



Application Note AN-SEC-003

Cella spettroelettrochimica UV-Vis per elettrodi convenzionali

Nuova cella per studi di spettroelettrochimica in mezzi acquosi e organici

Una nuova cella spettroelettrochimica UV-Vis per elettrodi convenzionali è descritta in questa Application Note. Il nuovo dispositivo è progettato per focalizzare la luce sulla superficie dell'elettrodo di lavoro al fine di ottenere le informazioni spettroscopiche associate ai processi elettrochimici che avvengono durante l'esperimento.

Il materiale selezionato per la fabbricazione della cella

di riflessione facilita misurazioni spettroelettrochimiche accurate sia in soluzioni acquose che in solventi organici. Per dimostrare le eccellenti prestazioni della cella spettroelettrochimica UV-Vis, è stato eseguito uno studio di due diversi sistemi elettrochimici. I risultati dello studio sono discussi in questa Application Note.

STRUMENTAZIONE E SOFTWARE

Le misurazioni mostrate in questo studio sono state eseguite utilizzando la cella spettroelettrochimica UV-Vis per elettrodi convenzionali (REFLECELL-C) di Metrohm DropSens. Questa nuova cella nera con un semplice sistema magnetico di apertura-chiusura è composta da due pezzi in PEEK (**Figura 1**). Quello superiore contiene un foro centrale per l'introduzione

della sonda ottica, la cui posizione rispetto all'elettrodo di lavoro (WE) è ottimizzata grazie ad un pezzo di bloccaggio. Dispone inoltre di quattro aperture per gli elettrodi contatore (CE) e di riferimento (RE) e flusso d'aria, ma questi spazi possono essere chiusi con tappi.



Figure 1. REFLECELL-C, la cella UV-Vis per elettrodi convenzionali. Vista interna (L) e cella completamente assemblata con WE, CE, RE e fibra ottica tenuta con pezzo di bloccaggio per un posizionamento ottimale (R).

La sezione superiore del pezzo inferiore ha uno scomparto per l'aggiunta di 3 mL di soluzione campione (**Figura 2**). La parte inferiore del pezzo inferiore ha un piccolo incavo per posizionare un O-ring che impedisce la fuoriuscita di soluzione. L'elettrodo di lavoro è fissato in posizione mediante un pezzo di bloccaggio. Infine, viene utilizzato un supporto per stabilizzare l'intera cella e facilitare

l'esecuzione delle misurazioni.

La configurazione completa include REFLECELL-C in combinazione con uno strumento SPELEC (SPELEC) e una sonda di riflessione UV-Vis (RPROBE-VIS-UV) (**Figura 1**). Gli elettrodi Metrohm in platino (6.09395.024), acciaio (6.0343.110) e Ag/AgCl (6.0728.120) sono stati utilizzati rispettivamente come WE, CE e RE.

SPELEC è controllato con il software DropView SPELEC. DropView SPELEC è un software dedicato che fornisce informazioni spettroelettrochimiche e include

una varietà di strumenti per eseguire il trattamento e l'analisi dei dati raccolti.

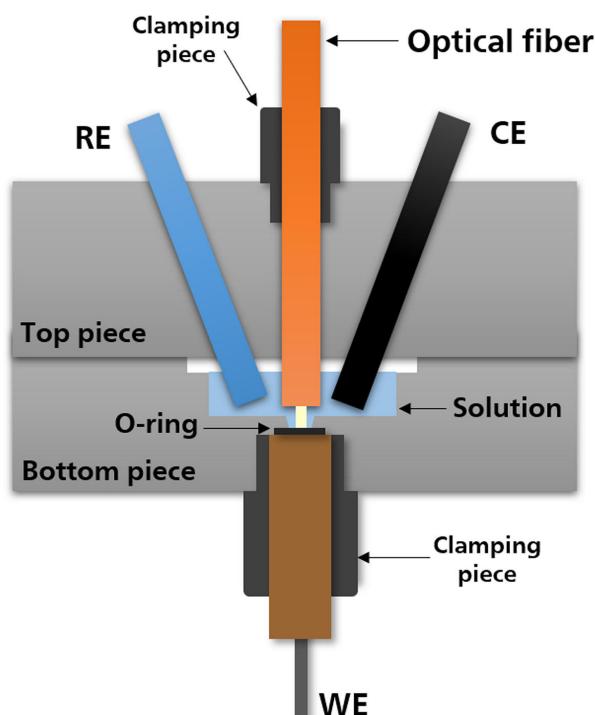


Figure 2. Sezione illustrata del REFLECELL-C per elettrodi convenzionali.

