



Ćwiczenie laboratoryjne:

ZASTOSOWANIE WOLTAMPEROMETRII INWERSYJNEJ DO ANALIZY METALI  
W ROZTWORACH POKOROZYJNYCH

Opracowała: dr hab. Beata Grabowska

## SPIS TREŚCI

1. METODY ELEKTROANALITYCZNE .....	3
2. ELEKTROLIZA.....	4
3. WOLTAMPEROMETRIA.....	7
3.1. Woltamperometria inwersyjna .....	8
3.2. Zastosowania metody .....	11
3.3. Metoda dodatku wzorca .....	12
4. LITERATURA.....	13
5. INSTRUKCJA DO ĆWICZENIA:.....	14
5.1. Temat ćwiczenia: Zastosowanie woltamperometrii inwersyjnej do analizy metali w roztworach pokorozyjnych.....	14
5.2. Cel ćwiczenia: Oznaczanie stężenia cynku w roztworach pokorozyjnych metodą woltamperometryczną z dodatkiem wzorca.....	14
5.3. Aparatura i sprzęt laboratoryjny: .....	14
5.4. Odczynniki i materiały .....	14
5.5. Wykonanie ćwiczenia .....	14
5.6. Opracowanie sprawozdania .....	15

## 1. METODY ELEKTROANALITYCZNE

Metody elektroanalityczne wykorzystują efekty (zjawiska) towarzyszące przepływowi prądu przez badany roztwór lub stopiony elektrolit (przewodniki drugiego rodzaju), jak też efekty spowodowane reakcjami zachodzącymi na elektrodach w zetknięciu z roztworami elektrolitów. Metody elektroanalityczne (elektrochemiczne) można podzielić na dwie grupy:

- 1) metody nie opierające się na dokładnym pomiarze wielkości elektrycznych (metody nieelektrometryczne) np. elektrogravimetria,
- 2) metody opierające się na dokładnym pomiarze jednej lub kilku wielkości elektrycznych, których wartość jest związana ze stężeniem lub całkowitą ilością oznaczanej substancji (metody elektrometryczne). Do metod elektrometrycznych zalicza się m.in. kulometrię, woltamperometrię, potencjometrię.

Istnieje też inny podział metod elektroanalitycznych, w którym bierze się pod uwagę rodzaj zachodzącego zjawiska. Przykładowo w elektrogravimetria wykorzystuje zjawisko elektrolizy w całej objętości roztworu, a polarografia i woltamperometria – elektrolizy warstwy dyfuzyjnej (tabela 1).

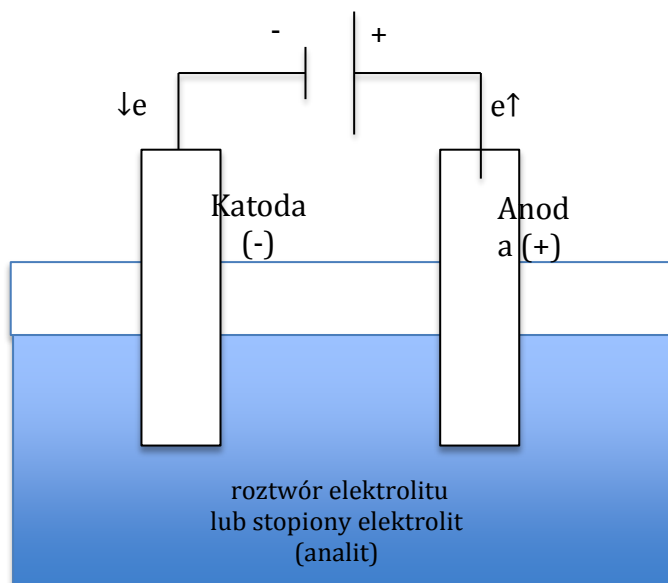
**Tabela 1** Klasyfikacja metod elektroanalitycznych na podstawie zachodzących zjawisk [1]

Lp.	Zjawisko	Wielkość mierzona	Nazwa metody
1.	Przez układ nie płynie prąd stały	Przewodnictwo (opór elektryczny)	Konduktometria Oscylometria
2.	Elektroliza w całej objętości (masie)	Masa metalu lub tlenku metalu wydzielona na elektrodzie	Elektrogravimetria
		Porównanie elektrogramów, masa substancji rozpuszczonej elektrodowo	Elektrografia
		Nabój elektryczny	Kulometria
3.	Elektroliza w warstwie dyfuzyjnej	Natężenie prądu jako funkcja doprowadzanego napięcia	Polarografia <b>Woltamperometria</b>
		Natężenie prądu przy stałym napięciu	Amperometria
		Różnica potencjałów elektrod	Potencjometria

Z danych zamieszczonych w tabeli 1 wynika, że elektroliza odgrywa ważną rolę podczas pomiarów wykonywanych przy użyciu metod elektrochemicznych, stąd też w rozdziale 2 zostaną omówione podstawy związane z procesem elektrolizy.

