



Application Note AN-SEC-003

Celda espectroelectroquímica UV-Vis para electrodos convencionales

Nueva celda para estudios espectroelectroquímicos en medios acuosos y orgánicos

En esta nota de aplicación se describe una novedosa célula espectroelectroquímica UV-Vis para electrodos convencionales. El nuevo dispositivo está diseñado para enfocar la luz sobre la superficie del electrodo de trabajo con el fin de obtener la información espectroscópica asociada a los procesos electroquímicos que tienen lugar durante el experimento. El material seleccionado para la

fabricación de la célula de reflexión facilita mediciones espectroelectroquímicas precisas tanto en soluciones acuosas como en disolventes orgánicos. Para demostrar el excelente rendimiento de la célula espectroelectroquímica UV-Vis, se realizó un estudio de dos sistemas electroquímicos diferentes. Los resultados del estudio se discuten en esta nota de aplicación.

Las mediciones que se muestran en este estudio se realizaron utilizando la célula espectroelectroquímica UV-Vis para electrodos convencionales (REFLECELL-C) de Metrohm DropSens. Esta novedosa célula negra con un sistema magnético de fácil apertura y cierre consta de dos piezas de PEEK (**Figura 1**). La superior contiene un orificio central para introducir la sonda

óptica, cuya posición con respecto al electrodo de trabajo (WE) está optimizada gracias a una pieza de sujeción. Además, tiene cuatro aberturas para los electrodos contador (CE) y de referencia (RE) y el flujo de aire, pero estos espacios pueden cerrarse con tapones.



Figura 1. REFLECELL-C, la célula UV-Vis para electrodos convencionales. Vista interior (L) y célula completamente montada con WE, CE, RE y fibra óptica sujetada con pieza de sujeción para un posicionamiento óptimo (R).

La parte superior de la pieza inferior tiene un compartimento para anadir 3 mL de solución de muestra (**Figura 2**). La parte inferior de la pieza inferior tiene un pequeño hueco para colocar una junta tórica que impide la fuga de solución. El electrodo de trabajo se fija mediante una pieza de sujeción. Por último, se utiliza un soporte para estabilizar toda la célula y facilitar la realización de las mediciones. El montaje completo incluye la REFLECELL-C en combinación con un instrumento SPELEC (SPELEC) y

una sonda de reflexión UV-Vis (RPROBE-VIS-UV) (**Figura 1**). Se utilizaron electrodos Metrohm de platino (6.09395.024), acero (6.0343.110) y Ag/AgCl (6.0728.120) como WE, CE y RE, respectivamente. SPELEC is controlled with DropView SPELEC software. DropView SPELEC is a dedicated software that provides spectroelectrochemical information and includes a variety of tools to perform the treatment and analysis of the collected data.

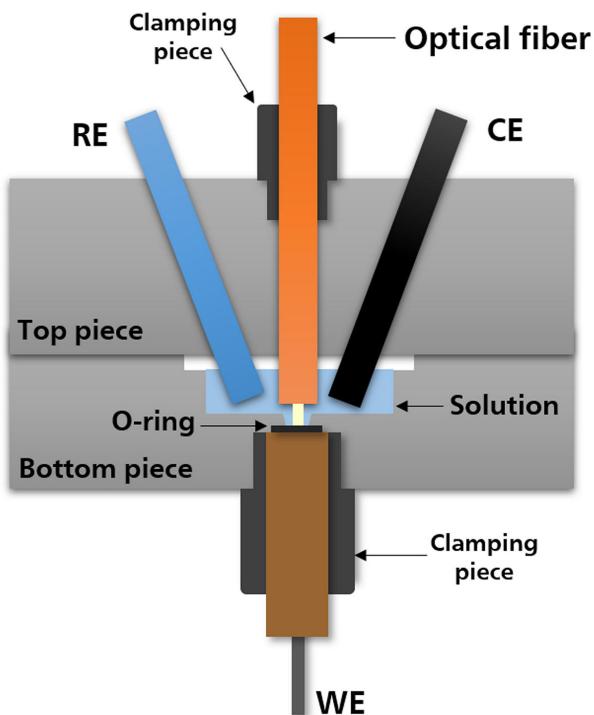


Figure 2. Sección transversal ilustrada del REFLECELL-C para electrodos convencionales.