APPLICAZIONE: MEZZI ACQUOSI E ORGANICI

Gli esperimenti spettroelettrochimici in questo studio sono stati eseguiti in soluzioni acquose e in solventi organici. La coppia redox ferrocianuro/ferricianuro (un sistema quasi reversibile ampiamente utilizzato in spettroelettrochimica) è stata selezionata per convalidare la cella descritta. Le due forme redox sono distinguibili spettroscopicamente: il ferricianuro presenta due bande di assorbimento a 310 e 420 nm, mentre il ferrocianuro non presenta bande.

Per i test che coinvolgono mezzi acquosi, le misurazioni spettroelettrochimiche sono state effettuate in una soluzione di 0,1 mol/L KNO₃ contenente 10 mmol/L di ferrocianuro. La voltammetria ciclica è stata eseguita scansando il potenziale da -0,20 V a +0,60 V e di nuovo a -0,20 V,

con una velocità di scansione di 0,05 V/s. Le informazioni ottiche sono state registrate utilizzando un tempo di integrazione di 10 ms (scansioni alla media: 2). La **Figura 3a** mostra che si osservano i picchi attesi; il ferrocianuro viene ossidato a ferricianuro durante la scansione in avanti (+0,27 V), mentre la riduzione del ferricianuro (che era stato precedentemente generato) a ferrocianuro viene rilevata nella scansione all'indietro (+0,15 V). Sebbene durante l'intero esperimento siano stati registrati più di 1500 spettri, una selezione di sei è mostrata nella **Figura 3b** per visualizzare meglio i risultati ottici. La banda di assorbimento a 420 nm è ben definita nell'esempio.

