

Woltamperometryczne oznaczanie ołowiu na błonkowej elektrodzie rtęciowej (mercury film electrode - MFE)

Cel ćwiczenia

Oznaczenie śladowych ilości ołowiu w wodzie techniką *impulsowej różnicowej woltamperometrii anodowej strippingowej* (ang. *differential pulse anodizing stripping voltammetry, DP-ASV*)

Aparatura i sprzęt pomiarowy

- analizator elektrochemiczny (potencjostat/galwanostat) PalmSens;
- układ trójelektrodowy składający się z: grafitowej elektrody roboczej, chlorosrebrowej elektrody odniesienia (Ag/AgCl/KCl_{sat}), przeciwelektrody (drut platynowy)
- naczynka pomiarowe, kolbki miarowe, pipety, tryskawka

Odczynniki

1 M KNO₃, 5 · 10⁻³ M Hg²⁺ (w HNO₃), roztwór wzorca Pb²⁺ (100 µg/l), woda destylowana

Tok postępowania

I. Elektrolityczne wytworzenie cienkiego filmu (błonki) rtęci na powierzchni elektrody grafitowej (roboczej)

- Wypolerować powierzchnię elektrody roboczej zgodnie ze wskazaniem prowadzącego.
- Przygotować 10 ml roztworu służącego do elektrolitycznego wydzielenia rtęci, składającego się z 5 · 10⁻⁵ M Hg²⁺ w 0,1 M KNO₃.
- Przepuszczać przez układ azot przez ok. 300 s, przy otwartym obwodzie elektrycznym.
- Elektrody połączyć w układ trójelektrodowy według wskazania prowadzącego.
- Uruchomić elektrochemiczną procedurę pomiarową składającą się z dwóch automatycznie następujących po sobie etapów:
 - potencjostatycznego zateżania, czyli redukcji kationów rtęci do rtęci metalicznej przy E = -0,9 V. Czas zateżania to 600 s **przy ciągłym dopływie azotu**.
 - zarejestrowania woltamperogramu pulsowego różnicowego w zakresie potencjałów od -0,9 V do -0,4 V względem Ag/AgCl/KCl_{sat} **przy wyłączonym dopływie azotu**.

Uwaga 1: po upływie czasu 600 s (czas zateżania) w etapie **4a**, należy **odciąć dopływ azotu!** Rejestrowanie krzywej woltamperometrycznej (**4b**) musi odbywać się w ustalonych warunkach dyfuzyjno-konwekcyjnych. Czas trwania pkt. **4b** to 40 s.

Na powstałym woltamperogramie należy spodziewać się ładnie wykształconego przynajmniej jednego pików anodowego.

Uwaga 2: tuż po zakończeniu pomiaru woltamperometrycznego (**4b**) i wyrysowaniu krzywej należy ponownie **włączyć dopływ azotu!**

II. Zarejestrowanie woltamperogramu tła w elektrolicie podstawowym

- Wyjąć naczynko zawierające jony Hg²⁺ i opłukać elektrody trzykrotnie wodą destylowaną aby usunąć ślady rtęci.

2. Do nowego naczynka wlać 10 mL elektrolitu podstawowego (0,1 M KNO_3), zamocować je do układu trójelektrodowego i przepuścić przez nie azot przez 300 s w warunkach obwodu otwartego.
3. Uruchomić elektrochemiczną procedurę pomiarową. Wykonanie pomiarów z parametrami opisanymi w pkt. **I.4.**, ale ze zmienionym czasem zatężania na 300 s. Pozostałe parametry bez zmian. Zarejestrować krzywą woltamperometryczną.

Należy pamiętać, że zatężanie (w tym przypadku 300 s) prowadzone jest przy **włączonym azocie**, natomiast rejestrowanie woltamperogramu (40 s) przy **zamkniętym azocie**. Po wykreśleniu krzywej azot **ponownie należy włączyć**.

III. Oznaczenie Pb^{2+} w elektrolicie podstawowym

1. W naczynku zostawić elektrolit podstawowy wykorzystwany w poprzednim pomiarze (woltamperogramu tła) w warunkach włączonego przepływu azotu. Elektrolity nie będzie wymieniany i posłuży do końca pomiarów.
2. Pipetą automatyczną należy zadozować do naczynka określoną objętość próbki badanej o nieznanym stężeniu Pb^{2+} .
3. Uruchomić elektrochemiczną procedurę pomiarową. Ustawić czas zatężania na 300 s. Zarejestrować krzywą woltamperometryczną. **Odczytać wysokość pików utleniania metalicznego ołowiu.**

Należy pamiętać, że zatężanie (w tym przypadku 300 s) prowadzone jest przy **włączonym azocie**, natomiast rejestrowanie woltamperogramu (40 s) przy **zamkniętym azocie**. Po wykreśleniu krzywej azot **ponownie należy włączyć**.

4. Stosując tę samą procedurę jak w pkt. **III. 3.** zarejestrować krzywe woltamperometryczne po każdorazowym dodatku znanej ilości roztworu wzorcowego Pb^{2+} (3 dodatki wzorca). **Odczytać wysokość pików utleniania metalicznego ołowiu po każdym dodatku wzorca.**

Opracowanie wyników

1. Na podstawie uzyskanych woltamperogramów, wykreślić krzywą kalibracyjną metodą wielokrotnego dodatku wzorca a następnie przeprowadzić graficzną ekstrapolację otrzymanej krzywej do punktu przecięcia z osią odciętych (odczytać zawartość Pb^{2+} w $\mu\text{g/L}$ w analizowanej próbce wody).
2. Scharakteryzować reakcje, jakie zachodzą na powierzchni elektrody pracującej.

Zagadnienia:

naczynko elektrochemiczne, układ trójelektrodowy (rodzaje elektrod), prawo Faradaya, równanie Nernsta, szereg napięciowy metali, elektrolit, depolaryzator, rodzaje polaryzacji elektrod
Pomiary woltamperometryczne, woltamperometria impulsowa różnicowa, zależność $I = f(E)$ w technice woltamperometrii impulsowej różnicowej
metoda dodatku wzorca

Literatura

1. J. Minczewski, Z. Marczenko "Chemia analityczna - Analiza instrumentalna T.3", PWN, Warszawa, dowolny rok wydania.
2. Szyszko E., Instrumentalne metody analityczne, PZWL, Warszawa 1982.
3. Cygański A, Metody elektroanalityczne, WNT, Warszawa 1991.