Los experimentos espectroelectroquímicos de este estudio se realizaron tanto en soluciones acuosas como en disolventes orgánicos. Se seleccionó el par redox ferrocianuro/ferricianuro (un sistema casi reversible muy utilizado en espectroelectroquímica) para validar la célula descrita. Las dos formas redox son espectroscópicamente distinguibles: el ferricianuro presenta dos bandas de absorción a 310 y 420 nm, mientras que el ferrocianuro no presenta ninguna banda. Para las pruebas con medios acuosos, las mediciones espectroelectroquímicas se realizaron en una solución de 0,1 mol/L de KNO₃ que contenía 10 mmol/L de ferrocianuro. La voltamperometría cíclica se realizó barriendo el potencial de -0,20 V a

+0,60 V y de vuelta a -0,20 V, con una velocidad de barrido de 0,05 V/s. La información óptica se registró utilizando un tiempo de integración de 10 ms (barridos para promediar: 2). La **Figura 3a** muestra que se observan los picos esperados; el ferrocianuro se oxida a ferricianuro durante el barrido hacia adelante (+0,27 V), mientras que la reducción del ferricianuro (que se generó previamente) a ferrocianuro se detecta en el barrido hacia atrás (+0,15 V). Aunque se registraron más de 1500 espectros durante todo el experimento, en la **Figura 3b** se muestra una selección de seis para visualizar mejor los resultados ópticos. La banda de absorción a 420 nm está bien definida en el ejemplo.

