

Pracownia z Elektrochemii dla II cyklu kierunków chemicznych UŁ

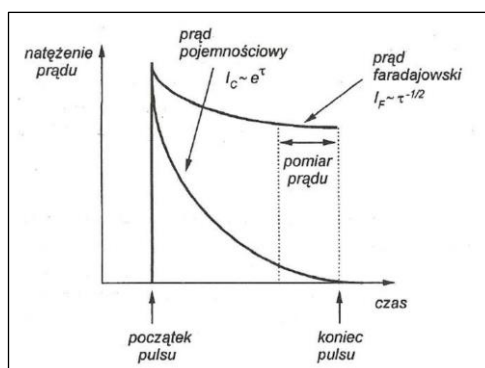
Ćwiczenie 6 - Oznaczanie stężenia jonów azotanowych(III) w wodzie wodociągowej za pomocą pulsowej woltamperometrii różnicowej

Azotany(III) są składnikami konserwantów żywności, środków antykorozyjnych, detergentów, nawozów, a także powszechnie występują w ściekach przemysłowych. Duże stężenie azotanów(III) jest szkodliwe zarówno dla ludzi jak i dla środowiska naturalnego. W wyniku reakcji azotanów(III) z aminami powstaje kancerogeny produkt jakim jest nitrozoamina. Istotnym dla zdrowia człowieka jest fakt, iż podwyższone stężenie jonów azotanowych(III) w organizmie może powodować nieodwracalne utlenianie hemoglobiny do methemoglobiny. Produkty tej reakcji nie mają zdolności transportowania tlenu we krwi. Dlatego też tak istotnym wydaje się poznanie selektywnej i wysoce czułej techniki analizy jakościowej i ilościowej jonów azotanowych(III) jaką jest pulsowa woltamperometria różnicowa (DPV, ang. *differential pulse voltammetry*).

Woltamperometria cykliczna liniowa ma ona ograniczone zastosowanie w analizie ilościowej. Głównym czynnikiem przeszkadzającym w analizie roztworów o niskich stężeniach depolaryzatorów jest prąd pojemnościowy. Powstająca na granicy faz elektroda/elektrolit podwójna warstwa elektryczna utworzona z ładunków na elektrodzie i jonów o przeciwnym znaku w roztworze bezpośrednio sąsiadującym z powierzchnią elektrody może być modelowo przedstawiona jako kondensator o pojemności zależnej od przyłożonego potencjału.

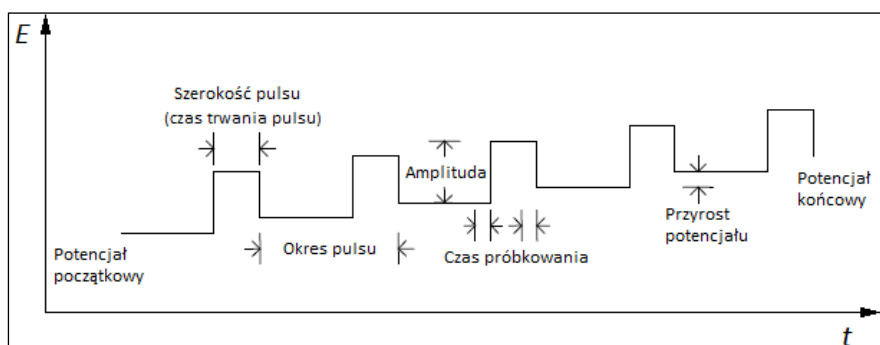
Zmiana wartości potencjału powoduje zmianę ładunku, a więc także przepływ prądu – zwanego **prądem pojemnościowym**, który jest konsekwencją ładowania podwójnej warstwy elektrycznej. Mierzony sygnał elektrochemiczny jest algebraiczną sumą niepożądanego prądu pojemnościowego oraz interesującego nas prądu związanego z właściwą reakcją elektrodową tzw. **prądu faradayowskiego**. Konsekwencją ładowania podwójnej warstwy elektrycznej, w przypadku woltamperometrii liniowej/cyklicznej, jest brak możliwości oznaczania związków elektroaktywnych poniżej stężeń 10^{-5} mol/l.

Efektywnym sposobem eliminacji prądu pojemnościowego jest wprowadzenie modyfikacji sygnału wzbudzającego (tj. potencjału przykładanego do elektrody pracującej), polegającej na nałożeniu na liniową zmianę potencjału modulacji sinusoidalnej, prostokątnej lub pulsowej. W każdej z nich zasada eliminacji prądu pojemnościowego jest nieco inna. W technikach pulsowych wykorzystuje się fakt, iż w wyniku skokowej zmiany potencjału gwałtownie wzrastają wartości obu prądów, natomiast maleją one z różną szybkością – prąd pojemnościowy maleje zdecydowanie szybciej niż prąd faradayowski (Rys.1).