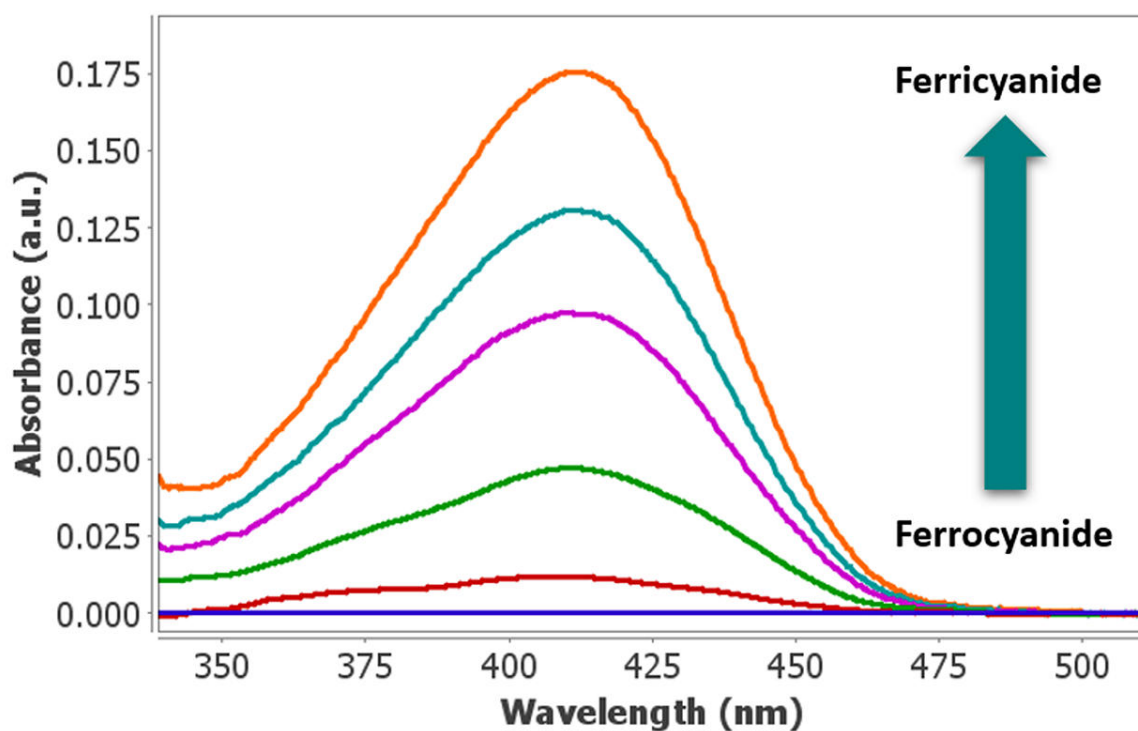
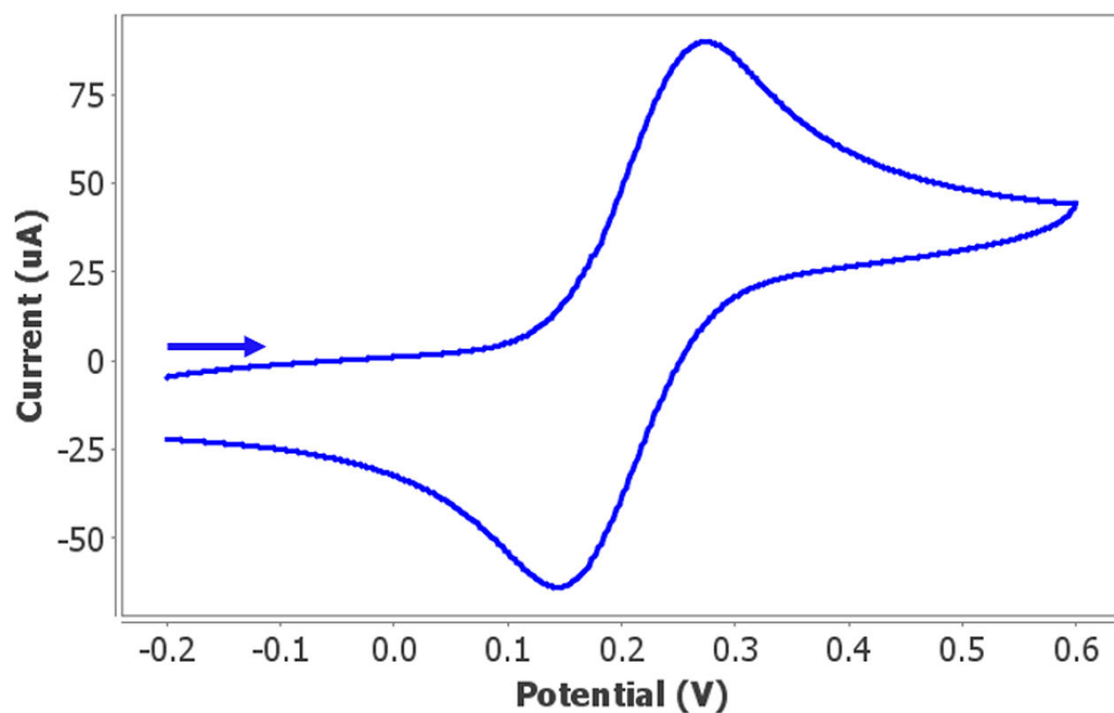
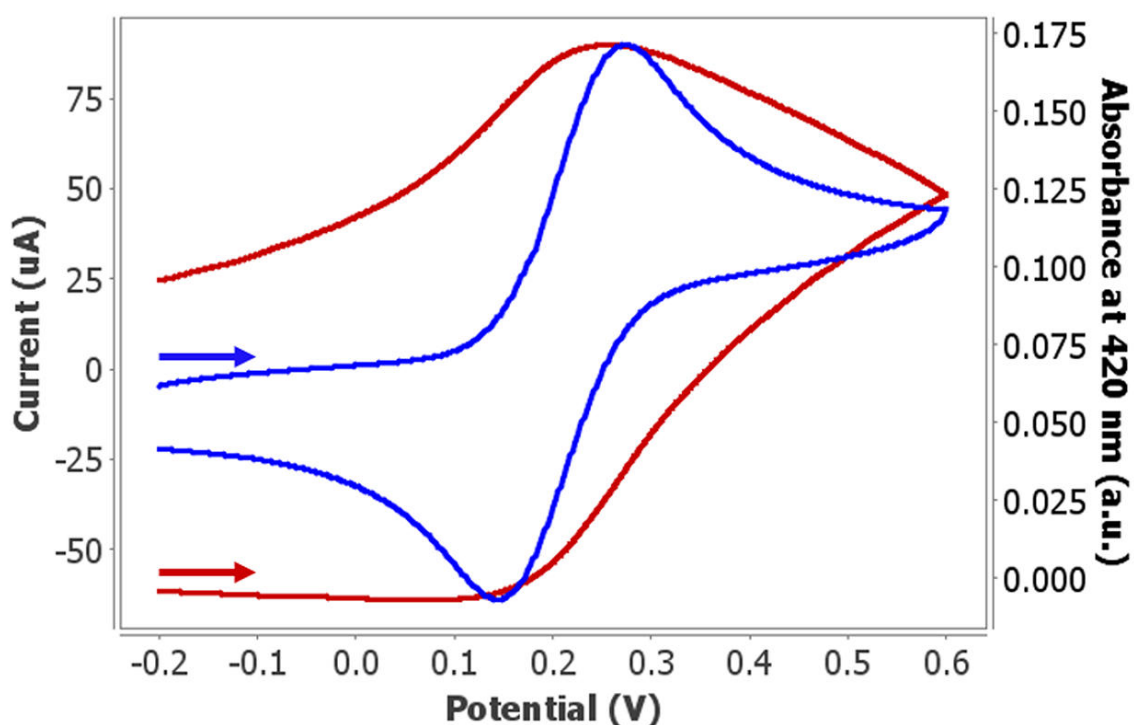