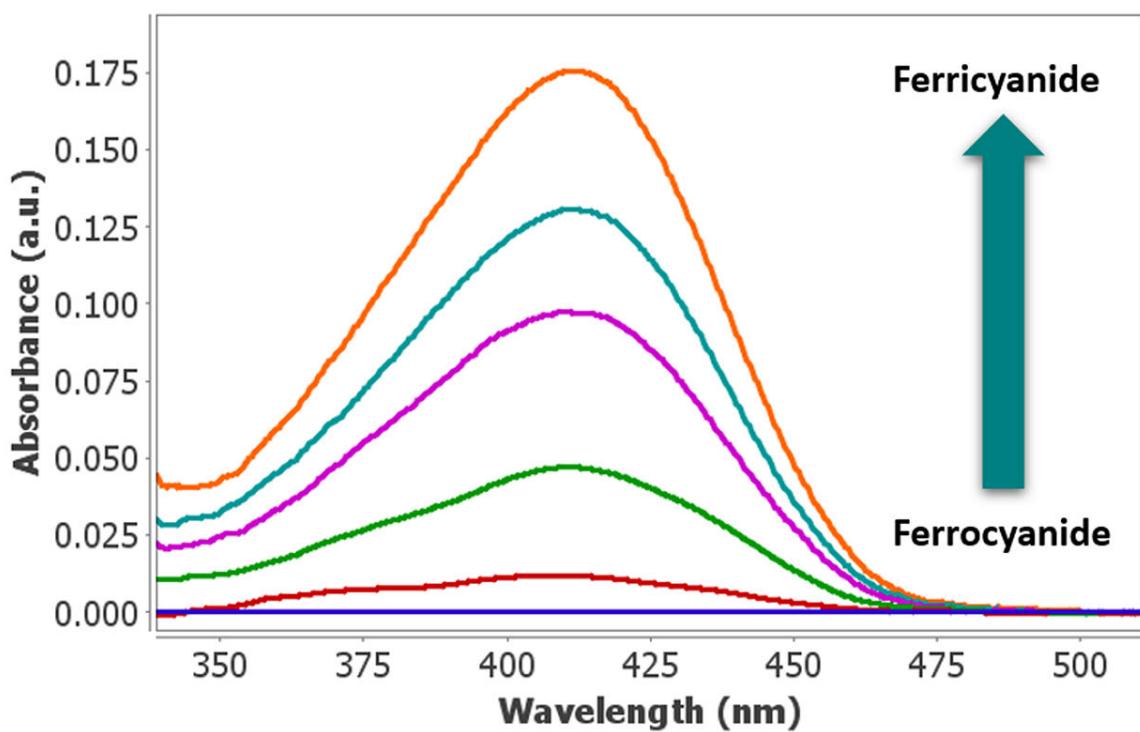
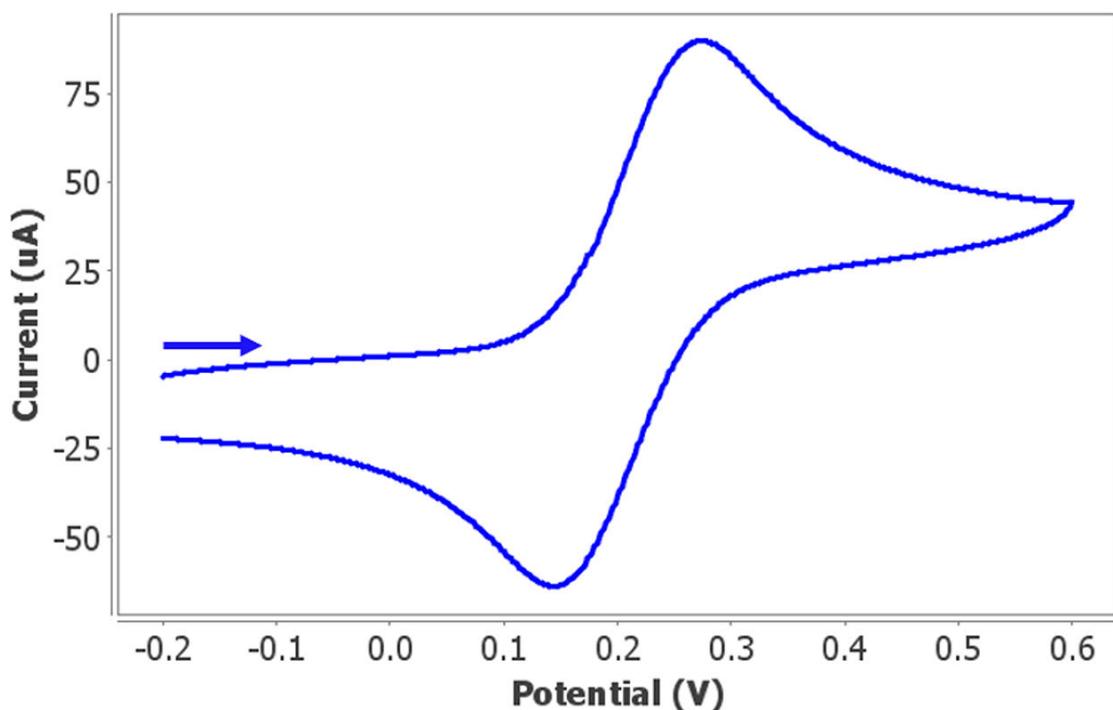
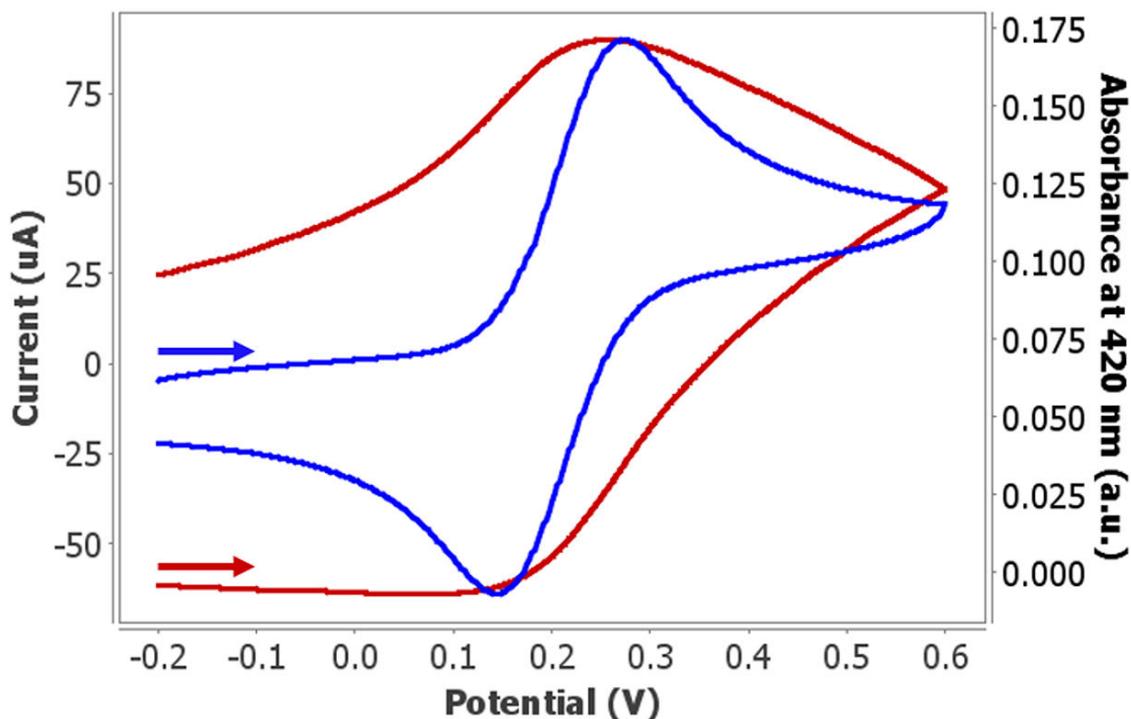


