

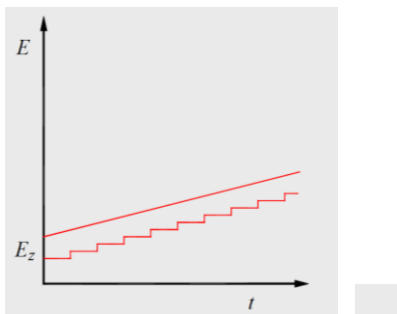
VOLTAMETRIJA

- Obsega skupino elektroanaliznih metod pri katerih dobimo informacije o analitu z merjenjem toka kot funkcije potenciala ($E = f(i)$) in to pri pogojih ki vzpodbujajo polarizacijo indikatorske elektrode.
 - Za lažjo doseg polarizacije elektrode pri voltametriji uporabljamo mikroelektrode s površino nekaj kvadratnih mm.
 - Razlike med voltametrijo, kulometrijo in potenciometrijo:
- Pri voltametriji merimo tok v elektrokemijskem členu pri pogojih popolne koncentracijske polarizacije.
 - Pri potenciometriji merimo potencial elektrokemijskega člana pri toku, ki je blizu ničle. Zato ni polarizacije.
 - Pri kulometriji skrbimo za zmanjšanje koncentracijske polarizacije, množina vzorca je večja.

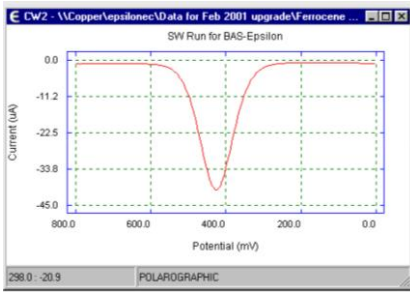
VOLTAMETRIJA

- Voltametrijo pogosto uporabljajo anorganski, fizikalni in bio kemiki za neanalitske raziskave oksidacijsko – redukcijskih reakcij, absorpcije na površine, elektron- transfer reakcij v različnih, tudi nevodnih medijih.
- Sklopljena voltametrija s HPLC omogoča analizo in raziskave zelo kompleksnih sistemov.
- Pri voltametriji na elektrokemijski člen dovedemo spremenljiv vzbujevalni napetostni signal, ki povzroči karakteristično vrednost toka med polčlenoma in to je osnova metode.
- Klasični voltametrični napetostni pulzi so enosmerni – dc in napetost se linearno spreminja s časom. Merimo jakost toka v odvisnosti od časa.
- Uporabljamo dva pulzna napetostna signala. Tok merimo ob različnih časih trajanja pulza.
- Zelo popularna in uporabna je uporaba trikotne oblike pulza. Napetost ciklamo med dvema vrednostima. Kompletan cikel lahko traja 100 ali več s

Voltametrija – vzbujevalni signal

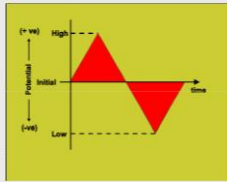


Square wave voltamogram

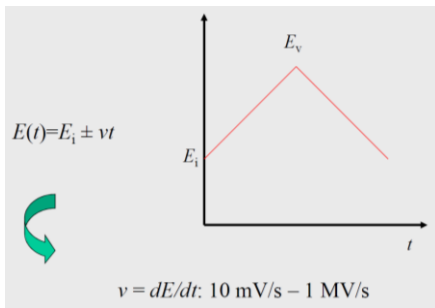


Ciklična voltometrija - CV

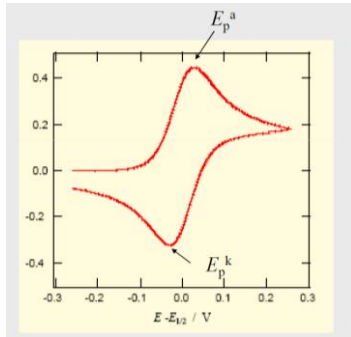
- Merjenje prične pri napetosti, kjer se na elektrodi nič ne dogaja ($i=0$).
- Pri določeni razkrojni napetosti se začne elektroaktivna snov reducirati (oksidirati) - tok sprva eksponentno narašča in po dosegu maksimuma ($C_{v=0} = 0$) prične padati ($i = k t^{-1/2}$).
- Ko se izoblikuje vrh, napetost obratno in jo spreminjamo v nasprotni smeri – snov se v obratnem procesu oksidira (reducira).