## 2. ELEKTROLIZA

W ogólnym ujęciu proces elektrolizy przeprowadza się w układzie składającym się z naczynia zwanego elektrolizerem lub wanną elektrolityczną (rys. 1), w którym znajduje się wodny roztwór elektrolitu (roztwory: kwasu, wodorotlenku, soli) lub stopiony elektrolit (tlenek metalu, wodorotlenek, sól) oraz dwie elektrody (m.in. platynowe lub grafitowe). Do układu (elektrod) przykłada się zewnętrzne źródło prądu. Elektrolizer pobiera pracę elektryczną z zewnętrznego źródła. Doprowadzony do układu prąd wymusza bieg procesów elektrodowych. Elektroliza jest więc procesem niesamorzutnym ( $\Delta G > 0$ ).



Rys. 1. Ogólny schemat budowy elektrolizera

W elektrolizerze energia elektryczna jest zamieniana w energię chemiczną, a energia wewnętrzna produktów reakcji jest wyższa od energii wewnętrznej substratów (odwrotnie niż w ogniwie). Podczas elektrolizy wskutek przepływającego przez układ prądu jony pochodzące z dysocjacji elektrolitycznej elektrolitu przemieszczają się w kierunku elektrod w sposób uporządkowany:

- kationy (jony dodatnie) przemieszczają się w kierunku ujemnej katody (biegun ujemny, nadmiar elektronów),
- aniony (jony ujemne) przemieszczają się w kierunku dodatniej anody (biegun dodatni, niedomiar elektronów).

Elektroliza jest procesem redox, przy czym procesy utleniania i redukcji zachodzą w odrębnych przestrzeniach roztworu:

- na katodzie (-) zachodzi reakcja redukcji (przebieg katodowy),
- na anodzie (+) zachodzi reakcja utleniania (przebieg anodowy).

Katoda jest zawsze tym biegunem, do którego prąd dopływa (substraty pobierają elektrony i ulegają redukcji), zaś anoda jest zawsze tym biegunem, z którego prąd odpływa (substraty oddają elektrony i ulegają utlenieniu).

Elektroliza związana jest więc z rozkładem związku chemicznego wywołanym rozładowaniem jonów w zewnętrznym polu elektrycznym. Do rozładowania jonów dochodzi na elektrodach.

*Przykłady elektrolizy:*

*1. elektroliza wody*

Autodysocjacja wody:  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$

lub inny zapis:  $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

Procesy elektrodowe:

K (-)  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow$  (r. redukcji)

A (+)  $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2\uparrow + 2\text{e}$  (r. utleniania)

W elektrolitycznym rozkładzie wody na wodór i tlen w procesach elektrodowych, katodowej redukcji i anodowego utleniania, uczestniczą cząsteczki wody:

K (-)  $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\uparrow + 4\text{OH}^-$  (r. redukcji)

A (+)  $6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{e}$  (r. utleniania)

*Uwaga:* Podczas elektrolizy może dochodzić więc do zmiany stężenia jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{OH}^-$ . W przypadku elektrolizy wody przestrzeń katodowa zostaje wzbogacona w jony wodorotlenkowe, a przestrzeń anodowa w jony wodorowe. Zmiany stężenia, jak też odczynu w obszarze katodowym i anodowym można stwierdzić za pomocą wskaźników (indykatorów) lub też pH-metru.

*2. elektroliza roztworu wodnego kwasu chlorowodorowego (solnego)*

Dysocjacja elektrolityczna (jonowa):  $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

Procesy elektrodowe:

K (-)  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow$  (r. redukcji)

A (+)  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{e}$  (r. utleniania)

*3. elektroliza roztworu wodnego siarczanu (VI) miedzi (II)*

Dysocjacja elektrolityczna (jonowa):

Procesy elektrodowe:  $\text{CuSO}_4 = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

K (-)  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$  (r. redukcji)

A (+)  $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2\uparrow + 2\text{e}$  (r. utleniania)

*4. elektroliza wodnego roztworu chlorku sodu (Rys. 2)*

Dysocjacja elektrolityczna (jonowa):  $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

Procesy elektrodowe:

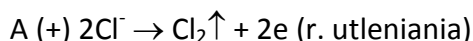
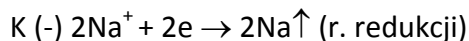
K (-)  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow$  (r. redukcji)

A (+)  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{e}$  (r. utleniania)

## 5. elektroliza stopionego chlorku sodu

Budowa krystaliczna jonowa:  $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ 

Procesy elektrodowe:



W praktyce metodą elektrolityczną można otrzymać metale.