Figure 3. (a) Voltamperograma cíclico y (b) espectros UV-Vis registrados en una solución acuosa de 10 mmol/L de ferrocianuro y 0,1 mol/L de nitrato potásico. El potencial se escaneó de -0,20 V a +0,60 V y de vuelta a -0,20 V a 0,05 V/s. El tiempo de integración fue de 10 ms. El tiempo de integración fue de 10 ms.

APLICACIÓN: MEDIOS ACUOSOS Y ORGÁNICOS

Para comprender el comportamiento espectroelectroquímico, la evolución de la banda a 420 nm con el potencial se calculó directamente con el software DropView SPELEC y se muestra en rojo en la Figura 4a. Al principio del experimento, de -0,20 V a +0,12 V, no se detectan bandas. Sin embargo, cuando comienza la oxidación del ferrocianuro (señal EC, línea azul), la absorción a 420 nm aumenta durante el barrido hacia delante pero también en el barrido hacia atrás hasta +0,26 V cuando comienza la reducción del ferrocianuro. Finalmente, la absorción

disminuye a un potencial inferior a +0,26 V durante la reducción del ferrocianuro en el barrido catódico. Además, en la Figura 4b la línea verde muestra el voltabsortograma derivado relevante ($d\text{Abs}/dt$ vs. potencial) a 420 nm. Esta curva derivada coincide casi perfectamente con el voltamperograma cíclico (mostrado en azul), demostrando que los cambios espectroscópicos sólo están relacionados con los procesos faradaicos-en este caso, la interconversión entre ferro y ferricianuro.