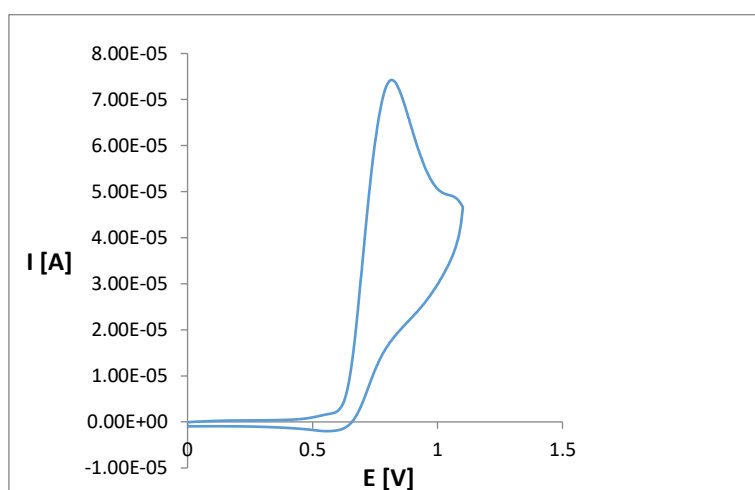
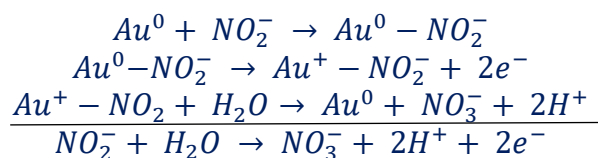
Rys.1. Sposób wyeliminowania prądu pojemnościowego w technice woltamperometrii pulsowej.

W praktyce oznacza to, iż mierząc odpowiedź pod koniec trwania pulsu, możliwe jest wyeliminowanie znacznego udziału prądu niefaradayowskiego. W typowych warunkach pomiaru już po ok. 20 ms wartość prądu pojemnościowego jest bliska zero. Dzięki temu możliwe jest obniżenie dolnej granicy oznaczalności do poziomu stężeń rzędu 10^{-8} mol/l. Przykładem techniki prądowej o niskiej granicy oznaczalności jest pulsowa woltamperometria różnicowa (DPV, ang. *Differential Pulse Voltammetry*), (Rys. 2). W technice tej prąd jest próbkowany dwukrotnie: przed przyłożeniem pulsu i pod koniec jego trwania. Na woltamperogramie DPV sygnał elektrochemiczny przedstawiony jest w postaci ich różnicy (tzn. każdy punkt wchodzący w skład woltamperogramu przedstawia różnicę powyższych prądów).

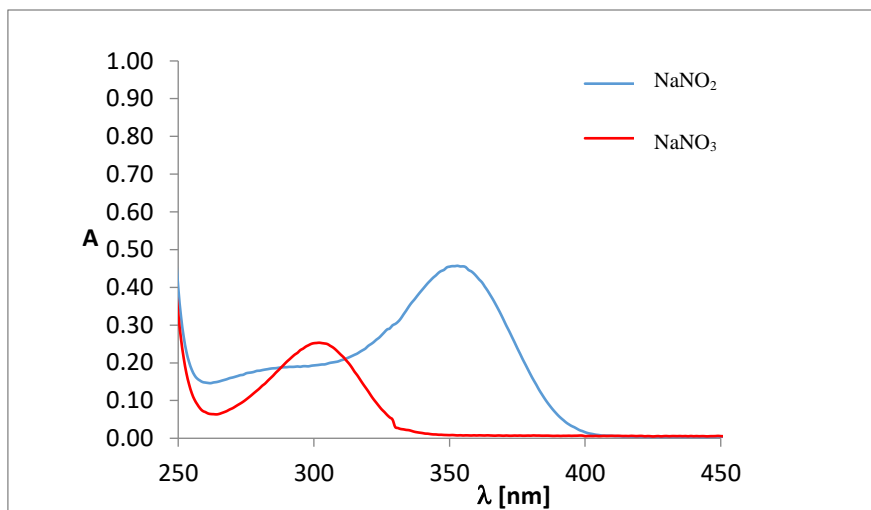


Rys. 2. Zmiany potencjału polaryzacji elektrody pracującej w pulsowej woltamperometrii różnicowej.

Proces elektrochemicznego utleniania jonów azotanowych(III) do azotanowych(V) przebiega zgodnie z mechanizmem przedstawionym na schemacie:



Rys. 3. Woltamperogram cykliczny roztworów azotanu(III) sodu o stężeniu $c = 5,0 \times 10^{-3}$ mol/dm³ na elektrodzie platynowej w 0,1 mol/dm³ KCl vs NEK, $v = 0,1$ V/s.



Rys. 4. Widma UV/VIS roztworu azotanu(III) sodu ($c = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) podczas pomiaru amperometrycznego na Pt w 1 mol/dm^3 KCl.

W trakcie anodowego procesu utlenienia jonów azotanowych(III) do azotanowych (V) na widmach UV/Vis obserwuje się również przesunięcie pasma absorpcji odpowiadającemu obecności jonów azotanowych(III) ($\lambda=352 \text{ nm}$) w kierunku niższych wartości ($\lambda= 302 \text{ nm}$) odpowiadającemu obecności jonów azotanowych(V) (Rys.4).

Celem ćwiczenia jest określenie stężenia jonów azotanowych(III) w wodzie wodociągowej metodą prostej wzorcowej.

Odczynniki

woda wodociągowa

roztwór chlorku potasu o stężeniu $c(\text{KCl}) = 1.0 \text{ mol/l}$

roztwór azotanu(III) sodu o stężeniu $c(\text{KNO}_2) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Aparatura i sprzęt laboratoryjny

naczynko woltamperometryczne

pipety jednomiarowe iwielomiarowe (1, 2, 5 i 10 ml)

pipeta automatyczna (20 μL)

kolbki miarowe o pojemności 25 ml

potencjostat Spelec firmy DropSens (Rys.5)



Rys. 5. Potencjostat Spelec firmy DropSens

Wykonanie ćwiczenia

Przygotowanie roztworów wzorcowych jonów azotanowych(III)