Na podstawie znajomości wartości potencjału standardowego metali można określić ich podatność na wydzielanie (rozładowanie) kationów metali lub anionów.

W tabeli 2 uszeregowano najważniejsze kationy metali według ich podatności na rozładowanie.

**Tabela 2** Zestawienie podatności na rozładowanie wybranych kationów metali

Kationy metali		
bardzo reaktywnych	umiarkowanie reaktywnych	niereaktywnych
$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, (\text{H}^+)$ trudne do rozładowania	$\text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$	$\text{Ag}^+, \text{Au}^{3+}$ łatwe rozładowanie
Produkt elektrolizy wodnego roztworu		
wodór	metal i wodór	metal

W tabeli 3 zestawiono szereg podatności na rozładowanie dla anionów.

**Tabela 3** Zestawienie podatności na rozładowanie wybranych anionów

Aniony złożone	Aniony złożone i proste
$\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-$ trudne do rozładowania	$\text{OH}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ łatwe do rozładowania

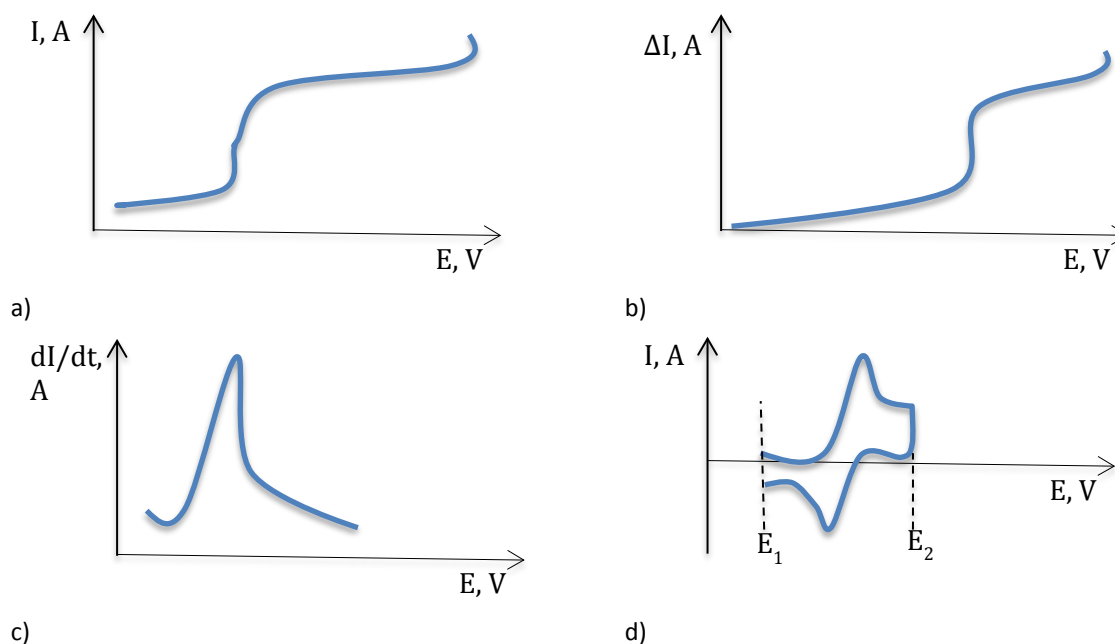
Jak wynika z danych zawartych w tabelach 2 i 3 można przewidzieć produkty elektrolizy wodnych roztworów elektrolitów. Przykładowo:

z roztworu wodnego wydzielają się	na katodzie	na anodzie
Kwas solny HCl	$\text{H}_2$	$\text{Cl}_2$
Kwas azotowy (V) $\text{HNO}_3$	$\text{H}_2$	$\text{O}_2$
Wodorotlenek sodu NaOH	$\text{H}_2$	$\text{O}_2$
Siarczan (VI) miedzi (II) $\text{CuSO}_4$	Cu	$\text{O}_2$
Chlorek miedzi (II) $\text{CuCl}_2$	Cu	$\text{Cl}_2$
Siarczan (VI) niklu (II) $\text{NiSO}_4$	$\text{Ni} + \text{H}_2$	$\text{O}_2$
Chlorek potasu KCl	$\text{H}_2$	$\text{Cl}_2$
Azotan (V) potasu $\text{KNO}_3$	$\text{H}_2$	$\text{O}_2$

### 3. WOLTAMPEROMETRIA

Woltamperometria stanowi zespół metod elektrochemicznych opierających się na pomiarze zależności między natężeniem prądu ( $I$ ) płynącego przez stacjonarną elektrodę wskaźnikową i potencjałem ( $E$ ) tej elektrody:  $I = f(E)$ . Pomiar odbywa się w warunkach wymuszania określonych zmian potencjału elektrody lub napięcia w czasie. Jako elektrody stacjonarne stosuje się elektrody stałe, ciekłe metaliczne o dużej powierzchni, a także stacjonarną kroplową elektrodę rtęciową o stałej powierzchni. Najważniejsze metody woltamperometryczne to:

- woltamperometria hydromechaniczna – polega na pomiarze zależności natężenia prądu od odprowadzonego napięcia w warunkach konwekcyjnego transportu jonów do lub od powierzchni elektrody wskaźnikowej o nieodnawialnej powierzchni, podczas wymuszania liniowej zmiany potencjału  $E$  elektrody w czasie (rys. 2a);
- woltamperometria różnicowa - polega na pomiarze różnicy między natężeniem prądów płynących przez dwie elektrody wskaźnikowe o nieodnawialnej powierzchni umieszczone w oddzielnych roztworach (rys. 2b);
- woltamperometria różniczkowa – polega na pomiarze zależności między szybkością zmian natężenie prądu  $dI/dt$  lub  $I/dE$  i potencjałem elektrody wskaźnikowej i nieodnawialnej powierzchni (rys. 2c);
- woltamperometria cykliczna – polega na pomiarze natężenia prądu płynącego przez elektrodę wskaźnikową podczas liniowej zmiany potencjału tej elektrody od wartości  $E_1$  do wartości  $E_2$  i z powrotem (rys. 2d);
- woltamperometria inwersyjna – polega na pomiarze natężenia prądu płynącego przez elektrodę wskaźnikową podczas zmiany potencjału w procesie odwrotnym do poprzedzającego zatężania elektrolitycznego (omówienie w następnym podrozdziale).



**Rys. 2.** Krzywe woltamperometryczne: a) woltamperometria hydromechaniczna, b) woltamperometria różnicowa, c) woltamperometria różniczkowa, d) woltamperometria cykliczna

### 3.1. Woltamperometria inwersyjna

Woltamperometria inwersyjna (woltamperometria strippingowa, woltamperometria z zatężaniem, ang. Stripping Voltammetry – SV) polega na rejestracji krzywej woltamperometrycznej w procesie odwrotnym do procesu zatężania elektroanalitycznego. Jeśli dotyczy procesu anodowego, to nazywa się: woltamperometria inwersyjna z rozpuszczaniem anodowym ASV (Anodic Stripping Voltammetry), a jeśli rozpuszczaniem katodowym: CSV (Cathodic Stripping Voltammetry).

#### Proces analityczny

Woltamperometria inwersyjna oparta jest o proces elektrolizy, a proces analityczny zachodzi w dwóch etapach:

#### *I etap*

*Proces katodowy* – związany z *elektrolitycznym wydzielaniem* (zatężanie, gromadzenie) analizowanej substancji z roztworu na mikroelektrodzie stałej (najczęściej rtęciowej). Kationy kierują się w kierunku elektrody rtęciowej na drodze dyfuzji wskutek konwekcji wywołanej mieszaniem roztworu. Proces jest wymuszony i zachodzi przy stałym potencjale odpowiadającemu granicznemu prądowi danego depolaryzatora. Mieszanie (500-600 obr/min) zapewnia szybszy dopływ depolaryzatora (w tym przypadku kationów) do warstwy dyfuzyjnej na powierzchni elektrody, gdzie w konsekwencji dochodzi do reakcji redukcji kationów metali:



np. oznaczanie cynku:  $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn(Hg)_{(amalgamat)}$

Metal po wydzieleniu na elektrodzie rtęciowej tworzy amalgamat.

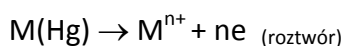
Proces katodowy (redukcja) nie jest rejestrowany krzywą woltamperometryczną.

Proces zatężania można prowadzić na dwa sposoby:

1. katodowa redukcja kationów metali i osadzenie ich w postaci amalgamatów na elektrodzie rtęciowej (m.in. Zn (II), Cd(II), Pb(II)) lub cienkiego filmu na elektrodzie z węgla szklanego (m.in. Au (IV), Ag(I));
2. adsorpcja chelatów metali różnych związków elektrodowo czynnych lub trudnorozpuszczalnych związków rtęci (I).

#### *II etap*

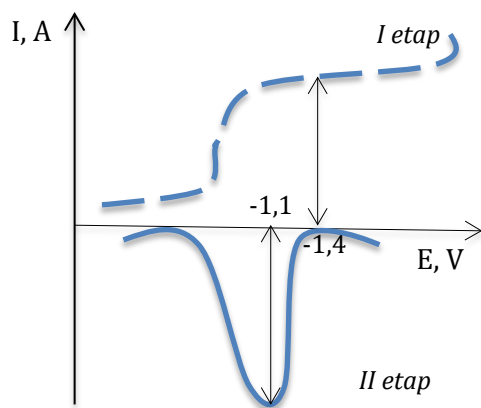
*Proces anodowy* – związany z *rozpuszczaniem* wydzielonej na elektrodzie substancji po odwróceniu (inwersja) kierunku zmian potencjału elektrody. Potencjał zmienia się w kierunku wartości bardziej dodatnich (elektroda jest polaryzowana w kierunku zwiększającego się potencjału). Po zatrzymaniu mieszania wskutek inwersji zachodzi reakcja utleniania (metal z amalgamatu jest utleniany):



