

Misure spettroelettrochimiche

La spettroelettrochimica è un metodo sperimentale che combina una misurazione elettrochimica accoppiata ad una misurazione spettroscopica *in situ*. La misura spettroscopica può essere eseguita sia in trasmittanza che in assorbanza. La luce viene utilizzata per sondare le immediate vicinanze dell'elettrodo di

lavoro situato nella cella. La misurazione spettroscopica fornisce utili informazioni complementari durante una misurazione elettrochimica. Può essere utilizzato per identificare intermedi di reazione o strutture di prodotto, durante una misurazione elettrochimica.

SCELTA DELLO SPETTROFOTOMETRO

In questa Application Note è stato utilizzato lo spettrofotometro Autolab (vedi **Figura 1**). Questo dispositivo è direttamente integrato nel software NOVA e può essere controllato durante una misurazione elettrochimica.

Lo spettrofotometro è controllato tramite un'interfaccia USB da NOVA. Lo spettrofotometro può acquisire uno spettro nell'intervallo specificato ogni volta che l'Autolab invia un impulso TTL allo spettrofotometro, utilizzando un cavo dedicato.

Le misure descritte nella Application Note vengono eseguite in modalità di trasmissione.

Lo spettrofotometro è collegato a un portacuvette mediante fibre ottiche. Il portacuvette è collegato a una sorgente luminosa Autolab. Questa sorgente di



Figure 1. Lo spettrofotometro Autolab.

luce copre un intervallo da 200 nm a 2500 nm. La sorgente luminosa può essere collegata all'Autolab tramite un cavo dedicato, consentendo di comandare a distanza l'otturatore della sorgente luminosa utilizzando un impulso TTL.

CONDIZIONI DI ANALISI

La cuvetta elettrochimica è dotata di un elettrodo di lavoro a rete Pt e di un contro elettrodo Pt. L'elettrodo di riferimento è un piccolo elettrodo Ag/AgCl 3 M KCl che può essere inserito nel coperchio della cuvetta. Il percorso ottico è di 1 mm.

La cuvetta viene riempita con alcuni ml di soluzione ferrocianuro di potassio 0,05 M ($K_4[Fe(CN)_6]$). Questa

soluzione è di colore giallo pallido. Quando il ferrocianuro di potassio viene ossidato in ferricianuro di potassio ($K_3[Fe(CN)_6]$), la soluzione diventa arancione. Questa reazione di trasferimento di elettroni può quindi essere seguita dalla spettroscopia di luce visibile.

Il campo di misura dello spettrofotometro è definito nel software, vedi **figura 2**.

Le misurazioni elettrochimiche sono state eseguite utilizzando la voltammetria a scansione lineare. Durante la misurazione elettrochimica, viene inviato un trigger allo spettrofotometro ogni 10 punti. Per ogni 10 punti dati nella misura elettrochimica, viene acquisito uno spettro, utilizzando le impostazioni definite nel software (vedi **figura 2**).

Spectrophotometer display

Start wavelength	175	nm
Stop wavelength	1333	nm
Integration time	10	ms
Number of averages	1	
Measurement mode	Continuous	

Start

Figure 2. Impostazioni software utilizzate per controllare lo spettrofotometro.

All'inizio della misurazione vengono effettuate due misurazioni aggiuntive per determinare lo spettro

scuro (linea blu in **Figura 3**) e lo spettro di riferimento (linea rossa in **Figura 3**).