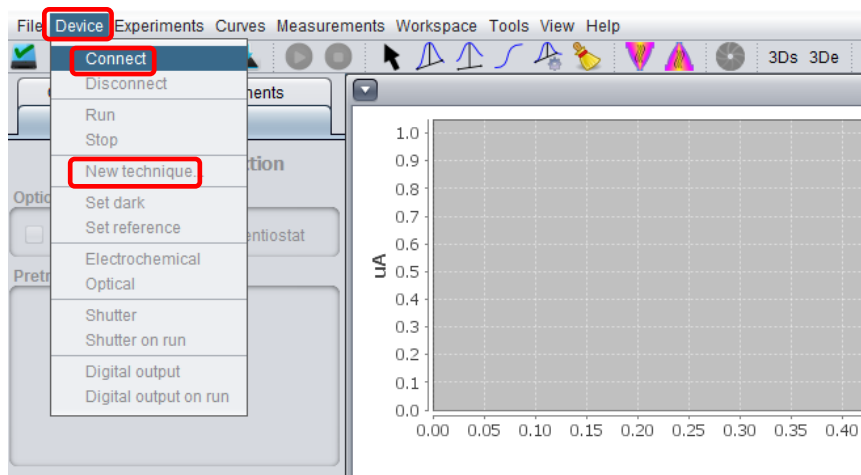
1. Z wyjściowego roztworu wzorcowego azotanu(III) sodu o stężeniu 10^{-3} mol/l (w KCl o stężeniu 1.0 mol/l) metodą kolejnych rozcieńczeń przygotować w 6 kolbkach (o objętości 10 ml) kolejnych roztworów wzorcowych o stężeniach 7.5×10^{-4} mol/l, 5.0×10^{-4} mol/l, 2.5×10^{-4} mol/l, 1.0×10^{-4} mol/l, 7.5×10^{-5} mol/l, 5×10^{-5} mol/l. Wyniki obliczeń zapisać w Tabeli 1.
2. Roztwory w kolbkach uzupełniać do kreski roztworem chlorku potasu o stężeniu $c(\text{KCl}) = 1.0$ mol/l

Tab. 1. Objętości (V) wyjściowego roztworu wzorcowego azotanu(III) sodu (w 1 M KCl) o stężeniu 10^{-3} mol/l oraz roztworu KCl o stężeniu 1.0 mol/l dodane w celu sporządzenia kolejnych roztworów wzorcowych o stężeniach 7.5×10^{-4} mol/l, 5.0×10^{-4} mol/l, 2.5×10^{-4} mol/l, 1.0×10^{-4} mol/l, 7.5×10^{-5} mol/l, 5×10^{-5} mol/l.

numer kolbki r-ru wzorcowego azotanu(III) sodu	1	2	3	4	5	6
Stężenie r-ru wzorcowego azotanu(III) sodu (mol/l)	5×10^{-5}	7.5×10^{-5}	1.0×10^{-4}	2.5×10^{-4}	5.0×10^{-4}	7.5×10^{-4}
V r-ru wzorcowego azotanu(III) sodu (w 1 M KCl) o stężeniu 10^{-2} mol/l (ml)						
V r-ru KCl o stężeniu 1.0 mol/l (ml)						

Wybór zakresu wartości potencjałów do techniki Differential pulse voltammetry:

1. Do czystego i suchego naczynka woltamperometrycznego przenieść 10 ml wyjściowego roztworu wzorcowego jonów azotanowych(III) o stężeniu 10^{-3} mol/l .
2. Naczynko zamontować w statywie.
3. Do teflonowej pokrywy naczynka elektrochemicznego wprowadzić kolejno: nasyconą elektrodę kalomelową (opłukaną wodą destylowaną i osuszoną bibułą), platynową elektrodę roboczą i platynową elektrodę pomocniczą. **Platynową elektrodę roboczą przed umieszczeniem w pokrywie dokładnie wypolerować na filcowej podkładce i opłukać wodą destylowaną.**
4. Elektrody połączyć z zaciskami przewodów oznaczonych następującymi literami: nasyconą elektrodę kalomelową z zaciskiem oznaczonym literką **R (kolor niebieski)** platynową elektrodę roboczą z zaciskiem oznaczonym literką **W (kolor czerwony)** platynową elektrodę pomocniczą z zaciskiem oznaczonym literką **A (kolor czarny)**
5. Włączyć potencjostat DropSens naciskając przycisk **I/0** na tylnej ścianie obudowy.
6. Włączyć laptop a następnie oprogramowanie **DropView SPELEC** .
7. Po uruchomieniu oprogramowania połączyć urządzenie z laptopem wybierając w menu głównym zakładkę **Device** i polecenie **Connect** a następnie po połączeniu naciskając na polecenie **New technique** (Rys. 6) wybrać technikę pomiarową **Cyclic Voltammetry** (Rys. 7)



Rys. 6.



Rys. 7.

