

Spettroelettrochimica: una tecnica analitica autovalidata

Conferma i risultati tramite due percorsi diversi in un unico esperimento

Gli esperimenti spettroelettrochimici non solo forniscono eccezionali informazioni qualitative sui campioni, ma offrono anche altri dati quantitativi che possono essere considerati quando si eseguono le analisi.

Una singola serie di esperimenti permette agli analisti di ottenere due curve di calibrazione: una con i dati elettrochimici e un'altra con le informazioni

spettroscopiche. La concentrazione dei campioni testati viene calcolata utilizzando entrambe le curve, confermando i risultati ottenuti per due vie diverse.

In questa Application Note, il confronto tra le determinazioni elettrochimiche e spettroscopiche dimostra che i due metodi misurano l'acido urico (UA) in modo indistinto, con grande prossimità dei valori calcolati con i dati empirici.

STRUMENTI E SOFTWARE

Le misurazioni effettuate in questo studio sono state ottenute con 110 elettrodi, REFLECELL, RPROBE-VISUV e lo strumento SPELEC (**Figura 1**) controllato con il software DropView SPELEC. Questa configurazione consente agli analisti di ottenere informazioni dettagliate, chiare e concise sui processi elettrochimici che avvengono sulla superficie dell'elettrodo. DropView SPELEC è un software dedicato che fornisce informazioni spettroelettrochimiche e include strumenti per eseguire un trattamento e un'analisi adeguati dei dati raccolti.



Figure 1. Strumento SPELEC utilizzato in questo studio.

APPLICAZIONE: DETERMINAZIONE DELL'ACIDO URICO

Oltre a fornire dati qualitativi spettroelettrochimici, questa tecnica consente anche la determinazione di informazioni quantitative. Per ottenere sia la curva di calibrazione elettrochimica che quella ottica, sono stati eseguiti esperimenti spettroelettrochimici potenziostatici a diverse concentrazioni di acido urico (UA) comprese tra 1×10^{-5} e 1×10^{-4} mol/L in 0,1 mol/L HCl. Il rilevamento amperometrico è stato

utilizzato con un potenziale di +0,80 V per 60 s. Gli spettri UV-Vis sono stati registrati in configurazione di riflessione (tempo di integrazione 400 ms), quindi sono state ottenute una serie di 150 spettri utilizzando il rivelatore amperometrico entro 60 s. La sincronizzazione delle risposte elettrochimiche e spettroscopiche è completamente assicurata dallo strumento SPELEC.

RISULTATI

Vengono tracciati i profili elettrochimici ottenuti con diverse concentrazioni di UA. La **Figura 2a** mostra che la corrente aumenta con l'aumentare della concentrazione di analita. Nella **Figura 2b**, gli spettri

UV-Vis a 60 secondi mostrano due bande di assorbimento a 235 nm e 285 nm. Qui, l'assorbanza (valore assoluto) aumenta con la concentrazione di UA, con la banda a 285 nm che è la più intensa.

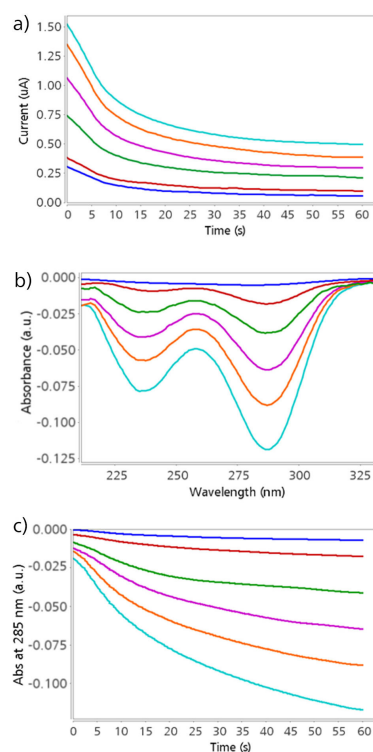


Figure 2. (a) Rilevamento amperometrico a +0,80 V e (b) spettri UV-Vis ottenuti a 60 s per diverse concentrazioni di UA in 0,1 mmol/L HCl. (c) Evoluzione dell'assorbanza a 285 nm durante 60 s ottenuta con lo strumento "Spettri vs tempo". Concentrazione UA: 0,01 mmol/L (linea blu), 0,02 mmol/L (linea rossa), 0,04 mmol/L (linea verde), 0,06 mmol/L (linea rosa), 0,08 mmol/L (linea arancione) e 0,1 mmol /L (linea turchese).