Figure 3. (a) voltammogramma ciclico e (b) spettri UV-Vis registrati in una soluzione acquosa di 10 mmol/L di ferrocianuro e 0,1 mol/L di nitrato di potassio. Il potenziale è stato scansionato da -0,20 V a +0,60 V e di nuovo a -0,20 V a 0,05 V/s. Il tempo di integrazione è stato di 10 ms.

Per comprendere il comportamento spettroelettrochimico, l'evoluzione della banda a 420 nm con potenziale è stata calcolata direttamente dal software DropView SPELEC ed è visualizzata in rosso nella **Figura 4a**. All'inizio dell'esperimento da -0,20 V a +0,12 V non vengono rilevate bande. Tuttavia, quando inizia l'ossidazione del ferrocianuro (segnale EC, linea blu), l'assorbimento a 420 nm aumenta durante la scansione in avanti ma anche nella scansione all'indietro fino a +0,26 V quando inizia la riduzione del ferrocianuro. Infine, l'assorbimento

diminuisce a un potenziale inferiore a +0,26 V durante la riduzione del ferricianuro nella scansione catodica. Inoltre, nella **Figura 4b** la linea verde mostra il relativo voltassorbogramma derivato ($dAbs/dt$ rispetto al potenziale) a 420 nm. Questa curva derivata corrisponde quasi perfettamente al voltammogramma ciclico (mostrato in blu), dimostrando che i cambiamenti spettroscopici sono correlati solo ai processi faradaici, in questo caso l'interconversione tra ferro- e ferricianuro.