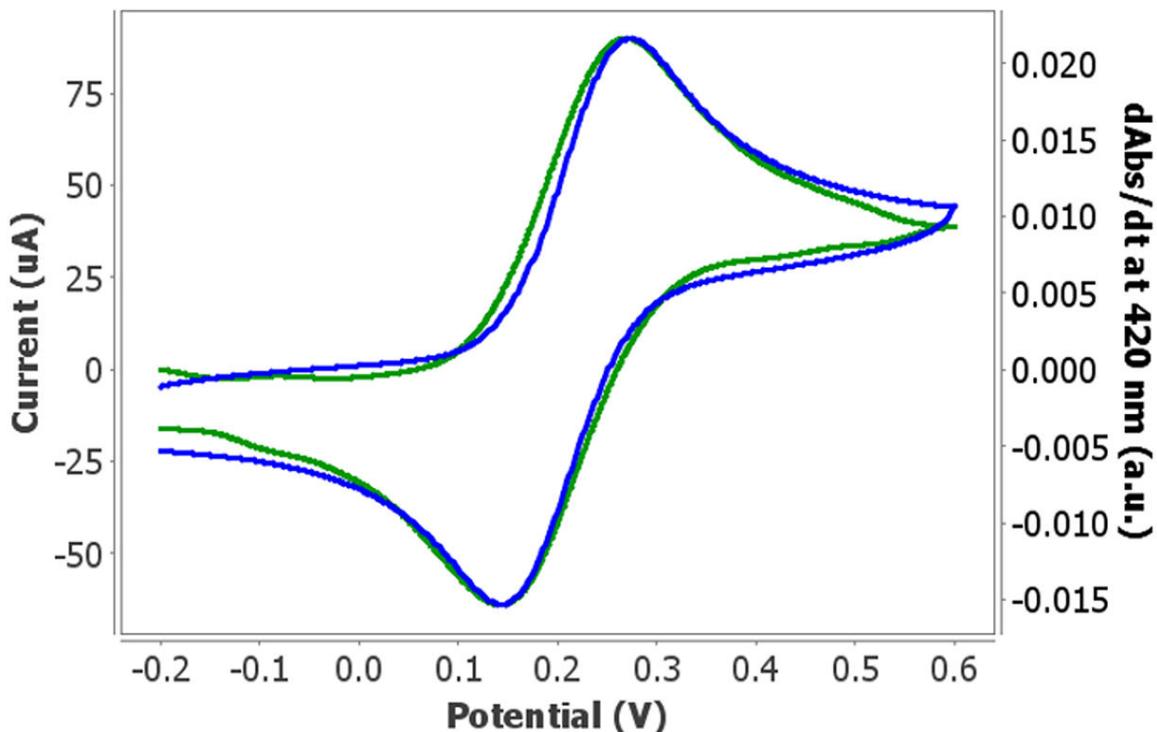


Figure 4. (a) Evolución de la absorción y (b) el voltabsortograma derivado a 420 nm con el cambio de potencial.

La célula espectroelectroquímica también se probó en disolventes orgánicos. Como prueba de concepto, se seleccionó el acetonitrilo como disolvente. Se realizó un experimento espectroelectroquímico UV-Vis con una solución de 1 mmol/L de ferroceno y 0,1 mol/L de TBA (hexafluorofosfato de tetrabutilamonio) en acetonitrilo. Utilizando voltamperometría cíclica, el potencial se barrió de +0,10 V a +0,70 V y de vuelta a +0,10 V con una velocidad de barrido de 0,05 V/s. La

figura 5a muestra la oxidación electroquímica del ferroceno al ion ferrocenio a +0,46 V en el barrido hacia delante, y su reducción reversible a +0,37 V en el barrido hacia atrás. Los espectros mostrados en la **Figura 5b** se registraron utilizando un tiempo de integración de 5 ms (barridos para promediar: 4). Se observan claramente las dos bandas de absorción características a 275 y 610 nm asociadas al ion ferrocenio.