8. W oknie **Measurement Parameters** wprowadzić parametry prowadzenia pomiaru. W tym celu należy przejść do menu **Measurement** i w wyświetlonym oknie **Parameters** ustawić parametry pomiaru (Rys. 8).

$$E_{step} = 0.002 \text{ V}$$

$$S \text{ rate} = 0.1 \text{ V/s}$$

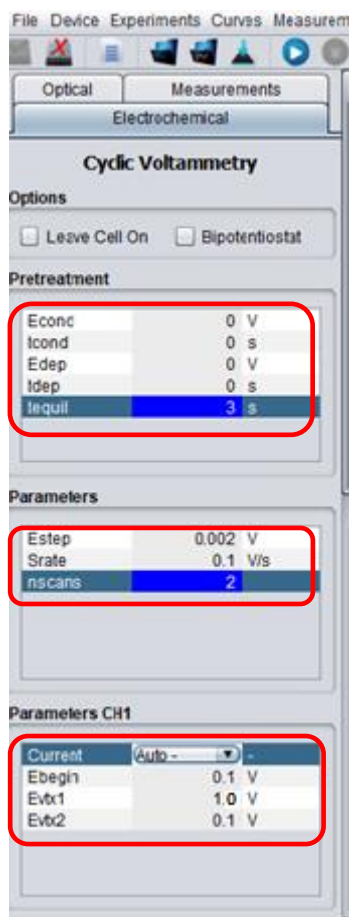
$$n \text{ scans} = 2$$

$$\text{Current} = \text{Auto}$$

$$E_{begin} = 0.1 \text{ V}$$

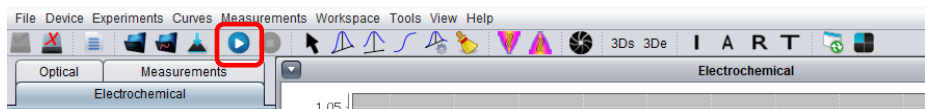
$$E_{vtx1} = 1.0 \text{ V}$$

$$E_{vtx2} = 0.1 \text{ V}$$



Rys. 8.

9. W menu głównym naciskając ikonę:  (Rys. 9).

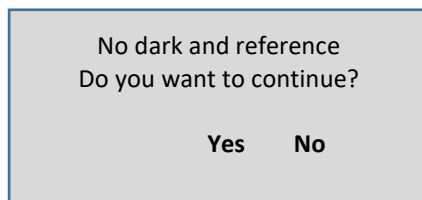


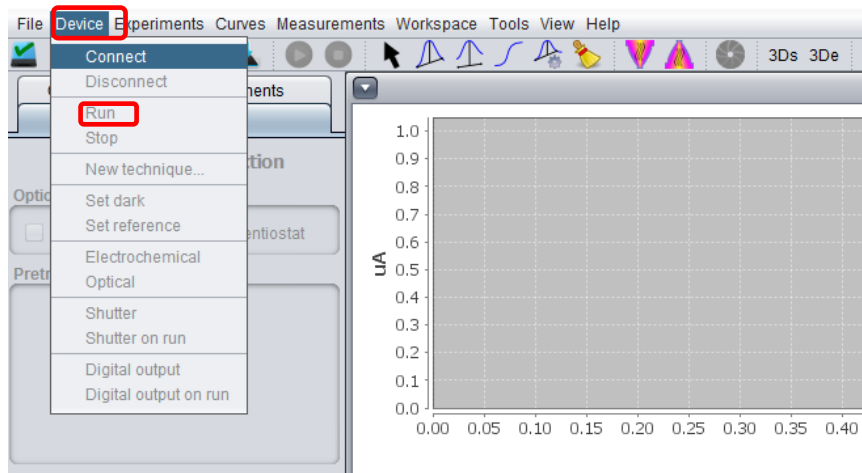
Rys. 9

lub

10. W oknie **Measurement**, naciskając przycisk **Run** (Rys.10) wykonać woltamogram badanego roztworu.

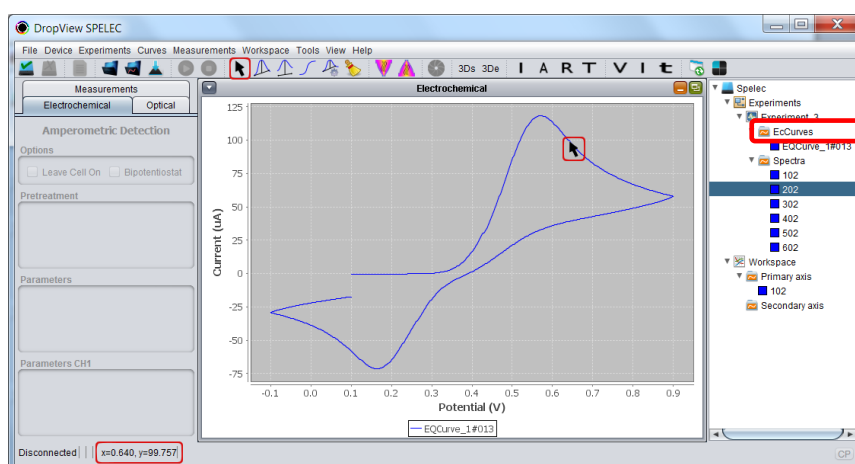
Po pojawieniu się okna : **No dark and reference, Do you want to continue?**
Wybrać **Yes**



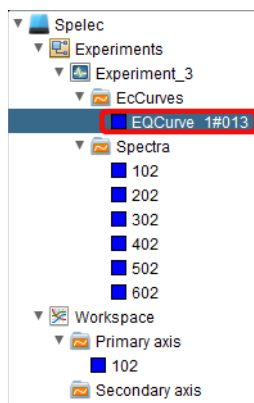


Rys.10.