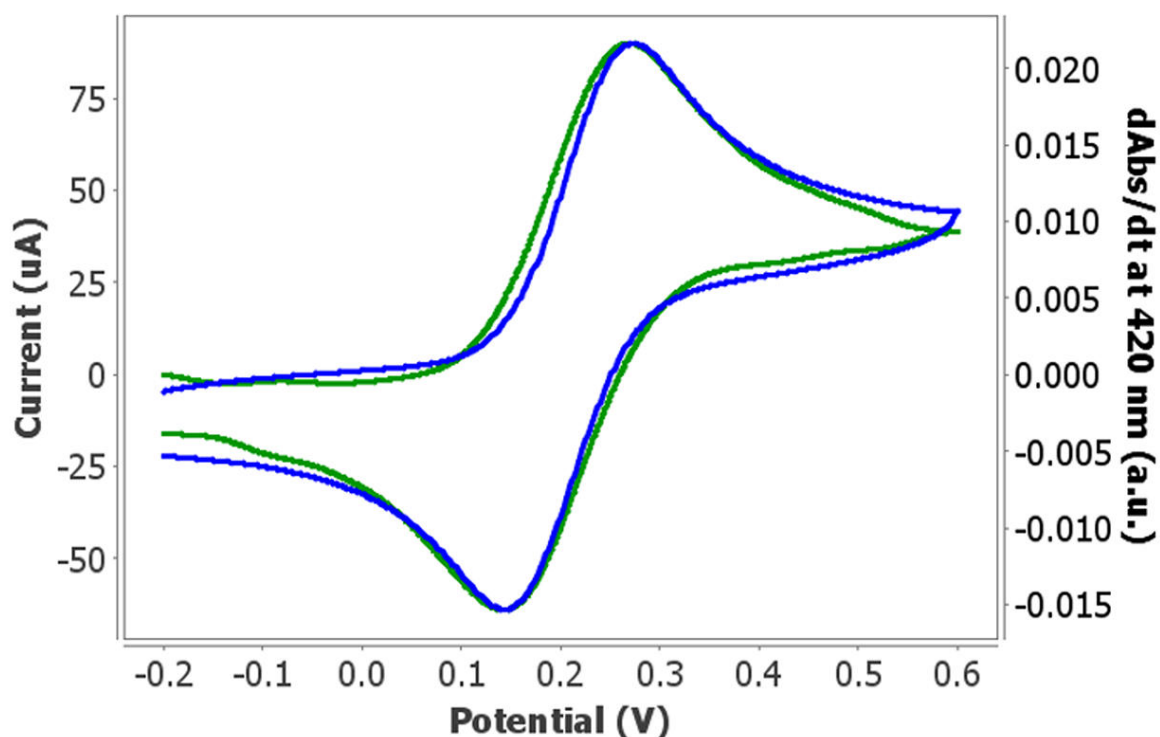


Figure 4. (a) Evoluzione dell'assorbimento e (b) il voltabsorbogramma derivato a 420 nm con potenziale variabile.

La cella spettroelettrochimica è stata testata anche in solventi organici. Come prova di concetto, l'acetonitrile è stato scelto come solvente. Un esperimento spettroelettrochimico UV-Vis è stato eseguito con una soluzione di 1 mmol/L di ferrocene e 0,1 mol/L di TBA (tetrabutylammonio esafluorofosfato) in acetonitrile. Utilizzando la voltammetria ciclica, il potenziale è stato scansionato da +0,10 V a +0,70 V e di nuovo a +0,10 V con una velocità di scansione di 0,05 V/s. La **Figura 5a** mostra

l'ossidazione elettrochimica del ferrocene allo ione ferrocenio a +0,46 V nella scansione in avanti e la sua riduzione reversibile a +0,37 V nella scansione all'indietro.

Gli spettri mostrati nella **Figura 5b** sono stati registrati utilizzando un tempo di integrazione di 5 ms (scansioni in media: 4). Si osservano chiaramente le caratteristiche due bande di assorbimento a 275 e 610 nm associate allo ione ferrocenio.