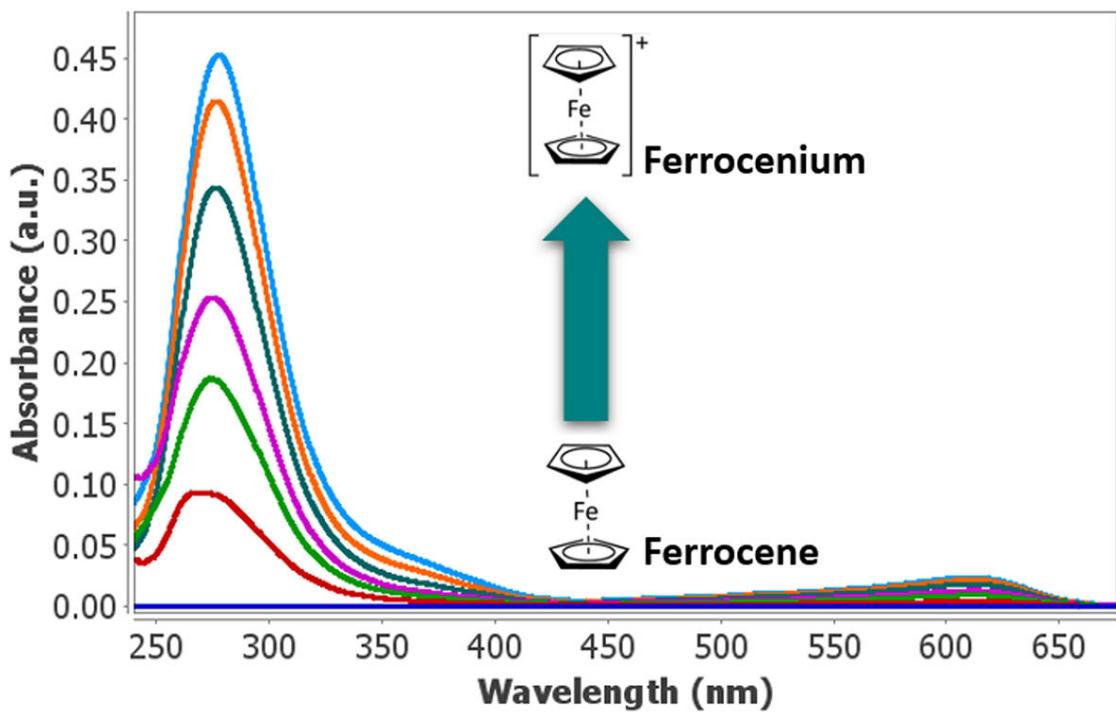
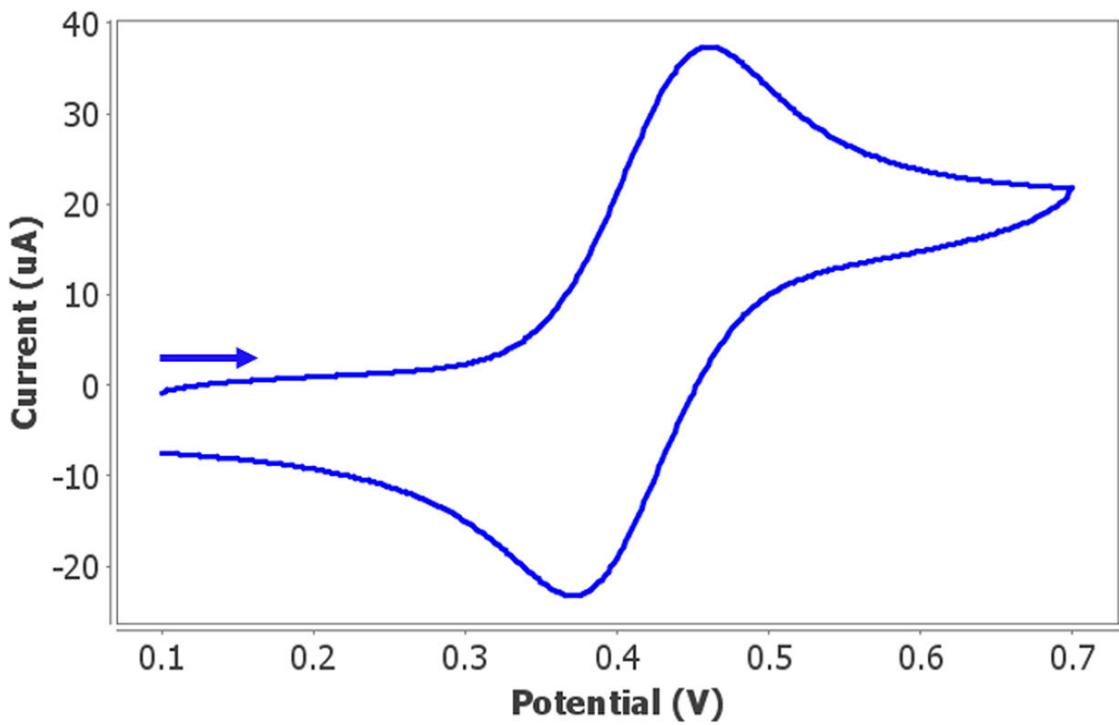
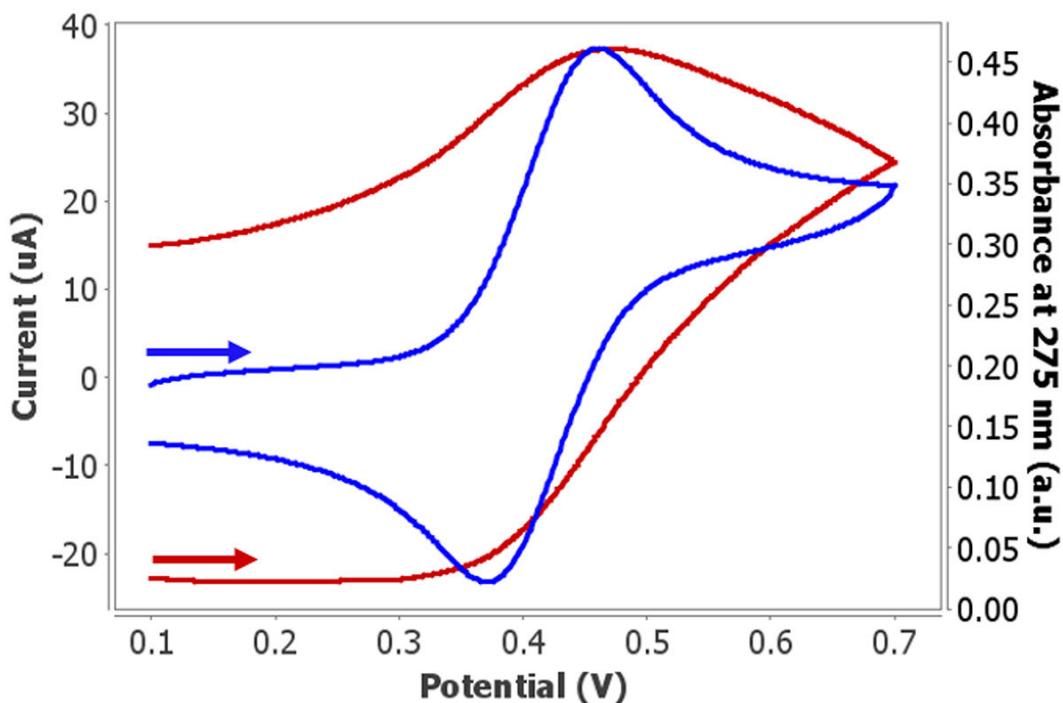