11. Zapisać wykonany pomiar w folderze **Pracownia Elektrochemiczna 2021** znajdujący się na dysku C. W tym folderze znajdują się trzy kolejne foldery: **Wtorek**, **Czwartek** i **Piątek**, które przeznaczone są dla kolejnych grup pracujących na pracowni. Studenci zapisują swoje pomiary w odpowiednim folderze wpisując w nazwie **nr ćwiczenia** i **literę odpowiadającą swojej parze**. Np. para B pracująca w środę od 10 i wykonująca ćwiczenie nr 3 zapisuje je jako **Cwicz 3 B** w folderze **Wtorek**, Jeśli pomiarów jest więcej dopisujemy w nazwie kolejne cyfry (Cwicz 3 B-1, Cwicz 3 B-2, Cwicz 3 B-3 ...itd.). Studenci po wykonanym ćwiczeniu kopiują potrzebne dane na pendrive. Uwaga komputery nie mają połączenia z Internetem. Nie usuwamy z dysku żadnych danych. Wszystkie zmierzone dane pozostają na dysku aż do uzyskania przez studenta zaliczenia.
12. Następnie należy odczytać wartość potencjału i natężenia prądu piku anodowego oraz określić zakres potencjałów początkowego i końcowego w którym będą prowadzone pomiary metodą *pulsowej voltamperometrii różnicowej* (**Differential pulse voltammetry**). W tym celu należy:
13.
 - a. Wybrać odpowiednią krzywą voltamperometryczną (Rys.11, 12).



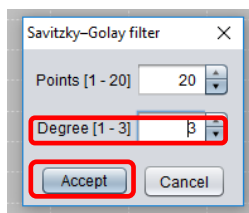
Rys. 11.



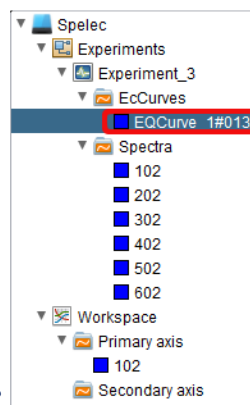
Rys. 12.

- b. W celu wygładzenia otrzymanej krzywej woltamperometrycznej należy nacisnąć prawym klawiszem myszy na nazwę krzywej **EcCurve_xxx** wybrać opcję **smooth**, a następnie w metodzie **Savitzky-Golay filter** wybrać **3** w oknie **Degree (1-3)** i **Accept** (Rys. 13 i 14)

c.

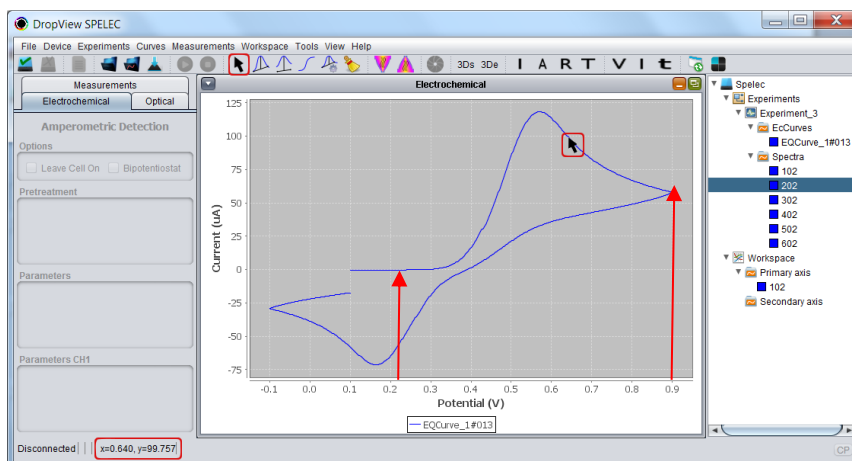


Rys. 13.



Rys. 14.

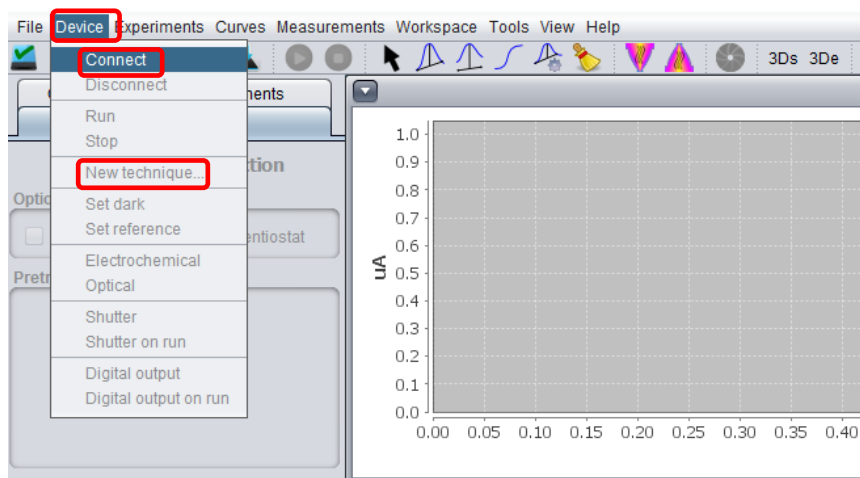
14. Po wygładzeniu również zapisać otrzymaną krzywą woltamperometryczną a następnie ustalić zakres potencjałów dla techniki *pulsowej woltamperometrii różnicowej* **Differential pulse voltammetry**.



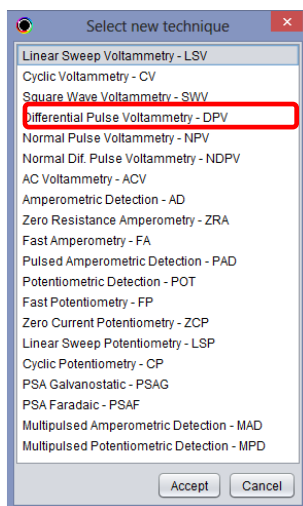
Rys.15.

Wykonanie prostej wzorcowej techniki *pulsowej voltamperometrii różnicowej* (Differential pulse voltammetry - DPV).