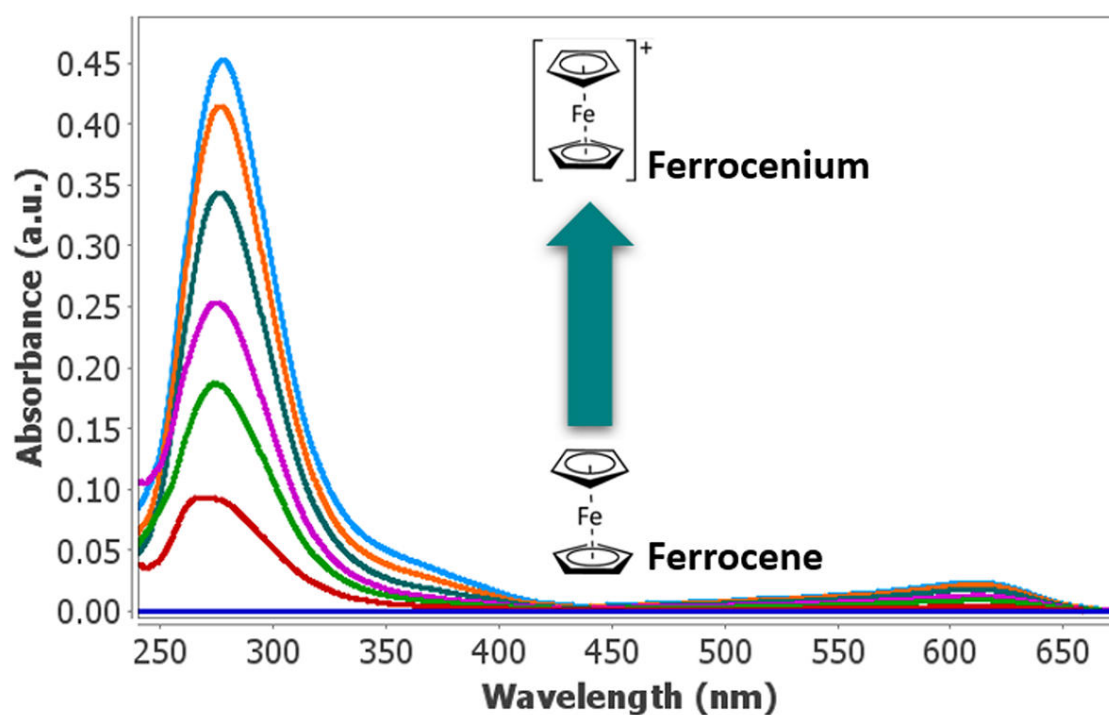
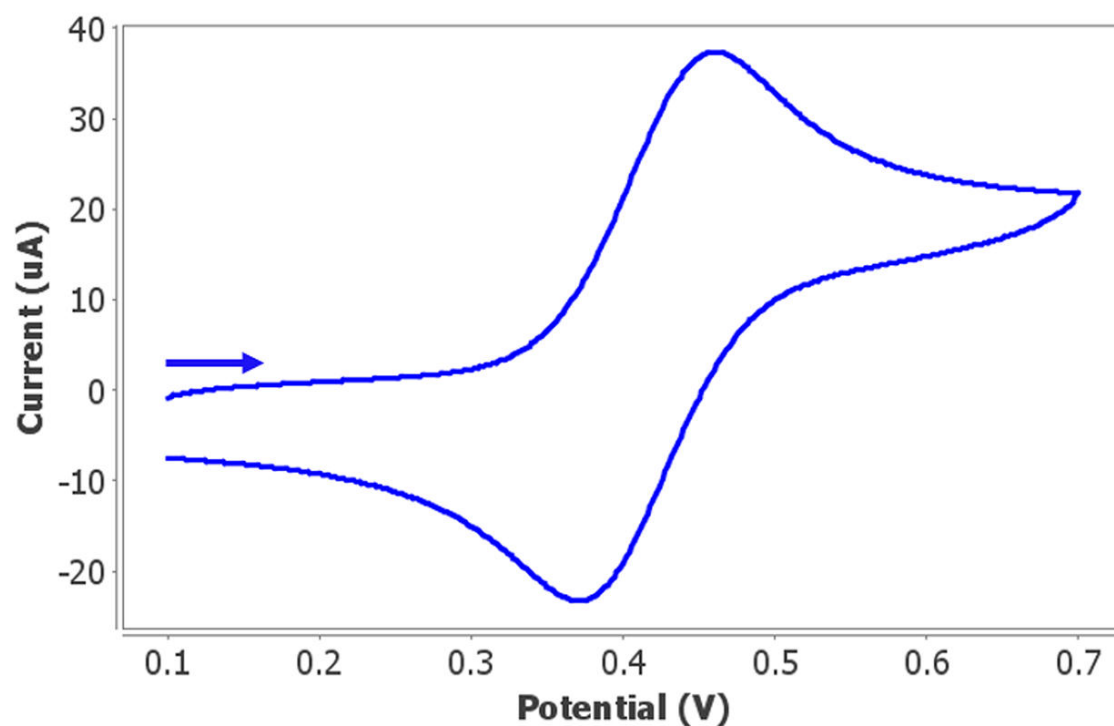
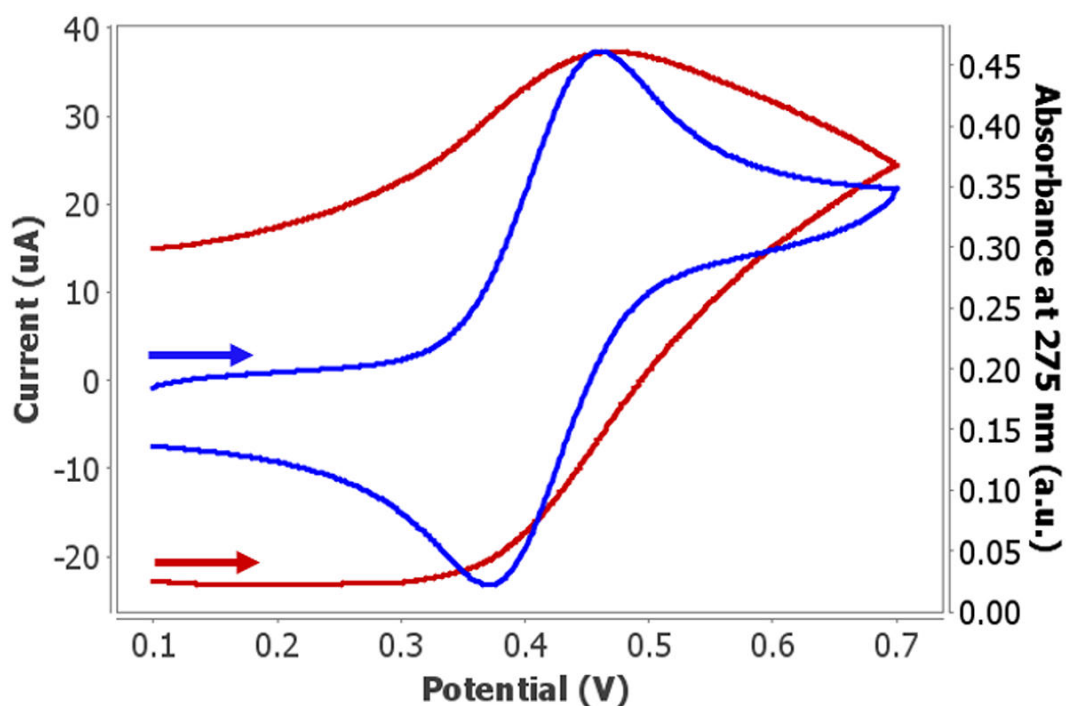