Per facilitare la comprensione del segnale ottico e garantire l'accuratezza dei dati selezionati, l'evoluzione della banda di assorbimento a 285 nm rispetto al tempo è mostrata in **Figura 2c** per ciascuna concentrazione di UA analizzata. Questo grafico si

ottiene con "Spettri vs tempo" strumento implementato nel software DropView SPELEC.

Sono state ottenute due curve di calibrazione con l'intensità e l'assorbanza della corrente a 285 nm a 60 s rispetto alla concentrazione di UA (**Figura 3**).

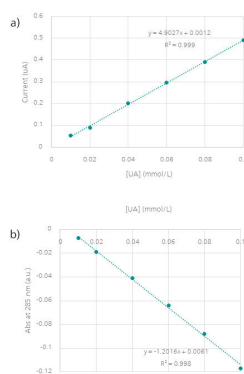


Figure 3. Curve di calibrazione ottenute da (a) dati elettrochimici e (b) spettroscopici.

Il carattere autovalidato della spettroelettrochimica è stato dimostrato tracciando le concentrazioni previste con la curva di calibrazione elettrochimica rispetto alle concentrazioni previste con la curva di calibrazione spettroscopica (**Figura 4**). Questo carattere autovalidato è correlato alle due risposte indipendenti ottenute simultaneamente per ciascun campione, il che è molto utile per scopi analitici.

Una pendenza di 0,999 e un'intercetta di 7×10^{-5} sono stati ottenuti qui. Di conseguenza, con la pendenza uguale all'unità e l'intercetta uguale a zero, sia i segnali elettrochimici che quelli spettroscopici hanno determinato UA indistintamente, dimostrando che la spettroelettrochimica UV-Vis è un metodo autovalidato per l'analisi quantitativa.

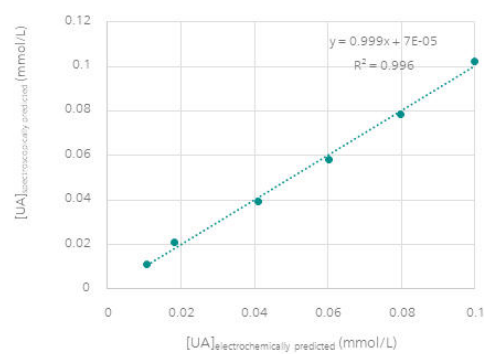


Figure 4. Concentrazione prevista con la curva di calibrazione elettrochimica rispetto alle concentrazioni previste con la curva di calibrazione spettroscopica.

Infine, la concentrazione di UA di due campioni (**Tabella 1**) è stata stimata utilizzando entrambe le curve di calibrazione. I risultati spettroelettrochimici mostrano una corrente di 0,092 uA per 60 s e un'assorbanza di -0,018 au a 285 nm per il campione

1 e una corrente di 0,297 uA e un'assorbanza di -0,066 au a 285 nm per il campione 2. L'accordo tra l'effettivo e il previsto concentrazioni dimostra le caratteristiche analitiche di questa tecnica.

Tabella 1. Concentrazioni (in mmol/L) stimate da curve di calibrazione costruite da dati elettrochimici e spettroscopici.

Campione	[UA]	[UA] _{elettrochimico}	[UA] _{spettroscopico}
1	0,020	0,019	0,020
2	0,060	0,060	0,060

CONCLUSIONE

La spettroelettrochimica di assorbimento UV-Vis non è solo un'ottima tecnica per comprendere i meccanismi di reazione, ma anche un'eccellente tecnica per scopi quantitativi. Questo studio dimostra l'utilità di questa tecnica analitica con la determinazione dell'acido urico. Inoltre, è stato

dimostrato il carattere di autovalidazione della spettroelettrochimica poiché le curve di calibrazione elettrochimica e spettroscopica consentono di determinare la concentrazione di acido urico indistintamente, fornendo risultati che corrispondono esattamente alla concentrazione reale dei campioni.

RINGRAZIAMENTI

Questo studio è stato condotto in collaborazione con Instrumental Analysis Group (Andrea Santiuste, Lydia

García, Cristina Moreno, Aránzazu Heras e Álvaro Colina) dell'Università di Burgos (Spagna).

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.



Cella di riflessione per elettrodi a membrana

Cella in teflon adatta a eseguire esperimenti di riflessione con elettrodi a membrana di formato standard con cella elettrochimica al centro della striscia. Sistema di chiusura con potenti magneti.



Sonda di riflessione VIS-UV

Sonda di riflessione VIS-UV progettata per eseguire esperimenti di riflessione, idonea al funzionamento con la nostra cella di riflessione per i nostri elettrodi a membrana o con qualsiasi cella convenzionale.



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.