- :
1. Do czystego i suchego naczynka voltamperometrycznego przenieść 10 ml roztworu wzorcowego jonów azotanowych(III) o stężeniu 5×10^{-4} mol/l.
 2. Naczynko zamontować w statywie.
 3. Do teflonowej pokrywy naczynka elektrochemicznego wprowadzić kolejno: nasyconą elektrodę kalomelową (opłukaną wodą destylowaną i osuszoną bibułą), platynową elektrodę roboczą i platynową elektrodę pomocniczą. **Platynową elektrodę roboczą przed umieszczeniem w pokrywie dokładnie wypolerować na filcowej podkładce i opłukać wodą destylowaną. Tak postępować przed każdym pomiarem DPV.**
 4. Elektrody połączyć z zaciskami przewodów oznaczonych następującymi literami:
nasyconą elektrodę kalomelową z zaciskiem oznaczonym literką **R (kolor niebieski)**
platynową elektrodę roboczą z zaciskiem oznaczonym literką **W (kolor czerwony)**
platynową elektrodę pomocniczą z zaciskiem oznaczonym literką **A (kolor czarny)**
 5. W menu głównym w zakładce **Device** wcisnąć polecenie **New technique** (Rys. 16) i wybrać technikę pomiarową **Differential Pulse Voltammetry** (Rys. 17)



Rys.16.

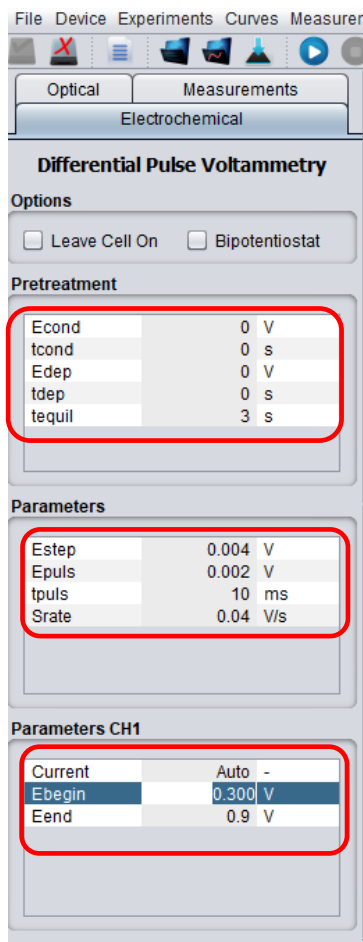


Rys. 17.

6. W oknie **Measurement Parameters** wprowadzić parametry prowadzenia pomiaru. W tym celu należy przejść do menu **Measurement** i w wyświetlonym oknie **Parameters** ustawić parametry pomiaru (Rys.18).

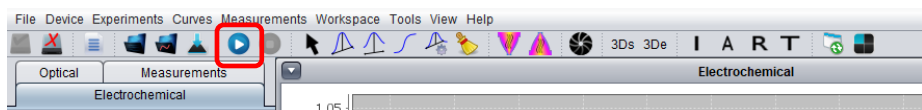
E cond = 0 V
t cond = 0 s
E dep= 0 V
T dep = 0 s
t equill =3 s
E step = 0.004 V
E puls = 0.002 s
t puls= 10 ms
S rate = 0.04 V/s

Current = Auto
E begin =0.3 V
E end = 0.9 V



Rys. 18.

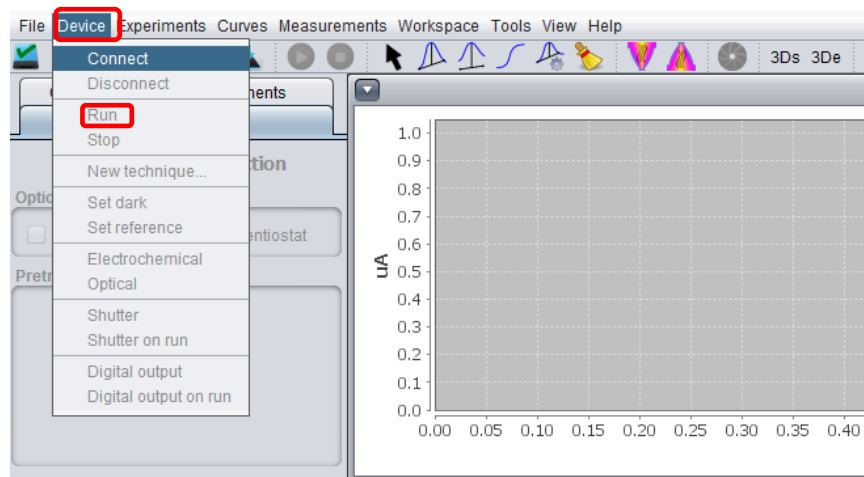
7. W menu głównym naciskając ikonę:  (Rys. 19).



Rys. 19

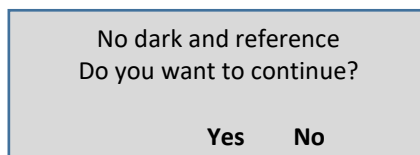
lub

W oknie **Measurement**, naciskając przycisk **Run** (Rys. 20) wykonać woltamogram pierwszego roztworu wzorcowego.