np. oznaczanie cynku:  $Zn(Hg) \rightarrow Zn^{2+} + 2e$



W etapie II metal więc przechodzi z powrotem w postaci jonów do roztworu. Proces anodowy jest rejestrowany w postaci krzywej woltamperometrycznej (woltamperogramu) zależności:  $I = f(E)$ . Wartość prądu związanego z utlenianiem anodowym jest więc rejestrowana w postaci krzywej woltamperometrycznej, na której występują gwałtowne zmiany natężenia przy potencjałach odpowiadających utlenianiu oznaczanych metali (rys. 3).



**Rys. 3.** Przebieg krzywych zależności  $I = f(E)$  podczas oznaczania substancji metodą woltamperometrii inwersyjnej

#### Czas elektrolizy

Czas elektrolizy wynosi od kilku do kilkudziesięciu minut w zależności od stężenia oznaczanej substancji. Podczas elektrolizy roztwór badany (analit) się miesza, by zapewnić szybszy ruch jonów elektrodowoaktywnych i zmniejszyć grubość warstwy dyfuzyjnej.

Czas elektrolizy można wyznaczyć z następującej zależności:

$$t = \frac{2,303 \cdot V \cdot d}{A \cdot D} \lg \frac{c_0}{c}$$

gdzie:

V – objętość roztworu,

d – grubość warstwy dyfuzyjnej,

A – powierzchnia elektrody,

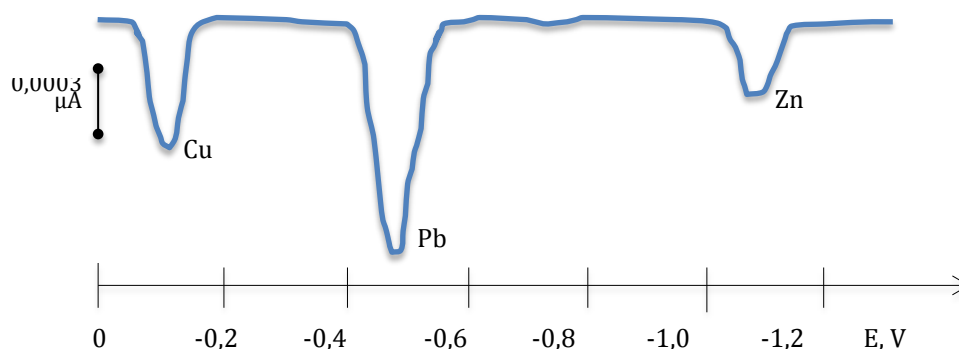
D – współczynnik dyfuzji,

$c_0$  – stężenie początkowe,

c – stężenie po czasie t liczonym od chwili rozpoczęcia elektrolizy zatężającej.

#### Krzywe woltamperometryczne

Krzywe woltamperometryczne podaje się często w układzie jednej osi potencjałów, określając wartość natężenia prądu odpowiednim odcinkiem (skala). Na rysunku 4 przykładowo przedstawiono krzywą woltamperometryczną otrzymaną podczas anodowego roztwarzania przy potencjale -1,4 V roztworu, który zawierał kationy  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ . Czas prowadzonej elektrolizy wynosił 3 minuty [1].



Rys. 4. Przykładowa krzywa woltamperometryczna anodowego utleniania roztworu

Z rysunku 4 wynika, że można metodą woltamperometrii inwersyjnej oznaczać kilka substancji obok siebie. Należy zwrócić uwagę na selektywność metody, gdyż każdy oznaczany metal charakteryzuje się inną wartością potencjału utleniania np. dla cynku wynosi on  $-1,1$  V.