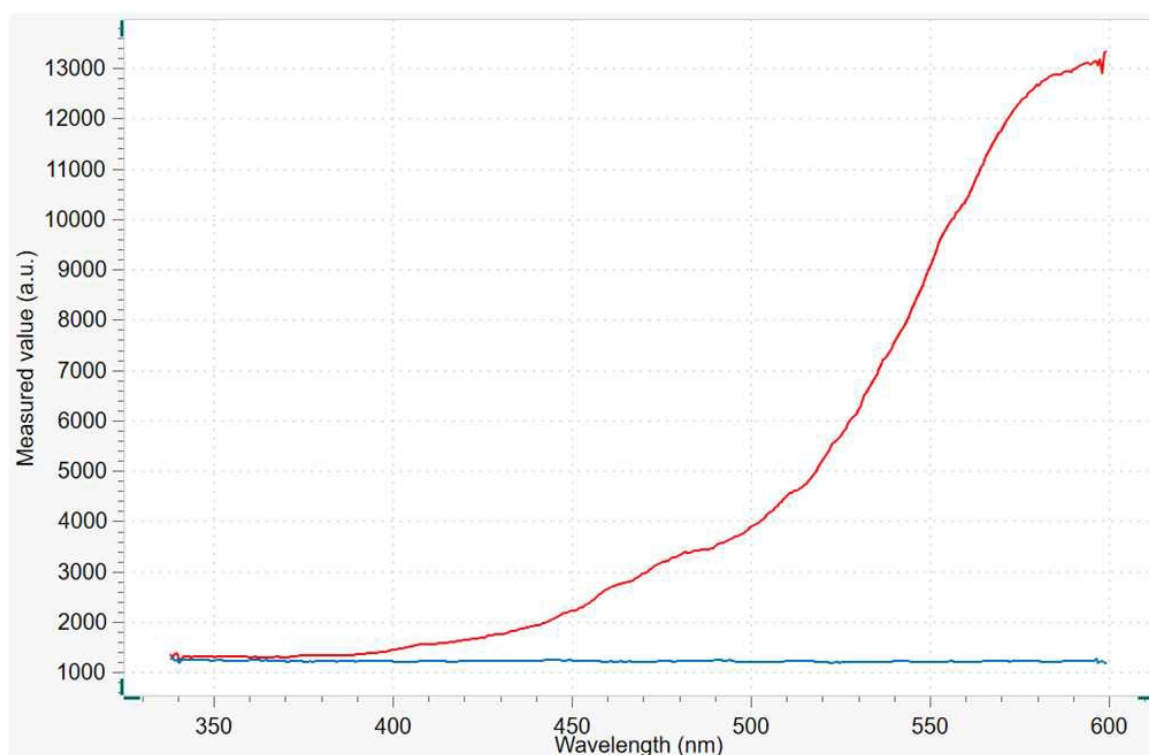


Figure 3. Spettro scuro (linea blu) e spettro di riferimento (linea rossa) registrati all'inizio della misurazione.

Viene registrato un singolo spettro scuro e di riferimento per l'intero esperimento. Questi spettri

vengono registrati al potenziale di inizio della misurazione della voltammetria a scansione lineare.

RISULTATI DI ANALISI

La figura 4 mostra una tipica voltammetria a scansione lineare registrata per il sistema

ferrocianuro/ferricianuro.

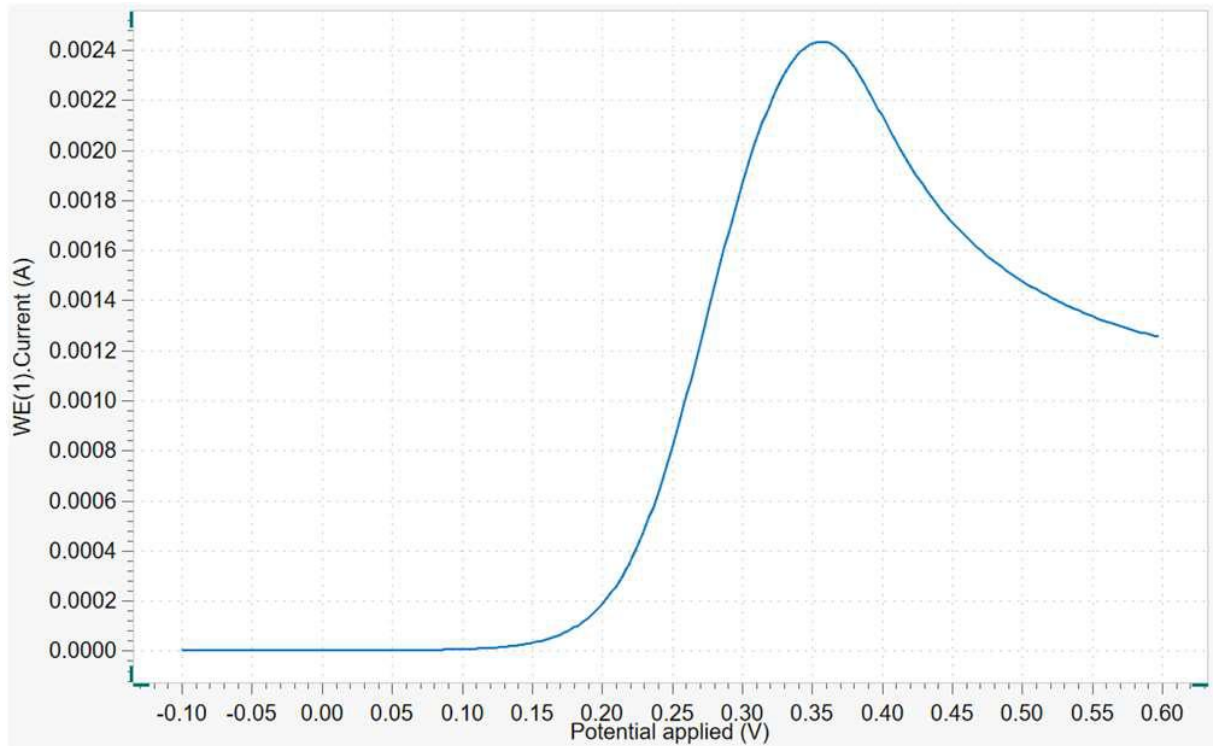


Figure 4. Tipico voltammogramma a scansione lineare per l'ossidazione del ferrocianuro.