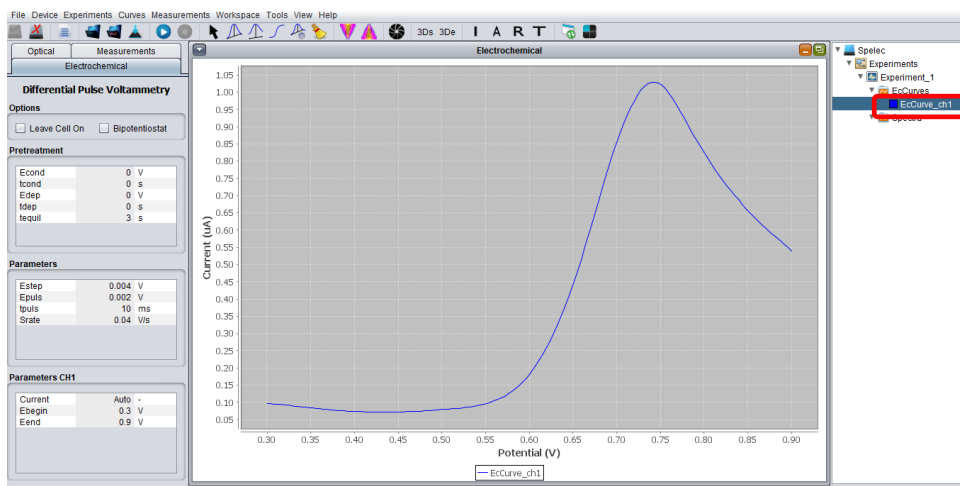


Rys.20.

Przy każdym pomiarze po pojawieniu się okna : **No dark and reference, Do you want to continue?** Wybrać **Yes**:

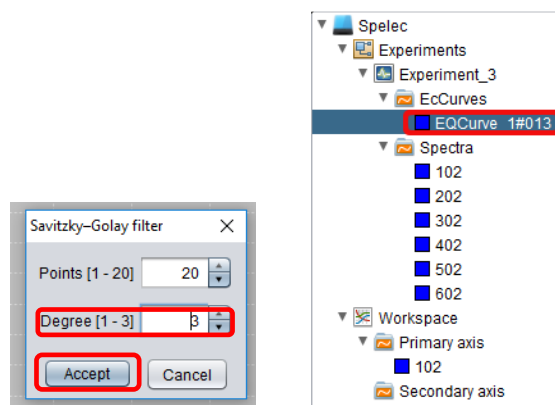


8. Zapisać wykonany pomiar w folderze **Pracownia Elektrochemiczna 2021** znajdujący się na pulpicie laptopa. W tym folderze znajdują się trzy kolejne foldery: **Wtorek**, **Czwartek** i **Piątek**, które przeznaczone są dla kolejnych grup pracujących w ramach przedmiotu. Studenci zapisują swoje pomiary w odpowiednim folderze wpisując w nazwie: **nr ćwiczenia i literę odpowiadającą swojej parze**. Np. para B pracująca we wtorek i wykonująca ćwiczenie nr 3 zapisuje je jako: **Cwicz3B** w folderze **Wtorek**, Jeśli pomiarów jest więcej dopisujemy w nazwie kolejne cyfry (Cwicz3B-1, Cwicz3B-2, Cwicz3B-3 ...itd.). Studenci po wykonanym ćwiczeniu kopiują potrzebne dane na pendrive. **Uwaga: komputery nie mają połączenia z Internetem**. Nie usuwamy z dysku żadnych danych. Wszystkie zmierzone dane pozostają na dysku aż do uzyskania przez Studenta zaliczenia.
9. Następnie, należy odczytać wartość potencjału i natężenia prądu otrzymanego sygnału. W tym celu należy:
 - a. Wybrać odpowiednią krzywą woltamperometryczną (Rys. 21).



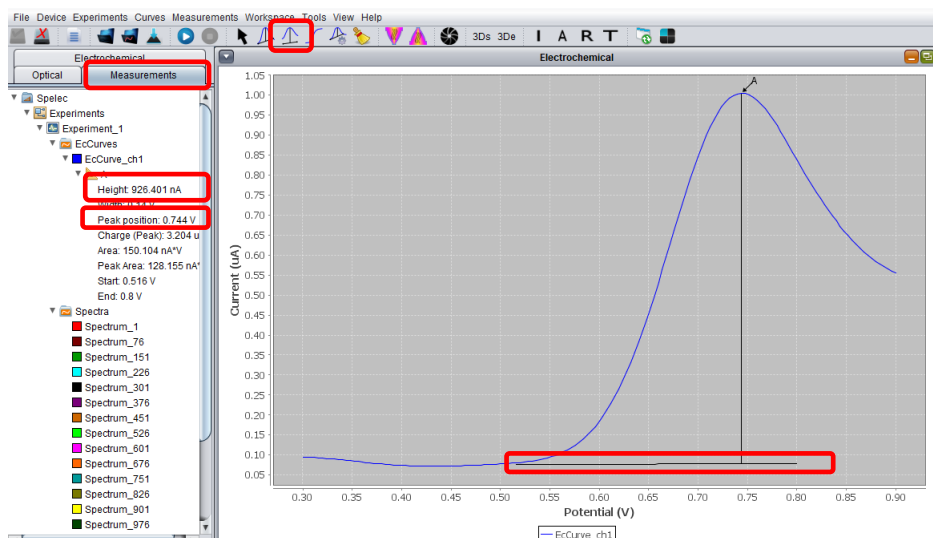
Rys. 21.

- b. Naciskając prawym klawiszem myszy na nazwę krzywej **EcCurve_xxx** wybrać opcję **smooth**, a następnie w metodzie **Savitzky-Golay filter** wybrać **3** w oknie **Degree (1-3)** i **Accept** (Rys. 22)



Rys. 22.

