

Spettroelettrochimica a fluorescenza di $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ in regime di diffusione semi-infinita

Le tecniche spettroelettrochimiche combinano la registrazione simultanea di dati elettrochimici e spettroscopici, che consentono di ottenere informazioni sulle diverse proprietà delle specie elettroattive o sui processi basati sull'elettrochimica. La caratteristica ideale di queste tecniche è la capacità di ottenere informazioni spettroscopiche in-situ risolte nel tempo dai processi elettrochimici. Sebbene le configurazioni a strato sottile più utilizzate possano essere utili per alcune applicazioni, producono anche

una risposta elettrochimica a strato sottile, che a volte non è desiderabile, e un regime a diffusione limitata può essere più appropriato per monitorare le reazioni elettrochimiche.

In questa Application Note si utilizza lo strumento Metrohm DropSens SPELEC con il FLUORESCENCE KIT per il monitoraggio con risoluzione temporale delle reazioni elettrochimiche in regime di diffusione semi-infinita mediante spettroelettrochimica a fluorescenza della coppia redox $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$.

STRUMENTI

Lo strumento versatile, compatto e integrato **SPELEC** è stato utilizzato per eseguire l'esperimento spettroelettrochimico di luminescenza. Il resto del setup è composto da un LED da 395 nm (rif. LEDVIS395) in abbinamento al Kit Fluorescenza per Elettrodi Serigrafati (rif. FLKITSPE) – comprensivo di filtri ottici high-pass e low-pass, una sonda a

riflessione (rif. RPROBE-VIS-UV) in posizione quasi normale rispetto alla superficie dell'elettrodo (modalità epiluminescenza) e una cella spettroelettrochimica a riflessione per REFLECELL serigrafato).

Per le reazioni elettrochimiche, sono stati utilizzati gli elettrodi di carbonio serigrafati (rif. 110).

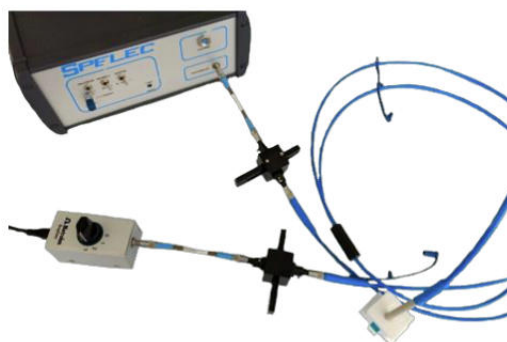


Figure 1. La configurazione SPELEC utilizzata per le misurazioni di spettroelettrochimica di fluorescenza

METODI

Gli elettrodi serigrafati (ref.DRP-110) sono stati impiegati per gli esperimenti di spettroelettrochimica utilizzando 40 μL di un 2 mM $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ soluzione

in 0,1 M KNO_3 . La voltammetria ciclica è stata utilizzata per produrre i processi redox di $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ coppia.

RISULTATI

Valutazione del comportamento di diffusione semiinfinita

Inizialmente sono stati eseguiti esperimenti di voltammetria ciclica per verificare che la risposta elettrochimica del $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ coppia redox segue il regime di diffusione semi-infinita. La figura mostra i voltammogrammi ciclici a diverse velocità di scansione

e la relazione lineare tra la corrente di picco anodica e la radice quadrata della velocità di scansione. Poiché il sistema segue l'equazione di Randles-Sevcik (eq. 1) per un elettrodo planare e processi reversibili, conferma il regime di diffusione semiinfinita nelle condizioni sperimentali.

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

Dove i_p è l'intensità della corrente di picco, n è il numero di elettroni, A è l'area dell'elettrodo elettroattivo, C è la concentrazione di massa della

specie, D è il coefficiente di diffusione e v è la velocità di scansione.

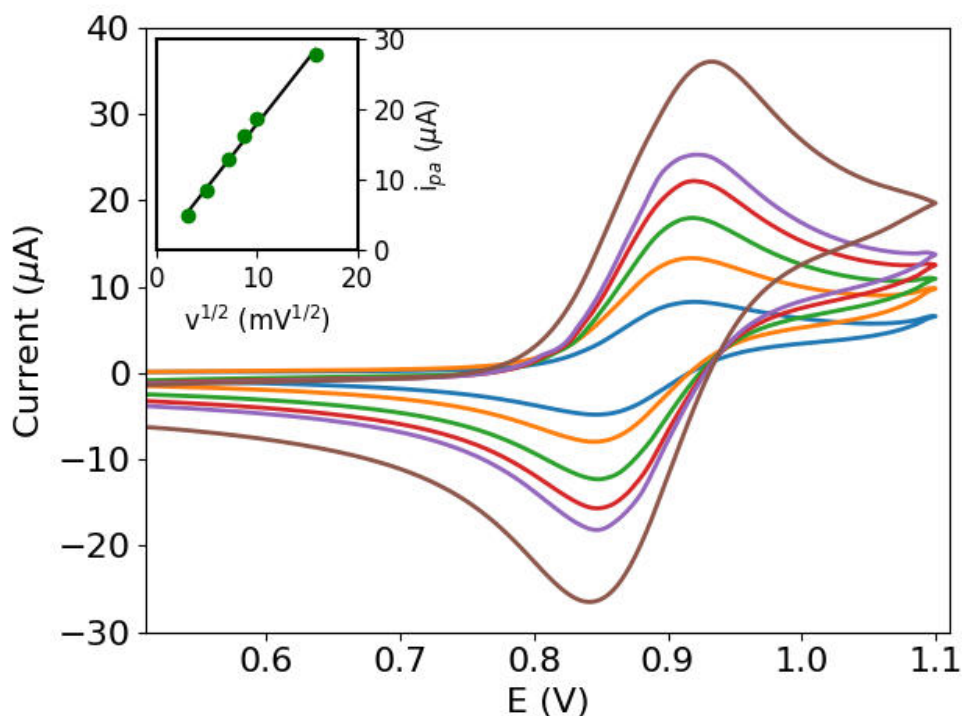


Figure 2. Voltammogrammi ciclici a diverse velocità di scansione.

