

# Medidas espectroelectroquímicas

La espectroelectroquímica es un método experimental que combina una medida electroquímica acoplada a una *en el lugar* medición espectroscópica. La medición espectroscópica se puede realizar en transmitancia o en absorbancia. La luz se utiliza para probar la vecindad inmediata del

electrodo de trabajo ubicado en la celda. La medida espectroscópica proporciona información complementaria útil durante una medida electroquímica. Se puede utilizar para identificar productos intermedios de reacción o estructuras de productos durante una medición electroquímica.

## ELECCIÓN DEL ESPECTROFOTÓMETRO

Para esta nota de aplicación se utilizó el espectrofotómetro Autolab (ver **Figura 1**). Este dispositivo está directamente integrado en el software NOVA y puede controlarse durante una medición electroquímica.

El espectrofotómetro es controlado a través de una interfaz USB por NOVA. El espectrofotómetro puede adquirir un espectro en el rango especificado cada vez que Autolab envía un pulso TTL al espectrofotómetro, usando un cable dedicado.

Las medidas descritas en la nota de aplicación se realizan en modo transmisión.

El espectrofotómetro está conectado a un portacubetas mediante fibras ópticas. El portacubetas está conectado a una fuente de luz Autolab. Esta



**Figure 1.** El espectrofotómetro Autolab.

fuentes de luz cubren un rango de 200 nm a 2500 nm. La fuente de luz se puede conectar al Autolab mediante un cable dedicado, lo que permite operar el obturador de la fuente de luz de forma remota mediante un pulso TTL.

## CONDICIONES EXPERIMENTALES

La cubeta electroquímica está equipada con un electrodo de trabajo de malla de Pt y un contraelectrodo de Pt. El electrodo de referencia es un pequeño electrodo Ag/AgCl 3 M KCl que se puede colocar en la tapa de la cubeta. El camino óptico es de 1 mm.

La cubeta se llena con unos pocos ml de ferrocianuro

de potasio 0,05 M ( $K_4[Fe(CN)_6]$ ) solución. Esta solución es de color amarillo pálido. Cuando el ferrocianuro de potasio se oxida en ferricianuro de potasio ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ), la solución cambia a naranja. Por lo tanto, esta reacción de transferencia de electrones puede seguirse mediante espectroscopia de luz visible.

El rango de medición del espectrofotómetro se define en el software, consulte **Figura 2**.

Las mediciones electroquímicas se realizaron utilizando la voltamperometría de barrido lineal. Durante la medición electroquímica, se envía un disparador al espectrofotómetro cada 10 puntos. Por cada 10 puntos de datos en la medida electroquímica, se adquiere un espectro, utilizando los ajustes definidos en el software (ver **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.** Configuración de software utilizada para controlar el espectrofotómetro.

Al comienzo de la medición, se toman dos mediciones adicionales para determinar el espectro oscuro (línea

azul en **figura 3**) y el espectro de referencia (línea roja en **figura 3**).



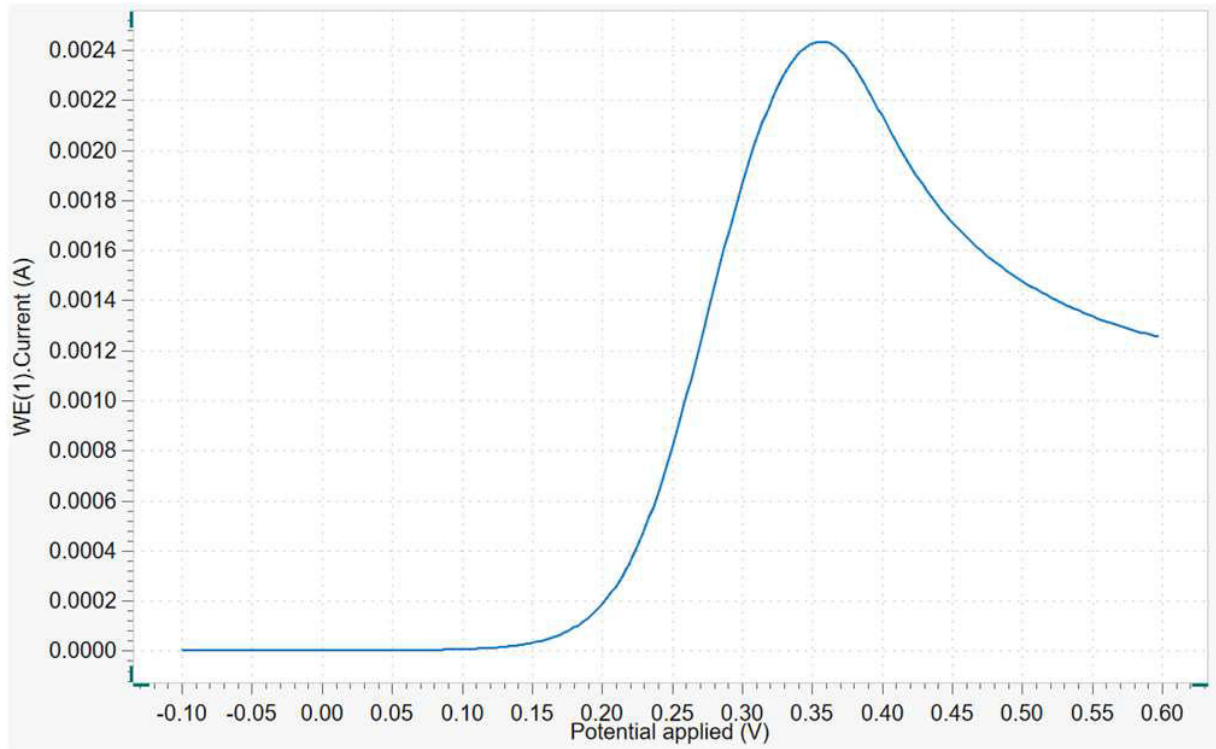
**Figure 3.** Espectro oscuro (línea azul) y espectro de referencia (línea roja) registrados al comienzo de la medición.