### Elektroda rtęciowa

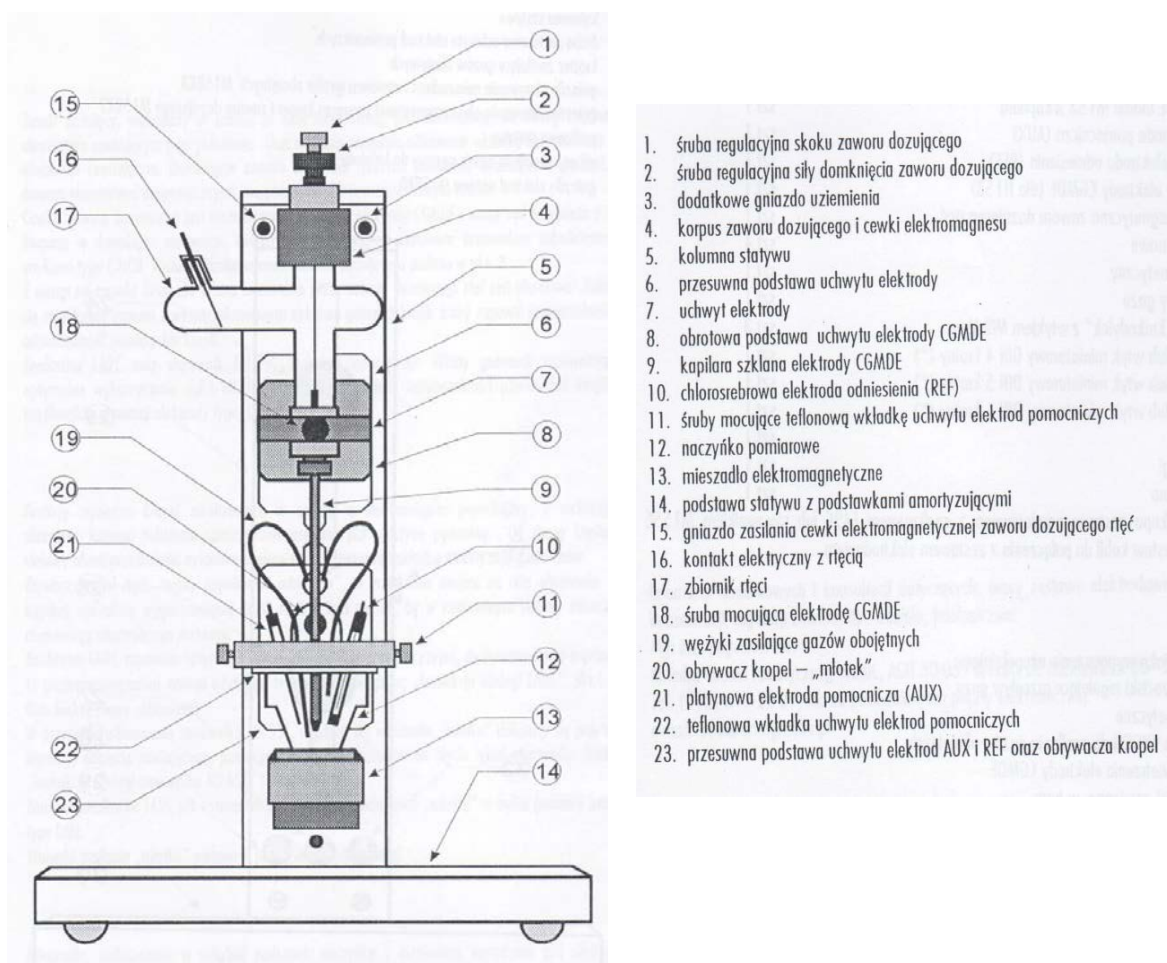
Analizator elektrochemiczny EA9C (pracujący z oprogramowaniem EAGRAPH) jest sprzężony z elektrodą typu CGMDE, która należy do grupy elektrod rtęciowych HMDE (ang. Hanging Mercury Drop Electrode).

Na typowej wiszącej elektrodzie rtęciowej zachodzi proces osadzania i rozpuszczania oznaczanych substancji. Twórcami metody wiszącej kropli są Kemula i Kublik, profesorowie Uniwersytetu Warszawskiego. W tej metodzie kropla rtęci jest nieruchomo zawieszona na końcu kapilary, która jest połączona ze szklanym zbiorniczkiem zawierającym rtęć. Zbiorniczek jest szczelnie zamknięty nasadką z polietylenu, w której obraca się gwintowany tłoczek (śruba mikrometryczna). Obrót tłoczka o stały kąt powoduje wyciśnięcie kropli rtęci o stałej wielkości. Odtwarzalność wielkości (powierzchni) kropli rtęci jest bardzo istotna, ponieważ metoda wymaga kalibracji. Często stosuje się kapilary silikonowe, które zapobiegają wciskaniu się cieczy do kapilary. Przykładowo średnica kapilary konstrukcji Kemuli i Kublika wynosi ok.  $0,2$  mm, przy obrocie tłoczka o kąt  $90^\circ$  wyciska kroplę rtęci o masie  $3,1$  mg i powierzchni  $1,8$  mm<sup>2</sup>.