Figure 5. (a) voltammogramma ciclico e (b) spettri UV-Vis registrati in una soluzione di 1 mmol/L ferrocene e 0,1 mol/L TBA in acetonitrile. Il potenziale è stato scansionato da +0,10 V a +0,70 V e di nuovo a +0,10 V. Il tempo di integrazione è stato di 5 ms.

L'evoluzione della banda a 275 nm con potenziale (linea rossa in **Figura 6a**) mostra che l'assorbanza aumenta da +0,32 V quando avviene l'ossidazione del ferrocene (linea blu). Il valore di assorbimento aumenta durante la scansione anodica così come nel primo segmento della scansione catodica. A potenziali inferiori a +0,47 V, l'assorbanza diminuisce a causa della riduzione dello ione ferrocenio a ferrocene. La stessa analisi è stata eseguita con la banda a 610 nm, ed è stato osservato lo stesso comportamento spettroelettrochimico. Si può

concludere che entrambe le bande sono correlate allo ione ferrocenio generato durante l'ossidazione del ferrocene.

Inoltre, il voltassorbogramma derivato ($dAbs/dt$ rispetto al potenziale) a 610 nm è stato ottenuto direttamente nel software DropView SPELEC (linea verde nella **Figura 6b**). Il segnale corrisponde molto da vicino al voltammogramma ciclico (linea blu). Ciò dimostra che i cambiamenti ottici sono correlati solo all'ossidazione elettrochimica e alla riduzione della coppia ferrocene/ferrocenio.



