



Application Note AN-SENS-002

Rilevamento di metalli pesanti con voltammetria a impulsi differenziali

Un approccio voltammetrico per l'analisi quantitativa di ioni di metalli pesanti con INTELLO e NOVA

La contaminazione da metalli pesanti pone notevoli problemi ambientali e sanitari, rendendo necessarie tecniche analitiche affidabili per il rilevamento. La voltammetria differenziale a impulsi (DPV) è un metodo elettrochimico ampiamente utilizzato per la quantificazione sensibile e selettiva degli ioni di metalli pesanti.

Questa Application Note descrive i principi della DPV, i

suoi vantaggi rispetto ad altre tecniche elettroanalitiche e la sua implementazione per la rilevazione di metalli pesanti in campioni acquosi. Vengono discussi i parametri sperimentali, la selezione degli elettrodi e le procedure di aggiunta dello standard, insieme a risultati rappresentativi che dimostrano l'efficacia del metodo.

INTRODUZIONE

La DPV, insieme alla voltammetria a onda quadra (SWV), già discussa in [AN-SENS-001](#), è un altro esempio di tecnica voltammetrica pulsata. La DPV è stata in realtà sviluppata per prima ed è spesso associata al campo della polarografia. Questa tecnica voltammetrica pulsata viene tipicamente utilizzata con un elettrodo a mercurio a caduta, sebbene il principio generale possa essere applicato anche a elettrodi statici. Nel caso della DPV, un breve impulso di altezza costante viene sovrapposto alla fine di ogni passo di una determinazione voltammetrica lineare a scala (LSV) (Figura 1). Durante l'esperimento, la corrente viene campionata in due punti: prima (i_1) e dopo (i_2) l'impulso. La differenza ($i_1 - i_2$) rispetto al potenziale è il segnale che viene tracciato nella DPV. Talvolta i_1 è indicata come corrente di base e i_2 come corrente impulsiva.

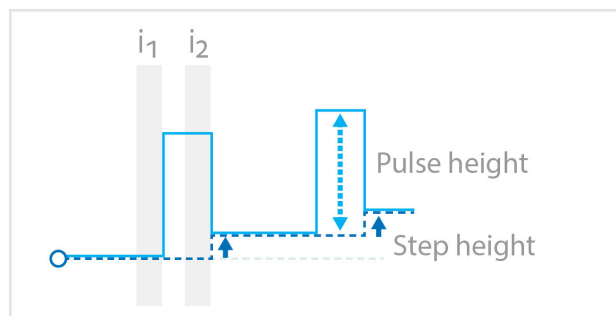


Figure 1. Tipica forma d'onda DPV per la direzione in avanti (ad esempio, da 0 a 1 V).

INTRODUZIONE

Come SWV, questo approccio consente la separazione della corrente faradica e capacitiva, aumentando la sensibilità della tecnica rispetto alla normale voltammetria a gradini. In INTELLO, i segnali i_1 e i_2 possono essere campionati facoltativamente nella scheda "Segnali" del comando DPV. In NOVA, è possibile generare grafici personalizzati di entrambi i segnali nella stessa scheda.

La forma d'onda è caratterizzata dall'altezza dell'impulso (ΔE) e dall'altezza del gradino (ΔE_s). La velocità di scansione è determinata solo dall'altezza del gradino e dalla durata del gradino della LSV sottostante. La durata dell'impulso non deve essere

impostata più lunga della durata del gradino per evitare artefatti, con valori tipici per il gradino intorno a 100-500 ms e circa 50 ms per l'impulso. Rispetto alla SWV, la DPV è considerata meno applicabile a una gamma più ampia di sistemi a causa dell'interferenza dell'ossigeno e delle velocità di scansione più lente richieste per la DPV. In alcuni casi può produrre una migliore separazione di picchi ravvicinati e picchi più nitidi in generale. Di seguito è riportato un esempio di una tipica misura DPV effettuata con un PGSTAT302N e il supporto Metrohm 663 VA; la stessa misura è possibile anche con il VIONIC di nuova generazione basato su INTELLO.