- c. Wybrać i uaktywnić każdą krzywą naciskając na jej nazwę w oknie z prawej strony **Rys. 22.** (podświetlając ją) a następnie naciskając (z lewej strony) na ikonę **Free measurement tool** narysować styczną do początkowej części krzywej voltamperometrycznej (części związanej tylko z występowaniem prądu pojemnościowego). W tym celu należy pojedynczo kliknąć lewym przyciskiem myszy i (nie trzymając dłużej naciśniętego lewego klawisza myszy) poprowadzić styczną poza maksimum prądowe krzywej voltamperometrycznej a następnie w oknie **Measurements** odczytać wartości potencjału piku (**Peak position**) i prądu piku (**Height**) Rys. 23).



Rys. 23.

- d. Odczytane wartości potencjałów pików oraz natężeń prądów pików należy umieścić w tabeli 2.

- e. Pomiary powtórzyć dla kolejnych roztworów wzorcowych.

Tab. 2. Wartości odczytanych potencjałów i natężeń prądów pików.

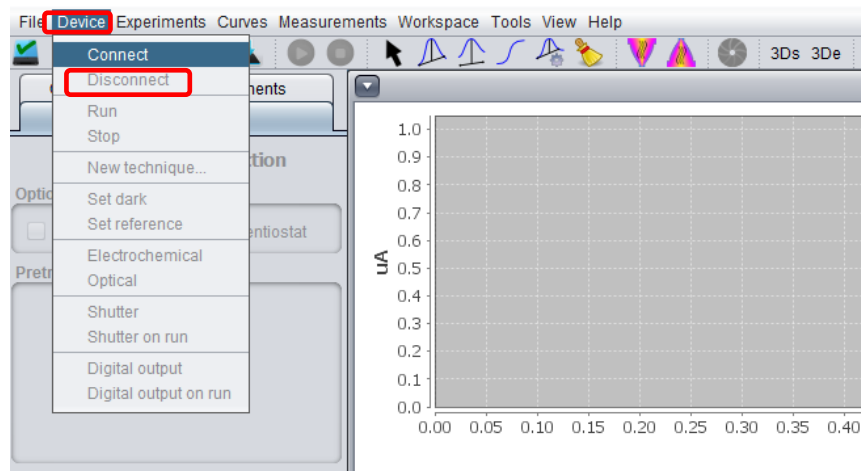
	E_p [V]	I_p [A]
I wzorzec o $c=5 \times 10^{-5}$ mol/l		
II wzorzec o $c=7.5 \times 10^{-5}$ mol/l		
III wzorzec o $c=1.0 \times 10^{-4}$ mol/l		
IV wzorzec o $c=2.5 \times 10^{-4}$ mol/l		
V wzorzec o $c=5.0 \times 10^{-4}$ mol/l		
VI wzorzec o $c=7.5 \times 10^{-4}$ mol/l		
Próbka wody		

1. **Pomiar próbki badanej techniką *pulsowej voltamperometrii różnicowej* (Differential pulse voltammetry - DPV).**

1. Do kolbki o objętości 10 ml pobrać 2 ml badanej wody kranowej, uzupełnić do kreski roztworem KCl o stężeniu 1.0 mol/l i dokładnie wymieszać jej zawartość.
2. Wykonać pomiar techniką *pulsowej voltamperometrii różnicowej* (**Differential Pulse Voltammetry**) przy zastosowaniu tych samych parametrów jak przy wykonywaniu prostej wzorcowej, odczytać wartość potencjału oraz natężenia prądu otrzymanego sygnału oraz zapisać je w tabeli 2.

Zakończenie pomiarów

1. Po wykonaniu pomiarów należy dokładnie umyć wodą destylowaną układ elektrod, naczynko elektrochemiczne, oraz używane kolbki i pipety.
2. Wypolerować na podkładce filcowej elektrodę roboczą i ponownie opłukać ją wodą destylowaną.
3. Elektrodę odniesienia należy umieścić w kolbce z nasyconym roztworem KCl.
4. Wyłączyć program: w menu **Device** –naciśnąć **Disconnect** (Rys. 24), następnie wyłączyć laptop oraz listwę zasilającą.



Rys. 24.

Wykonanie sprawozdania i opracowanie wyników:

1. Krótko opisać zastosowaną metodę woltamperometryczną wraz z reakcjami zachodzącymi na elektrodzie platynowej podczas elektrotleniania jonów azotanowych(III).
2. Wykonać wykres zależności $I=f(c)$ dla roztworów wzorcowych, wyznaczyć równanie prostej wzorcowej.
3. Obliczyć wartość stężenia jonów azotanowych(III) w próbce wody wodociągowej do analizy.
4. We wnioskach zinterpretować uzyskane wyniki.

Środki ostrożności

1. W trakcie wykonywania ćwiczenia Studenci powinni nosić okulary i odzież ochronną.
2. Roztworów nie należy wdychać i pipetować ustami.
3. Identyfikacja zagrożeń:
 - roztwory azotanu(III) sodu i roztwór chlorku potasu działają szkodliwie po połknięciu,
 - pozostałe roztwory wykorzystywane w ćwiczeniu nie zostały sklasyfikowane jako niebezpieczne.

Pierwsza pomoc

- w razie kontaktu ze skórą: spłukać dużą ilością wody.
- w razie kontaktu z oczami: przepłukać dużą ilością wody, przy szeroko otwartej powiece, usunąć soczewki kontaktowe jeśli są.
- w przypadku wystąpienia podrażnień skontaktować się z lekarzem.
- w razie spożycia: przepłukać usta wodą, podać do wypicia niewielką ilość wody i skontaktować się z lekarzem.