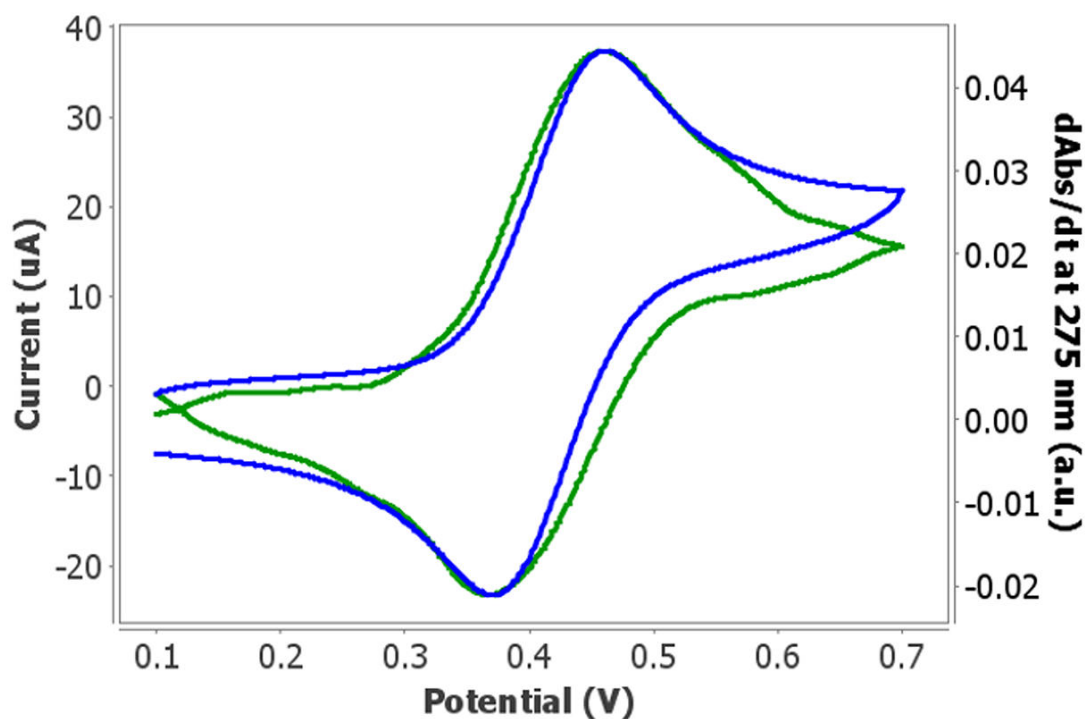


Figure 6. (a) Evoluzione dell'assorbimento e (b) un voltabsorbogramma derivato a 275 nm con potenziale.

CONCLUSIONE

Lo sviluppo di una nuova cella di riflessione per elettrodi convenzionali facilita l'esecuzione di misurazioni spettroelettrochimiche. Questo dispositivo consente ai ricercatori di lavorare in soluzioni acquose e in mezzi organici grazie alla sua resistenza chimica. Questa importante proprietà è utile non solo per eseguire esperimenti spettroelettrochimici nella regione UV-Vis, ma anche nella regione del vicino infrarosso (NIR) in quanto

viene superata la tradizionale limitazione acquosa.

Come prova del concetto, la cella spettroelettrochimica è stata convalidata in questo studio monitorando il comportamento elettrochimico di una soluzione acquosa di ferrocianuro e ferrocene in un solvente acetonitrile. Con entrambi gli esperimenti si ottengono ottimi risultati, a dimostrazione dell'utilità della cellula in diversi mezzi.

APPLICATION NOTES CORRELATE

[AN-SEC-001](#) - Spettroelettrochimica: una tecnica analitica autovalidata – Conferma i risultati attraverso due percorsi diversi in un singolo esperimento

[AN-SEC-002](#) - Raccolta di informazioni da esperimenti

spettroelettrochimici – Calcolo di parametri elettrochimici dai dati

[AN-RA-004](#) Monitoraggio spettroelettrochimico UV-Vis della degradazione del 4-nitrophenol

CONTACT

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

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



Punta dell'elettrodo in platino

Punta dell'elettrodo in platino (Pt) per RDE Autolab, diametro del disco dell'elettrodo 3 mm, collegamento con filettatura M4. Intervallo di temperatura: 0-40 °C.



Elettrodo separato in acciaio

Elettrodo ausiliario in acciaio per CVS



Elettrodo di riferimento Ag/AgCl

Sistema di riferimento interno con elettrolita $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$. Per l'utilizzo con contenitore per elettrolita in plastica 6.1245.010.