Figure 5. (a) Voltamperograma cíclico y (b) espectros UV-Vis registrados en una solución de 1 mmol/L de ferroceno y 0,1 mol/L de TBA en acetonitrilo. El potencial se barrió de +0,10 V a +0,70 V y de nuevo a +0,10 V. El tiempo de integración fue de 5 ms.

La evolución de la banda a 275 nm con el potencial (línea roja en la **Figura 6a**) muestra que la absorbancia aumenta a partir de +0,32 V cuando se produce la oxidación del ferroceno (línea azul). El valor de absorción aumenta durante el barrido anódico, así como en el primer segmento del barrido catódico. A potenciales inferiores a +0,47 V, la absorbancia disminuye debido a la reducción del ion ferrocenio a ferroceno. El mismo análisis se realizó con la banda a 610 nm, y se observó el mismo comportamiento spectroelectroquímico. Se puede concluir que ambas

bandas están relacionadas con el ion ferrocenio generado durante la oxidación del ferroceno. Además, el voltabsortograma derivado ($dAbs/dt$ vs. potencial) a 610 nm se obtuvo directamente en el software DropView SPELEC (línea verde en la **Figura 6b**). La señal coincide muy estrechamente con el voltamperograma cíclico (línea azul). Esto demuestra que los cambios ópticos sólo están relacionados con la oxidación y reducción electroquímica de la pareja ferroceno/ferrocenio.