Ciklična voltometrija - CV



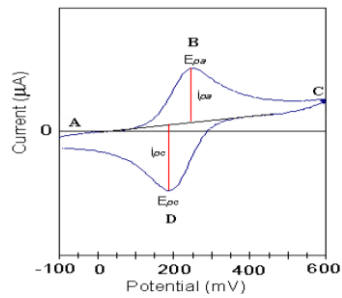
Ciklični voltamogram



Ciklični voltamogram

Za reverzibilni proces velja:

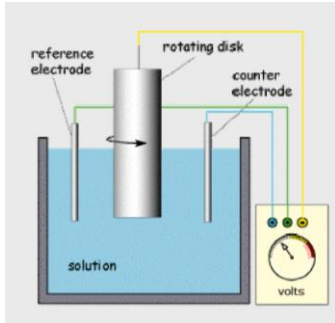
- $i_a^p / i_c^p = 1$
- $E_a^p - E_c^p = \frac{59}{z} (mV)$



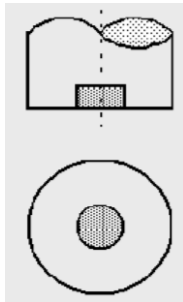
VOLTAMETRIJA

- **Linear – scan voltametrija:**
- Je najstarejša in najpreprostejša voltametrična metoda. Ločimo dva tipa: hidrodinamično voltametrijo in polarografijo.
- Aparatura je sestavljena:
 - a) Elektrolitsko celico sestavljajo tri elektrode potopljene v raztopino analita z veliko koncentracijo (v presežku) elektrodno neaktivne snovi – elektrolita.
 - Ena elektroda je mikroelektroda – delovna elektroda. Na tej potekajo elektrokemijske reakcije in na njej časovno linearno spreminjamo napetost.
 - Druga elektroda je referenčna in njen potencial se med eksperimentom – meritvijo ne spreminja.
 - Tretja je protielektroda Pt žička. Med njo in delovno teče tok.
 - Uporabljamo različne mikroelektrode.

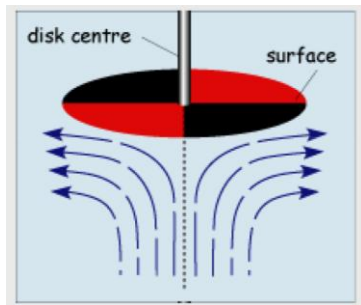
Rotirajoče elektrode



Rotirajoča disk elektroda - RDE



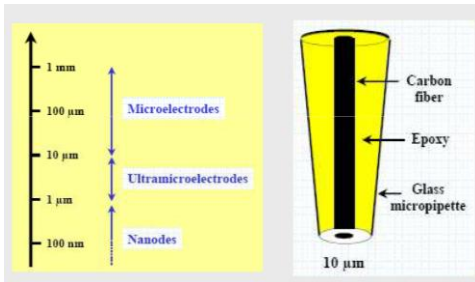
RDE – hidrodinamski transport



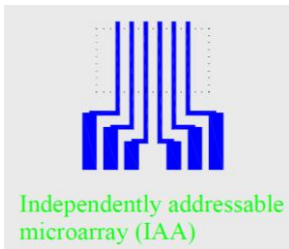
Rotirajoča disk elektroda



Mikroelektrode



Niz mikroelektrod



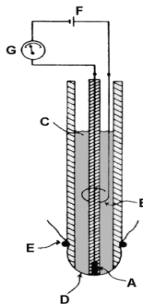
VOLTAMETRIJA

- **Uporaba hidrodinamične voltametrije**
- Zaznava in določitev zvrsti, ki jih separiramo na kromatografskih kolonah,
- Rutinske določitve kisika in biokemijskih zanimivih zvrsti: glukoza, laktoza, sukroza..
- Zaznava končnih točk kolumetričnih in volumetričnih titracij,
- Osnovne raziskave elektrokemijskih procesov.

- Primer: Clarkov voltametrični senzor za O₂:
- Katodna reakcija: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$
- Anodna reakcija: $Ag + Cl^- \Rightarrow AgCl_{(s)} + e^-$

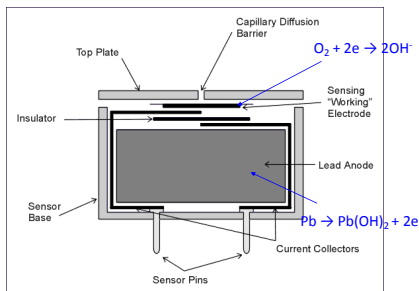
Clark – O₂ elektroda

Clark LC, Wolf R, Granger D, Taylor Z: Continuous recording of blood oxygen tensions by polarography, *J. Appl. Physiol.*, 6(1953)189-193.



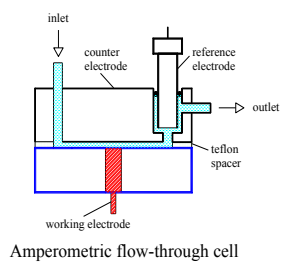
26

O₂ senzor (City Technology)



27

Amperometrična pretočna celica



28