Monitoraggio spettroelettrochimico di $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ reazione redox

La reazione elettrochimica del $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ coppia redox può essere monitorata mediante

spettroelettrochimica di luminescenza perché la specie ridotta è luminescente e la specie ossidata non è luminescente (è una specie elettroluminocromica).



Come mostrato nella figura, l'emissione luminescente iniziale è diminuita dopo la reazione di ossidazione, per poi aumentare con la successiva reazione di riduzione. L'evoluzione dell'emissione si osserva più chiaramente rappresentando la variazione

dell'emissione luminescente derivata con il potenziale. Questi risultati dimostrano la buona correlazione tra le reazioni elettrochimiche e la risposta luminescente durante gli esperimenti.

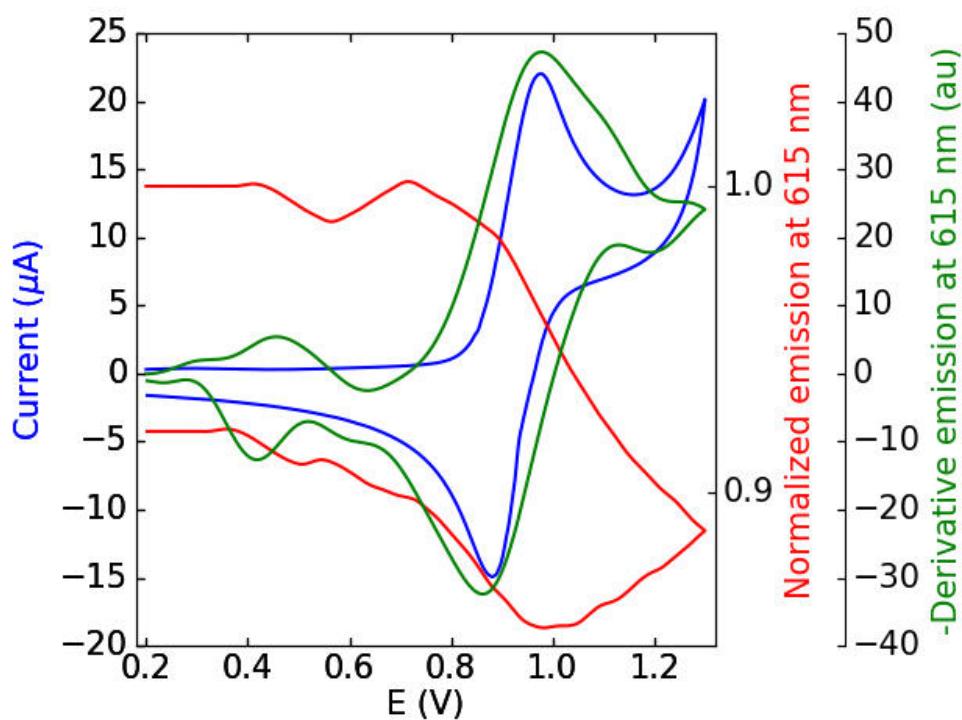


Figure 3. Voltammogramma ciclico sovrapposto (blu), voltasorbtoqramma (verde) e voltasorbtoqramma derivato (rosso).

CONTACT

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

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



Strumento UV-VIS SPELEC (200-900 nm)

SPELEC è uno strumento che consente di eseguire misure spettroelettrochimiche. Esso combina in un'unica scatola una fonte di luce, un bipotenziostrato/galvanostato e uno spettrometro (intervallo di lunghezza d'onda UV-VIS: 200-900 nm) e include un software elettrochimico dedicato che permette la sincronizzazione degli esperimenti ottici ed elettrochimici.



Kit per fluorescenza

Kit per l'esecuzione di esperimenti in fluorescenza composto da 2 fibre ottiche corte (600 μm) con connettori SMA 905, 2 filtri ottici, di cui uno con lunghezza d'onda di 230-500 nm e un altro con lunghezza d'onda di 300-750 nm e 2 supporti per i filtri.

Completate la configurazione aggiungendo la luce con l'eccitazione richiesta a seconda dell'intervallo di interesse (rif. LEDUV275, LEDVIS395 o LEDRGB).

Per eseguire esperimenti di spettroscopia di fluorescenza accoppiata alla spettroelettrochimica (rif. SPELEC) con SPE, acquistare la sonda di riflessione (RPROBE) e la cella di riflessione (REFLECELL) adatte.



Luce a LED-VIS 395 nm

Luce a LED con lunghezza d'onda di 395 nm



Kit di fluorescenza per elettrodi a membrana

Kit progettato per i ricercatori interessati a eseguire esperimenti di spettroscopia di fluorescenza con elettrodi a membrana (include 2 x fibre ottiche (600 μm) dotate di connessioni SMA 905, 2 x filtri ottici 230-500 e 300-750 nm 2 x supporti, 1 x RPROBE-VIS-UV e 1 x REFLECELL).



Elettrodo a membrana in carbonio

Elettrodo a membrana in carbonio (AUX:C; REF:Ag). Adatto a operare con microvolumi, per saggi decentralizzati o per sviluppare sensori specifici.