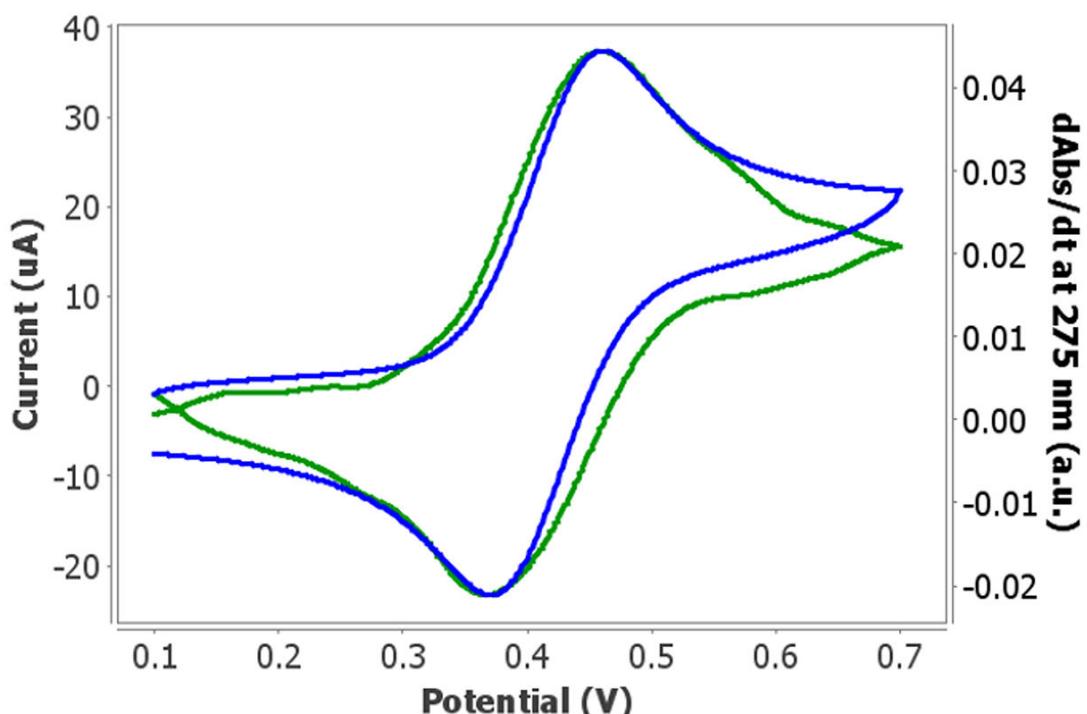


Figure 6. (a) Evolución de la absorción y (b) voltabsortograma derivado a 275 nm con el potencial.

CONCLUSIÓN

El desarrollo de una novedosa célula de reflexión para electrodos convencionales facilita la realización de medidas espectroelectroquímicas. Este dispositivo permite a los investigadores trabajar tanto en soluciones acuosas como en medios orgánicos gracias a su resistencia química. Esta importante propiedad es útil no sólo para realizar experimentos espectroelectroquímicos en la región UV-Vis, sino también en la región del infrarrojo cercano (NIR), ya

que se supera la tradicional limitación acuosa. Como prueba de concepto, en este estudio se ha validado la célula espectroelectroquímica monitorizando el comportamiento electroquímico de una solución acuosa de ferrocianuro y ferroceno en un disolvente de acetonitrilo. Se obtienen excelentes resultados con ambos experimentos, lo que demuestra la utilidad de la célula en diferentes medios.

NOTAS DE APLICACIÓN RELACIONADAS

AN-SEC-001 - Spectroelectrochemistry: an autovalidated analytical technique – Confirm results via two different routes in a single experiment

AN-SEC-002 - Gathering information from

spectroelectrochemical experiments – Calculation of electrochemical parameters from data
AN-RA-004 UV-Vis spectroelectrochemical monitoring of 4-nitrophenol degradation

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



Punta de electrodo de platino

Punta de electrodo de platino (Pt) para Autolab RDE, diámetro de disco de electrodo 3 mm, rosca M4. Gama de temperatura: 0...40 °C.



Electrodo de acero por separado

Electrodo auxiliar de acero para CVS



Electrodo de referencia Ag/AgCl

Sistema de referencia interno con electrolito c(KCl) = 3 mol/L. Para el uso con un recipiente de electrolito de plástico 6.1245.010.