Se registra un solo espectro oscuro y de referencia para todo el experimento. Estos espectros se registran

en el potencial de inicio de la medición de voltamperometría de barrido lineal.

## RESULTADOS DE LA PRUEBA

Figura 4 muestra una voltametría de barrido lineal típica registrada para el sistema de ferrocianuro/ferricianuro.



**Figure 4.** Voltamperograma de barrido lineal típico para la oxidación de ferrocianuro.

Al final de la medición de voltamperometría de barrido lineal, los datos espectroscópicos se recuperan del espectrofotómetro y se correlacionan con los

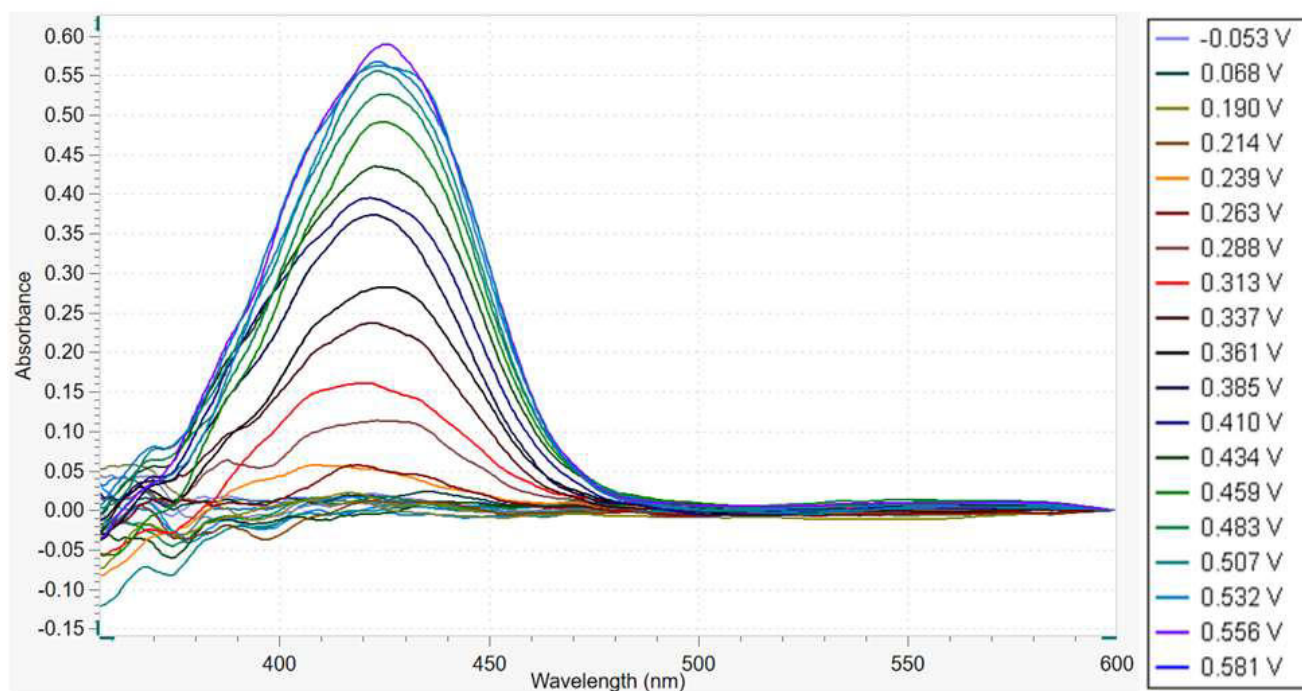
datos electroquímicos. La intensidad medida se convierte en absorbancia.  $A$ , utilizando la siguiente Ecuación:

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

Donde  $I$  es la intensidad medida,  $I_{\text{oscuro}}$  es la intensidad oscura medida y  $I_{\text{Referencia}}$  es la intensidad de referencia medida.