CAMPIONE E DETTAGLI SPERIMENTALI

Per questo studio è stato utilizzato un PGSTAT302N dotato di un supporto Metrohm 663 VA (2.663.0020). L'elettrodo di lavoro (WE) era Multi-Mode pro (6.1246.120) nella configurazione a elettrodo a mercurio a goccia (DME). L'elettrodo di riferimento (RE) era un elettrodo di riferimento Ag/AgCl a doppia

giunzione (6.0728.120). Tutti i valori di potenziale menzionati in questa nota applicativa si riferiscono al potenziale di questo elettrodo. L'elettrolita era composto da 10 mL di H_2O + 0.5 mL di tampone acetato, composto da 1 mol/L di acetato di ammonio + 1 mol/L di acido acetico.

La concentrazione di ioni di metalli pesanti è stata quantificata effettuando due aggiunte standard. Per la prima aggiunta, la soluzione è stata composta come segue: 10 mL di H₂O, 500 µL di tampone acetato, 100 µL di soluzione standard di Pb (1 mg/L) e 100 µL di soluzione standard di Cd (1 mg/L). Per la seconda aggiunta, la soluzione è stata composta come segue: 10 mL di H₂O, 500 µL di tampone acetato, 200 µL di soluzione standard di Pb (1 mg/L) e 200 µL di soluzione standard di Cd (1 mg/L).

Ogni misurazione consisteva in una fase di precondizionamento dell'elettrodo di Hg, in cui l'azoto veniva iniettato nella soluzione di agitazione e si formava una nuova goccia di Hg. Quindi, veniva applicato un potenziale di riduzione di -0,9 V alla

RISULTATI E DISCUSSIONE

La **Figura 2** mostra i voltammogrammi risultanti dal DPV del campione e dalle due aggiunte standard.

Il picco correlato alla riduzione di Pb²⁺ appare a -0,40 V, mentre il picco dovuto alla riduzione di Cd²⁺ appare a -0,58 V. Come previsto, le altezze dei picchi aumentano dopo ogni aggiunta standard.

goccia di Hg per ridurre gli anioni Pb e Cd sulla superficie della goccia di Hg in condizioni di agitazione. Successivamente, l'agitatore veniva spento ed era eseguita la misurazione del DPV. La misurazione del DPV è stata ripetuta due volte.

Le altezze dei picchi sono state determinate dal grafico corrente/potenziale delle tre iterazioni sperimentali (ovvero, campione, campione con prima aggiunta di standard e campione con seconda aggiunta di standard). Sono stati creati grafici altezza dei picchi/concentrazione dell'analita sia per Pb che per Cd. La concentrazione dell'analita nel campione può essere calcolata dall'intersezione della retta di regressione con l'asse x.

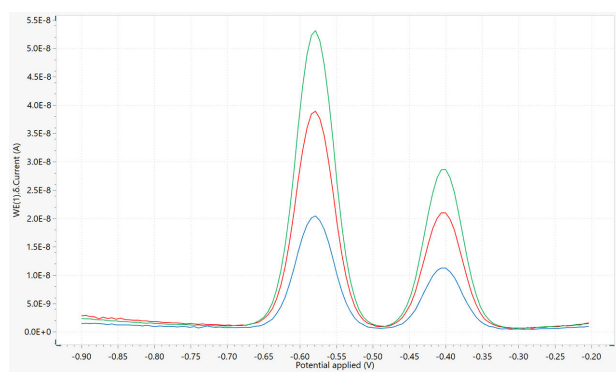


Figure 2. Grafico della voltammetria a impulsi differenziali senza aggiunta standard (in blu), con la prima aggiunta standard (in rosso) e con la seconda aggiunta standard (in verde).

La **Figura 3** e la **Figura 4** mostrano l'altezza dei picchi Pb e Cd tracciati rispetto alla concentrazione di Pb e

Cd, rispettivamente.