Al termine della misura della voltammetria a scansione lineare, i dati spettroscopici vengono recuperati dallo spettrofotometro e correlati ai dati

elettrochimici. L'intensità misurata viene convertita in assorbanza A, utilizzando la seguente equazione:

$$A = -\log\left(\frac{I - I_{Dark}}{I_{Reference} - I_{Dark}}\right) \quad 1$$

Dove I (a. u.) è l'intensità misurata, I_{Dark} (a. u.) è l'intensità del buio misurata e $I_{\text{Reference}}$ (a. u.) è l'intensità di riferimento misurata.

La **figura 5** mostra una sovrapposizione di spettri

registrati durante la scansione del potenziale di andamento positivo. Gli spettri mostrano un aumento dell'assorbanza a 425 nm, corrispondente alla formazione della forma ossidata del ferrocianuro.

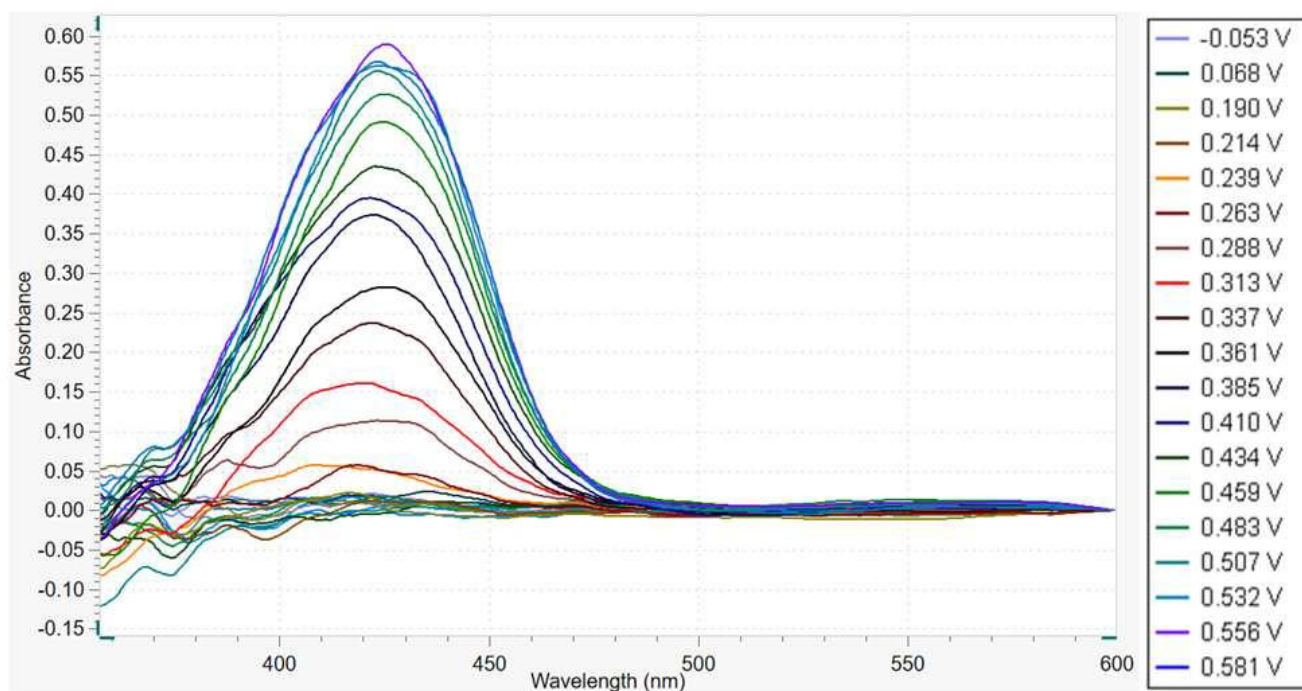


Figure 5. Sovrapposizione di spettri registrati tra 360 nm e 600 nm per aumentare i valori di potenziale.