Figura 5 muestra una superposición de espectros

registrados durante la exploración de potencial positivo. Los espectros muestran un aumento de absorbancia a 425 nm, correspondiente a la formación de la forma oxidada de ferrocianuro.



**Figure 5.** Superposición de espectros registrados entre 360 nm y 600 nm para valores de potencial crecientes.

El aumento en la absorbancia a 425 nm es consistente con el cambio hacia el amarillo observado durante la

oxidación del complejo de Fe(II) a Fe(III).

## CONCLUSIONES

El software Autolab NOVA proporciona integración directa de espectrofotómetros y fuentes de luz Autolab. Combinados con una cubeta electroquímica adecuada, la combinación de estos instrumentos junto con cualquier potenciostato/galvanostato Autolab proporciona los medios para realizar cualquier medición espectroelectroquímica desde un

software conveniente.

Los datos espectroscópicos obtenidos durante la medición se pueden correlacionar directamente con los datos electroquímicos, lo que proporciona los medios para crear gráficos en 3D que combinan los datos espectroscópicos con los datos electroquímicos.

## CONTACT

Metrohm Hispania  
Calle Aguacate 15  
28044 Madrid

mh@metrohm.es

## CONFIGURACIÓN



### Autolab PGSTAT204

El PGSTAT204 combina un pequeño tamaño con un diseño modular. El aparato incluye un potenciostato/galvanostato base con una tensión de cumplimiento de 20 V y una corriente máxima de 400 mA o de 10 A cuando se combina con el BOOSTER10A. El potenciostato se puede ampliar en todo momento con un módulo adicional, por ejemplo, el módulo FRA32M para la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

El PGSTAT204 es un aparato asequible que puede colocarse en cualquier lugar del laboratorio. Dispone de entradas y salidas analógicas y digitales para controlar los accesorios de Autolab y los dispositivos externos. El PGSTAT204 incluye un integrador analógico incorporado. Junto con el potente software NOVA, puede usarse para la mayoría de las técnicas electroquímicas estándar.



### Autolab PGSTAT302N

Este potenciostato/galvanostato de calidad superior y alta corriente, con una tensión de cumplimiento de 30 V y un ancho de banda de 1 MHz, combinado con nuestro módulo FRA32M, está especialmente diseñado para la espectroscopía de impedancia electroquímica.

El PGSTAT302N es el sucesor del popular PGSTAT30. La corriente máxima es de 2 A, cuyo rango se puede ampliar a 20 A con el BOOSTER20A, y la resolución de corriente es de 30 fA con un rango de corriente de 10 nA.



### Autolab Spectrophotometer UA

El Autolab Spectrophotometer UA es un aparato compacto para aplicaciones en la gama de longitud de onda UV/VIS/NIR (desde 200 nm hasta 1100 nm). Este aparato se ha diseñado para funcionar en combinación con todos los potenciostatos y galvanostatos de Autolab y es compatible con el software NOVA. El espectrofotómetro se puede controlar manualmente o sincronizar con las medidas electroquímicas. De este modo se garantiza una temporización precisa durante la toma de medidas y resulta posible obtener una correlación directa entre los datos electroquímicos y espectroscópicos.



### Autolab Spectrophotometer UB

El Autolab Spectrophotometer UB es un aparato compacto para aplicaciones en la gama de longitud de onda UV/VIS (desde 200 nm hasta 850 nm). Este aparato se ha diseñado para funcionar en combinación con todos los potenciostatos y galvanostatos de Autolab y es compatible con el software NOVA. El espectrofotómetro se puede controlar manualmente o sincronizar con las medidas electroquímicas. De este modo se garantiza una temporización precisa durante la toma de medidas y resulta posible obtener una correlación directa entre los datos electroquímicos y espectroscópicos.



### Kit espectrofotómetro Autolab UV/VIS/NIR

El kit del espectrofotómetro Autolab UV/VIS/NIR consta de: espectrofotómetro UA, fuente de luz, cables de fibra y dos tipos de cables de activación DIO.



### Kit espectrofotómetro Autolab UV/VIS

El kit del espectrofotómetro Autolab UV/VIS consta de: espectrofotómetro UB, fuente de luz, cables de fibra y dos tipos de cables de activación DIO.



### Software avanzado para la investigación electroquímica

NOVA es el paquete diseñado para controlar todos los aparatos de Autolab con la interfaz USB.

Este paquete, creado por electroquímicos para electroquímicos y que integra más de 2 décadas de experiencia del usuario y la última tecnología de software .NET, aporta más potencia y flexibilidad al potenciostato/galvanostato de Autolab.

NOVA ofrece las siguientes funciones únicas:

- Editor de procedimientos flexible y potente
- Visión conjunta y clara de los datos importantes en tiempo real
- Potentes herramientas de representación y análisis de datos
- Control integrado de los aparatos externos, como los aparatos de manejo de líquidos de Metrohm

[Descargue la última versión de NOVA](#)