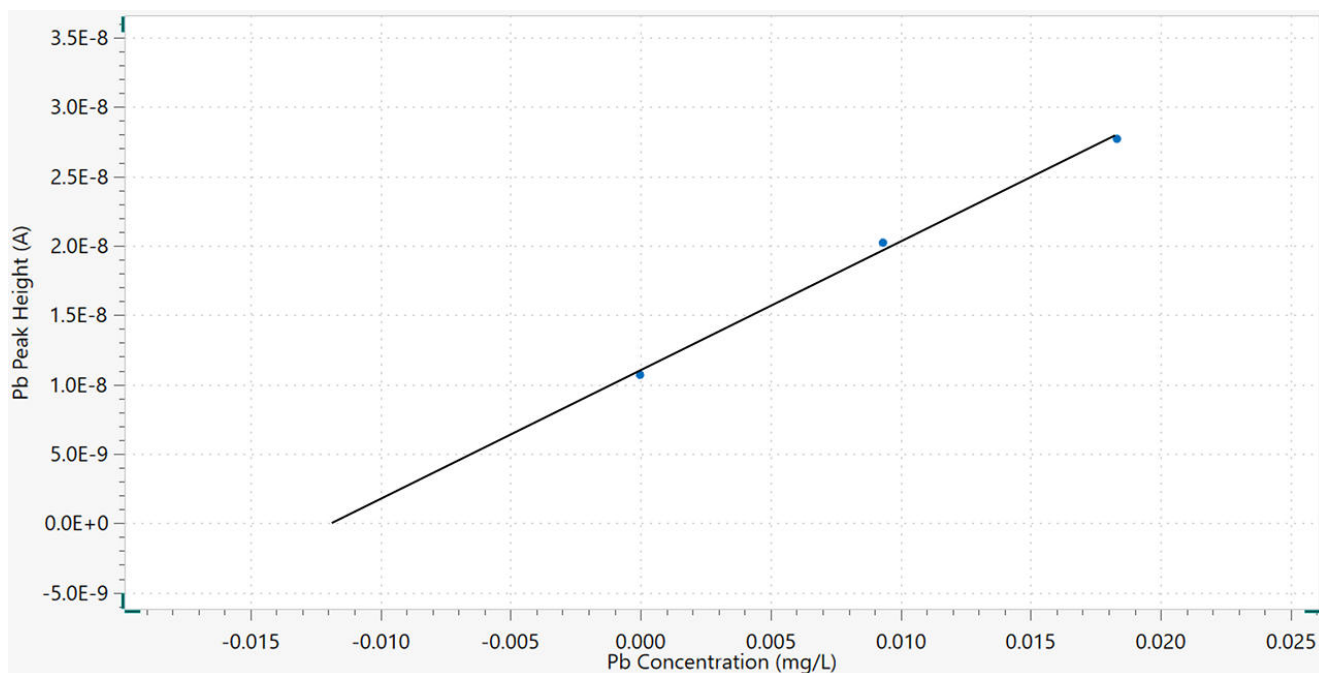


Figure 3. Altezza del picco di Pb rispetto alla concentrazione di Pb. La linea di regressione è mostrata anche in nero.