L'aumento dell'assorbanza a 425 nm è coerente con lo spostamento del giallo osservato durante

l'ossidazione del complesso da Fe(II) a Fe(III).

CONCLUSIONI

Il software Autolab NOVA fornisce l'integrazione diretta degli spettrofotometri Autolab e delle sorgenti luminose. Combinato con una cuvetta elettrochimica adatta, la combinazione di questi strumenti insieme a qualsiasi potenziostato/galvanostato Autolab fornisce i mezzi per eseguire qualsiasi misura

spettroelettrochimica da un comodo software.

I dati spettroscopici ottenuti durante la misurazione possono essere direttamente correlati ai dati elettrochimici, fornendo così i mezzi per creare grafici 3D combinando i dati spettroscopici con i dati elettrochimici.

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



Autolab PGSTAT204

Il PGSTAT204 combina il minimo ingombro con un design modulare. Lo strumento comprende un potenziostato/galvanostato di base con una tensione conforme di 20 V e una corrente massima di 400 mA o 10 A in combinazione con il BOOSTER10A. Il potenziostato può essere ampliato in qualsiasi momento con un modulo aggiuntivo, per esempio il modulo per la spettroscopia di impedenza elettrochimica FRA32M (EIS).

Il PGSTAT204 è uno strumento economico, che può essere posizionato ovunque in laboratorio. Gli ingressi e le uscite analogici e digitali sono disponibili per controllare gli accessori e i dispositivi esterni Autolab. Il PGSTAT204 include un integratore analogico integrato. In combinazione con il potente software NOVA può essere utilizzato per la maggior parte delle tecniche elettrochimiche standard.



Autolab PGSTAT302N

Questo potenziostato/galvanostato di fascia elevata e ad alta corrente, con una tensione di 30 V e una larghezza di banda di 1 MHz, combinato con il nostro modulo FRA32M, è appositamente progettato per la spettroscopia di impedenza elettrochimica.

Il PGSTAT302N è il successore del famoso PGSTAT30. La corrente massima è 2 A, l'intervallo di corrente può essere esteso a 20 A con il BOOSTER20 A, la risoluzione di corrente è 30 fA in un intervallo di corrente di 10 nA.



Spettrofotometro Autolab UA

Lo spettrofotometro Autolab UA è un dispositivo compatto per le applicazioni negli spettri di lunghezza d'onda UV/VIS/NIR (da 200 nm a 1100 nm). Questo strumento è progettato per lavorare in combinazione con tutti gli strumenti Autolab potentiostat/galvanostat ed è supportato dal software NOVA. Lo spettrofotometro può funzionare mediante controllo manuale o può essere sincronizzato con misure elettrochimiche. Questo assicura tempistiche precise quando si effettuano le misure e consente di ottenere una correlazione diretta tra i dati elettrochimici e spettroscopici.



Spettrofotometro Autolab UB

Lo spettrofotometro Autolab UB è un dispositivo compatto per le applicazioni nell'intervallo di lunghezza d'onda UV/VIS (da 200 nm a 850 nm). Questo strumento è stato progettato per lavorare in combinazione con tutti i potenziostati/galvanostati Autolab ed è supportato dal software NOVA. Lo spettrofotometro può funzionare mediante controllo manuale o può essere sincronizzato con misure elettrochimiche. Questo assicura tempistiche precise quando si effettuano le misure e consente di ottenere una correlazione diretta tra i dati elettrochimici e spettroscopici.



Kit spettrofotometro Autolab UV/VIS/NIR

Il kit spettrofotometro Autolab UV/VIS/NIR consiste di: spettrofotometro UA, sorgente di luce, cavi in fibra e due tipi di cavi di innesco DIO.



Kit spettrofotometro Autolab UV/VIS

Il kit spettrofotometro Autolab UV/VIS consiste di: spettrofotometro UB, sorgente di luce, cavi in fibra e due tipi di cavi di innesco DIO.



Software avanzato per la ricerca elettrochimica

NOVA è il pacchetto software progettato per controllare tutti gli strumenti Autolab con interfaccia USB.

Progettato da elettrochimici per elettrochimici e integrando oltre due decenni di esperienza degli utenti e la più recente tecnologia software .NET, NOVA offre più potenza e maggiore flessibilità al vostro potenziostato/galvanostato Autolab.

NOVA offre le seguenti caratteristiche uniche:

- editor di sequenza potente e flessibile
- chiara visione dei dati in tempo reale rilevanti
- potenti analisi dei dati e strumenti di plottaggio
- Controllo integrato per dispositivi esterni come dispositivi Metrohm Liquid Handling