Jednym z nowoczesnych rozwiązań detektorów rtęciowych jest elektroda rtęciowa o kontrolowanym wzroście kropli CGMDE (ang. Controlled Growth Mercury Drop Electrode), która umożliwia wypływ rtęci z kapilary w sposób kontrolowany za pomocą ultraszybkiego zaworu elektromagnetycznego przystosowanego do sterowania zarówno pojedynczymi impulsami, jak i ciągiem impulsów. Minimalny czas trwania impulsu może być nawet krótszy od  $1$  ms. Wielkość kropli jest generowana ciągiem takich krótkich impulsów (metoda „step by step”). Dzięki możliwości prowadzenia kwantowanego wzrostu wielkości kropli rtęci metoda ta ma wiele zalet, w tym:

- niewielkie zakłócenia związane z generowaniem wielkości kropli (metoda „step by step”),
- możliwość programowania odcinków czasu między kolejnymi impulsami. Nie jest wymagana wymiana kapilary, ani zmiana ciśnienia hydrostatycznego rtęci
- kalibracja i rekalkibracja wielkości rtęci może być wykonywana automatycznie
- zliczanie impulsów jest równoważne ważeniu kropli i może być wykonane automatycznie.

Na rysunku 5 przedstawiono widok statywu elektrodowego z zainstalowaną elektrodą rtęciową CGMDE oraz poszczególne elementy składowe.



Rys. 5. Statyw elektrodowy z zainstalowaną elektrodą CGMDE [6]

### 3.2. Zastosowania metody

Woltamperometria inwersyjna to jedna z najczulszych, a zarazem najtańszych metod analitycznych w analizie śladowej. Pozwala oznaczyć związki elektrodowo czynne zarówno kationy metali, jak i aniony, a także dużą grupę związków organicznych nawet w zakresie stężeń  $10^{-10}$ - $10^{-11}$  mol/dm<sup>3</sup>. Metoda daje możliwość oznaczania substancji zatężających się w rtęci. Do chwili obecnej opracowano metody oznaczania ok. 30 pierwiastków.

Metodę woltamperometrii inwersyjnej stosuje się w analizie śladowej, w tym:

- analizie żywności,
- wód powierzchniowych i gruntowych,
- materiałów biologicznych (analiza sądowa),
- analizie preparatów farmaceutycznych.

W technologii odlewniczej metoda woltamperometrii inwersyjnej znalazła zastosowanie w badaniach wymywalności metali ciężkich ze zużytych mas formierskich i rdzeniowych. Problem wymywalności substancji szkodliwych do środowiska pojawia się w przypadku kierowania zużytych mas na składowiska odpadów. Wówczas wymagane są badania analityczne, na podstawie których masa zużyta jako odpad klasyfikowana jest i kierowana do odpowiedniej grupy odpadów (klasyfikacja pod względem szkodliwości).

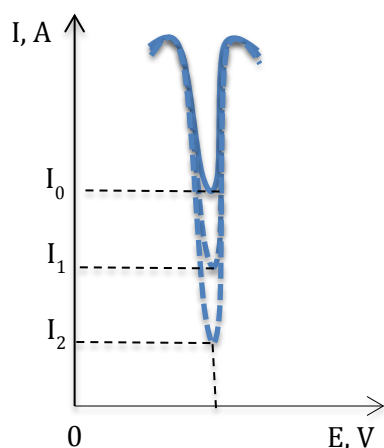
Ponadto przeprowadza się w ramach badań kontrolnych analizę roztworów pokorozyjnych. Z elementów żeliwnych, jak też staliwnych, które pracują w środowisku wodnym (problem kwaśnych deszczy) lub też wilgotnym, w tej sytuacji może dochodzić do przedostawania się do środowiska substancji szkodliwych, w tym metali ciężkich.

### 3.3. Metoda dodatku wzorca

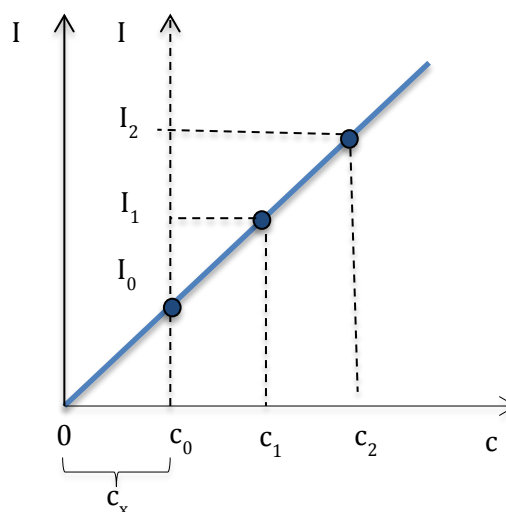
Metodą woltamperometrii inwersyjnej nie można w sposób bezpośredni wyznaczyć stężenia badanej substancji (mierzona zależność  $I = f(E)$ ). W takim przypadku można wykorzystać metodę dodatku wzorca. Metoda dodatku wzorca polega na wprowadzaniu do badanego roztworu (analitu) wzorcowego roztworu (wzorca) o znanej objętości i stężeniu. Metoda ta wymaga wykonania co najmniej dwóch pomiarów. Po każdym dodatku wzorca rejestruje się krzywą woltamperometryczną w funkcji zależności  $I = f(E)$  (rys. 6). Najpierw wykonuje się pomiar dla badanego analitu o znanej objętości ( $V$ ) i nieznanym stężeniu ( $c_x$ ). Następnie do analitu wprowadza się wzorzec o znanej objętości ( $V_1$ ) i znanym stężeniu ( $c_1$ ). Po kolejnych dodatkach wzorca sporządzonego dla oznaczanej substancji, na rejestrowanych krzywych woltamperometrycznych obserwuje się proporcjonalną zmianę natężenia (proporcjonalna zmiana wysokości otrzymanych pików). Stąd też wnioskuje się o proporcjonalnej zależności między uzyskanym natężeniem prądu a stężeniem oznaczanej substancji.