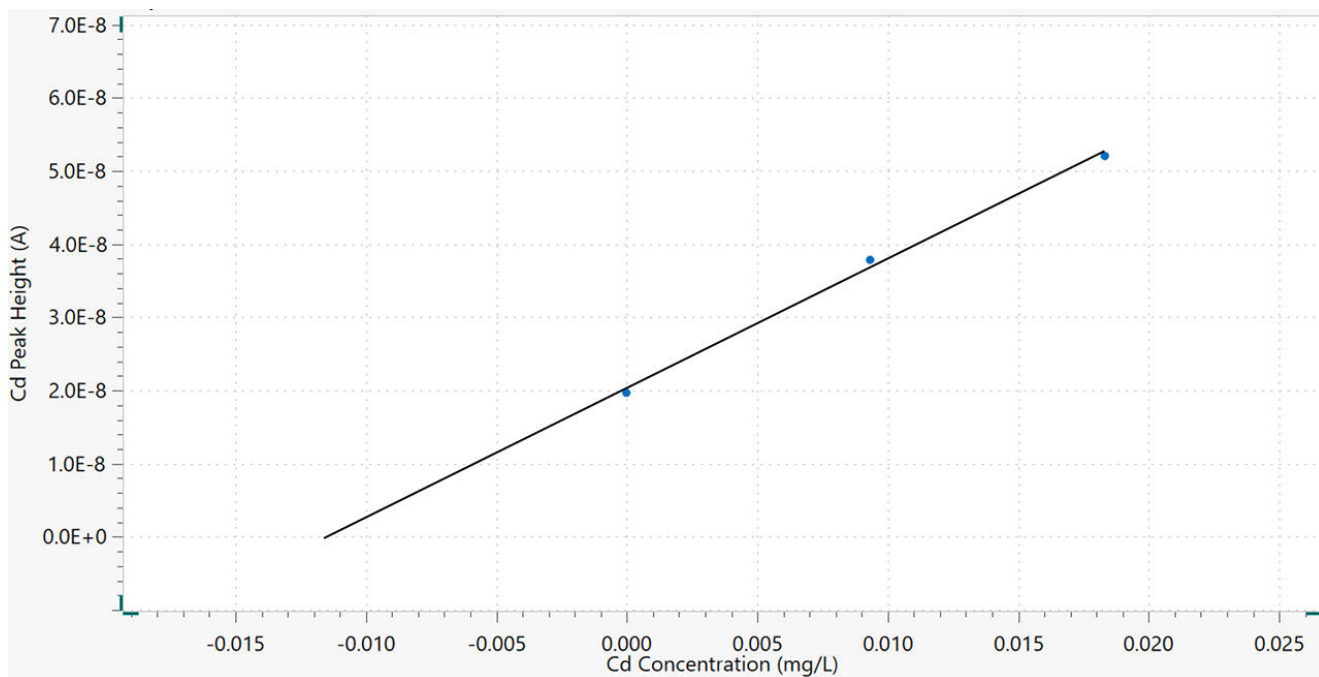


Figure 4. Altezza del picco di Cd rispetto alla concentrazione di Cd. La linea di regressione è mostrata anche in nero.

Una retta di regressione è tracciata sui grafici delle Figure 3 e 4. Il valore dell'intercetta con l'asse x (ovvero, all'altezza del picco zero) è la concentrazione

dell'analita - C_s ($\mu\text{g/L}$) nel recipiente di misura. La concentrazione C ($\mu\text{g/L}$) dell'analita nel campione è data dalla seguente formula:

$$C = \left| -C_s \cdot \frac{V_{cell}}{V_{sample}} \right|$$

Equazione 1.

dove V_{cell} (L) è il volume totale, composto da campione, elettrolita e acqua, e V_{sample} (L) è il volume del campione.

Nell'esempio sopra, il volume del campione era V_{sample} (mL) = 10.2 e il volume della cella era V_{cell} (mL) = 10.7. La concentrazione dell'analita nel recipiente di

misurazione era $C_{s,Pb}$ (µg/L) = 11.83 per Pb e $C_{s,Cd}$ (µg/L) = 11.46 per Cd.

Secondo l'**Equazione 1**, ciò si traduce in una concentrazione di Pb di 12,41 µg/L e una concentrazione di Cd di 12,04 µg/L.

NOTE

Confrontando i risultati ottenuti con altri strumenti Metrohm (ad esempio, VA Computrace, VIVA, Portable VA Analyzer) con quelli ottenuti con il Metrohm 663 VA in combinazione con NOVA, possono verificarsi lievi differenze. Il motivo è che i calcoli integrati negli strumenti software Metrohm sono complessi e potrebbero differire leggermente. Ad esempio, il software Metrohm VA Computrace

può correggere la diluizione aggiuntiva dovuta a ogni aggiunta di standard. Quando il volume dello standard aggiunto è piccolo, la differenza è trascurabile, ma può essere significativa a volumi più elevati. Contattaci se hai bisogno di assistenza nella scelta della strumentazione più adatta alla tua applicazione.

CONTACT

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

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



VIONIC

VIONIC è il nostro potenziostato/galvanostato di nuova generazione, con il nuovo software di Autolab INTELLO.

VIONIC offre la **combinazione di caratteristiche tecniche più versatile di qualsiasi altro strumento singolo** disponibile al momento sul mercato.

- Tensione conforme: ± 50 V
- Corrente standard ± 6 A
- Frequenza EIS: fino a 10 MHz
- Intervallo di campionatura fino a 1 μ s

Nel prezzo di **VIONIC** sono incluse anche funzioni che normalmente rappresenterebbero un costo aggiuntivo con la maggior parte degli altri strumenti quali ad esempio:

- Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)
- Modalità flottante selezionabile
- Secondo elettrodo di rilevamento (S2)
- Scansione analogica



663 VA Stand per il potenziostato Autolab Metrohm

Il 663 VA Stand è uno strumento di misura per potenziostati Autolab di Metrohm. Con il 663 VA Stand possono essere effettuate misure polarografiche e voltammetriche sui seguenti elettrodi: elettrodo Multi-Mode pro (MME), elettrodo a disco rotante o scTRACE Gold.

Fornitura con accessori completi e con tutti gli elettrodi per un sistema di misura completo: elettrodo Multi-Mode pro (MME), elettrodo di riferimento Ag/AgCl e un elettrodo ausiliario Glassy Carbon. Senza cavo e alimentatore. Per la connessione ai potenziostati Autolab di Metrohm è necessaria un'interfaccia IME663.