vendar v nasprotni smeri (i_c zamenja predznak). Tokovni plato je sorazmeren s hitrostjo preleta ($i_c = C_{dl} \cdot v$), medtem ko je faradayski tok sorazmeren s korenem hitrosti preleta. Tako dobimo večjo motnjo kapacitivnega toka pri višjih hitrosti preleta.



Slika 6: Odziv kapacitivnega toka za ciklični voltamogram (predpostavljamo konstantno kapacitivnost)



Slika 7: Idealni ciklični voltamogram za površinsko plast na elektrodi. Pokritost Γ je možno dobiti iz ploščine tokovnega vrha

Kapacitivni tok lahko odstranimo z odštetjem toka ozadja ali s teoretičnimi metodami, ki pa so nekoliko bolj zapletene. Pri metodi odštevanja toka ozadja posnamemo ciklični voltamogram v raztopini brez prisotnosti analita, dobljeni tok pa odštujemo od cikličnega voltamograma, posnetega v prisotnosti elektroaktivne vrste. Ta metoda predvideva, da je dvoplast pri obeh eksperimentih podobna (kar je praviloma res, saj je ta najbolj odvisna od presežnega elektrolita).

Kapacitivni tok in IR -padec napetosti sta soodvisna. Kapacitivni tok je odvisen od hitrosti spreminjanja potenciala s časom, IR -padec pa povzroči motnjo v linearnosti spreminjanja potenciala s časom. Iz tega izhaja, da kapacitivni tok ne sledi teoriji natančno in ga je zato s simulacijskimi metodami težje določati.

5 ŠTUDIJA ADSORPCIJSKIH PROCESOV

Pogosto se zgodi, da ima elektroaktivna vrsta veliko afiniteto do površine elektrode. V tem primeru obstaja možnost, da bo adsorbat sodeloval v procesu prenosa elektrona. Pri adsorpcijsko-desorpcijskih procesih lahko sodelujeta tako reaktant kot tudi produkt elektrokemijskega procesa. Medfazne študije lahko izvajamo z velikim številom organskih komponent in kovinskih kompleksov (če pride do specifične vezave liganda). Razmik anodnih in katodnih vrhov je manjši, kot bi pričakovali za ta proces. Na cikličnem voltamogramu dobimo simetrične vrhove. Širina vrha na polovični višini $\Delta E_{p,1/2}$ ustreza $(90,6/n) / \text{mV}$ (slika 7). Tokovni vrh je sorazmeren s pokritostjo elektrode Γ (mol cm^{-2}) in hitrostjo preleta:⁽⁷⁾

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A \Gamma v}{4RT} \quad (19)$$

V praksi opazimo idealni primer enačbe (19) za relativno majhne hitrosti preleta, za hitre elektronske prehode in za adsorbirane plasti brez medmolekularnih interakcij.

Pri nasičenju površine elektrode se lahko ploščina tokovnega vrha uporabi za računanje površinske zasedenosti:

$$Q = nFA\Gamma \quad (20)$$

S tem dobimo površino na elektrodi, ki jo molekule določenega analita zasedejo, iz tega pa lahko sklepamo o orientaciji molekul. Pri tem načinu moramo biti še posebej pozorni, da pravilno odštujemo ozadje, drugače pridemo do napačnih rezultatov. Pokritost površine je po navadi povezana s koncentracijo določene snovi v raztopini (*angl.* bulk concentration). Ena izmed najbolj uporabljenih teorij adsorpcijskih izoterm je Langmuirjeva izoterma:

$$\Gamma = \Gamma_m \left(\frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} \right) \quad (21)$$

Γ_m (mol cm^{-2}) je koncentracija določene snovi na površini, ki ustreza tvorbi monoplasti, in K adsorpcijski koeficient. Linearna zveza $\Gamma = \Gamma_m Kc$ se opazi pri majhnih koncentracijah adsorbata ($K \cdot c \ll 1$). Langmuirjeva izoterma velja za monoplastno adsorpcijo in predvideva, da med adsorbiranimi elektroaktivnimi snovmi ni interakcij.

Adsorpcijski tokovni vrhovi pa se lahko tudi prekrivajo z difuzijsko kontroliranimi tokovnimi vrhovi in jih je med seboj zelo težko ločevati. Stopnjo prekrivanja določa relativna moč adsorpcije oksidirane in reducirane elektroaktivne vrste. Ko se elektroaktivna snov adsorbira v oksidirani obliki na elektrodo, se tokovni vrh pojavi pri bolj negativnem potencialu (pri adsorpciji reducirane pa pri bolj pozitivnem), kot to pričakujemo za difuzijsko kontroliran tokovni vrh.

6 KVANTITATIVNA ANALIZA

Za kvantitativno analizo lahko uporabimo Randles-Ševčikova zvezo (enačba (6)), ki podaja linearno odvisnost toka od koncentracije elektroaktivne vrste. Pri tej analizi moramo biti še posebej pozorni, ko določamo bazno linijo. Kadar imamo na cikličnem voltamogramu dva sosednja vrha zelo skupaj (pogost pojav pri mešanicah), se bazna linija za drugi vrh določi z ekstrapolacijo toka prvega vrha, ki pada s $t^{-1/2}$. Mejo zaznave, ki je okrog $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, določajo predvsem nabijanje dvoplasti ob elektrodi in rezidualni tok. Znižanje meje zaznave je mogoče doseči z uspešnim odtegljajem toka ozadja. Baur in sodelavci⁽⁸⁾ so na ta način v svojem delu z uporabo ciklične voltametrije pri zelo velikih hitrostih preleta (200 V s^{-1}) merili *in-vivo* koncentracijo dopamina.

7 SKLEP

Za ciklično voltometrijo bi lahko trdili, da je osnova vseh nadaljnjih elektrokemijskih preiskav. Pri tej metodi dobimo hitro informacijo o elektroaktivnosti preiskovane snovi in reverzibilnosti redoks procesa. Z določenimi simulacijskimi metodami je možno ugotavljanje mehanizmov redoks in kemijskih reakcij. Pri določeni afiniteti analita do kovinske elektrode je možen tudi študij adsorpcijskih procesov in ugotavljanje adsorpcijskih izoterm. Motnja pri snemanju cikličnih voltamogramov je *IR*-padec napetosti in kapacitivni tok. S ciklično voltometrijo je možna tudi kvantitativna analiza (meja zaznave do

koncentracije $1 \cdot 10^{-5}$ M, z uspešnim odštetjem toka ozadja pa je možna analiza še nižjih koncentracij).

8 LITERATURA

- ¹H. Otmačić, J. Telegdi, K. Papp, E. Stupnišek-Lisac, *J. Appl. Electrochem.*, **34** (2004), 545–550
- ²D. K. Gosser, *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, Wiley-VCH, New York, 1993
- ³M. Finšgar, Diplomsko delo, Ljubljana, 2006
- ⁴R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, **36** (1964) 706–723
- ⁵M. B. Gilbert, D. J. Curran, *Anal. Chem.*, **58** (1986) 1028–1032
- ⁶D. M. Mohilner, R. N. Adams, W. R. Argersinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **84** (1962), 3618–3622
- ⁷A. P. Brown, F. C. Ansen, *Anal. Chem.*, **49** (1977), 1589–1595
- ⁸J. Baur, E. Kristensen, L. May, D. Wiedemann, R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, **60** (1988), 1268–1272