Metoda dodatków wzorca z zastosowaniem ekstrapolacji polega na wyznaczeniu zależności zmian natężenia (wysokości pików na woltamperogramie) w funkcji ilości dodanego wzorca (lub stężenia). Na rysunku 7 przedstawiono sposób wyznaczenia stężenia metodą dodatku wzorca z zastosowaniem ekstrapolacji.

Punkt przecięcia otrzymanej prostej z osią odciętych układu współrzędnych wyznacza ilość substancji w badanej próbce (z równania prostej  $y = ax + b$ ).



Rys. 6. Przebieg krzywych woltamperometrycznych po dodatku wzorca



Rys. 7. Sposób wyznaczenia stężenia metodą dodatku wzorca z zastosowaniem ekstrapolacji

#### 4. LITERATURA

- [1] Cygański A.: Podstawy metod elektroanalitycznych, WNT Warszawa 1999.
- [2] Szczepaniak W.: Metody instrumentalne w analizie chemicznej, PWN Warszawa 2011.
- [3] Saba J.: Wybrane metody instrumentalne stosowane w chemii analitycznej, UMCS 2008.
- [4] Pigoń K., Ruziewicz Z.: Chemia Fizyczna, PWN Warszawa 2014.
- [5] Lautenschläger, K.H., Schröter W., Wanninger A.: Nowoczesne kompendium chemii, PWN Warszawa 2007.
- [6] Instrukcja obsługi zespołu elektrody CGMDE M153 i statywu elektrodowego M154, Zakład Elektroniki MTM, Kraków 1998.

## 5. INSTRUKCJA DO ĆWICZENIA:

5.1. Temat ćwiczenia: Zastosowanie woltamperometrii inwersyjnej do analizy metali w roztworach pokorozyjnych.

5.2. Cel ćwiczenia: Oznaczanie stężenia cynku w roztworach pokorozyjnych metodą woltamperometryczną z dodatkiem wzorca.

5.3. Aparatura i sprzęt laboratoryjny:

- analizator elektrochemiczny EA9C (pracujący z oprogramowaniem EAGRAPH) z elektrodą typu CGMDE.

5.4. Odczynniki i materiały

- roztwór pokorozyjny,
- wzorce cynku,
- woda destylowana.

5.5. Wykonanie ćwiczenia

1. Uruchomić i przygotować analizator do pracy;
  2. Do czystego i suchego naczynka pomiarowego odmierzyć pipetą 10 ml badanego roztworu;
  3. Umieścić naczynko w statywie;
  4. Uruchomić opcję mieszania i odtleniania;
  5. Ustawić techniki pomiarowe;
  6. Wykonać pomiar i zarejestrować woltamperogram;
  7. Do naczynka z badanym roztworem dodać z mikropipety 20  $\mu$  l wzorca.
  8. Uruchomić opcję mieszania i odtleniania;
  9. Wykonać pomiar i zarejestrować woltamperogram;
  10. Do naczynka dodać ponownie z mikropipety 20  $\mu$  l wzorca.
  11. Uruchomić opcję mieszania i odtleniania;
  12. Wykonać pomiar i zarejestrować woltamperogram;
- Na podstawie danych obliczyć stężenie cynku w badanym roztworze.

## 5.6. Opracowanie sprawozdania

Imię i Nazwisko Rok Kierunek	TEMAT ĆWICZENIA	Data wykonania:
		Zaliczenie:

- wstęp teoretyczny;
- cel ćwiczenia;
- wykonanie ćwiczenia;
- stosowana aparatura;
- zestawienie wyników:

$V_r = \dots\dots\dots$ ml

$C_{wzorca} = \dots\dots\dots$ ppm

Natężenie	dodatek wzorca [ml]	stężenie [ppm]
	0	0

- raport;
- wyznaczenie stężenia  $m_x$  metodą dodatku wzorca z zastosowaniem ekstrapolacji.
- porównanie uzyskanych wyników z wartościami wyznaczonymi przez analizator elektrochemiczny EA9C.
- wnioski.