

Application Note AN-SENS-002

Detección de metales pesados con voltamperometría de pulso diferencial

Un enfoque voltamperométrico para el análisis cuantitativo de iones de metales pesados con INTELLO y NOVA

La contaminación por metales pesados plantea importantes problemas ambientales y de salud, lo que requiere técnicas analíticas fiables para su detección. La voltamperometría de pulso diferencial (DPV) es un método electroquímico ampliamente utilizado para la cuantificación sensible y selectiva de iones de metales pesados.

Esta nota de aplicación describe los principios de DPV, sus ventajas sobre otras técnicas electroanalíticas y su implementación para detectar metales pesados en muestras acuosas. Se analizan los parámetros experimentales, la selección de electrodos y los procedimientos de adición estándar, junto con resultados representativos que demuestran la eficacia del método.

INTRODUCCIÓN

DPV, junto con la voltamperometría de onda cuadrada (SWV), ya analizada en AN-SENS-001, es otro ejemplo de una técnica voltamétrica pulsada. En realidad, el DPV fue el primero en desarrollarse y a menudo se lo relaciona con el campo de la polarografía. Esta técnica voltamétrica pulsada se utiliza normalmente con un electrodo de mercurio que cae, aunque el principio general también se puede aplicar a electrodos estáticos. En el caso de DPV, se superpone un pulso corto con altura constante al final de cada paso de una determinación de voltamperometría de barrido lineal (LSV) de escalera (Figura 1). Durante el experimento, se toma una muestra de la corriente en dos puntos: antes (i_1) y después (i_2) el pulso. La diferencia (i_1-i_2) contra. El potencial es la senal que se grafica en DPV. A veces i_1 se denomina corriente de base y i_2 como la corriente del pulso.

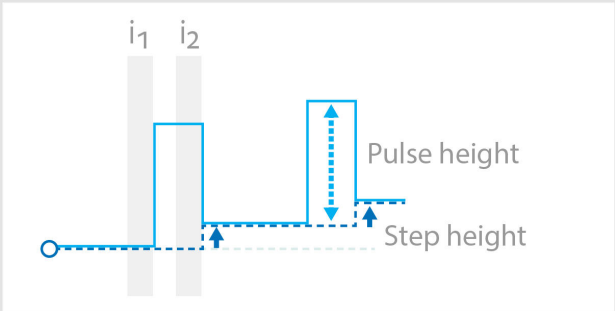


Figure 1. Forma de onda DPV típica para la dirección de avance (por ejemplo, de 0 a 1 V).

Al igual que SWV, este enfoque permite la separación de la corriente faradaica y capacitiva, lo que aumenta la sensibilidad de la técnica en comparación con la voltamperometría de escalera normal. En INTELLO, la i_1 e i_2 Las senales se pueden muestrear opcionalmente en la pestana de senales del comando DPV. En NOVA, se pueden generar gráficos personalizados de cualquiera de las senales en la misma pestana.

La forma de onda se caracteriza por la altura del pulso (ΔE) y la altura del paso (ΔE_S). La velocidad de escaneo está determinada únicamente por la altura del paso y la duración del paso del LSV subyacente. La duración del pulso no debe ser mayor que la duración del paso para evitar artefactos; los valores típicos para el paso son alrededor de 100 a 500 ms, y alrededor de 50 ms para el pulso. En comparación con SWV, DPV se considera menos aplicable a una gama más amplia de sistemas debido a la interferencia del oxígeno y las velocidades de exploración más lentas requeridas para DPV. En algunos casos puede producir una mejor separación de picos ubicados muy cerca y picos más agudos en general. El siguiente es un ejemplo de una medición DPV típica realizada con un PGSTAT302N y el soporte Metrohm 663 VA, con la misma medición también posible con el VIONIC de próxima generación impulsado por INTELLO.

DETALLES DE MUESTRA Y MEDICIÓN

Para este estudio se utilizó un PGSTAT302N equipado con un soporte Metrohm 663 VA (2.663.0020). El electrodo de trabajo (WE) fue un electrodo multimodo pro (6.1246.120) en la configuración de electrodo de mercurio de caída (DME). El electrodo de referencia (RE) fue un electrodo de referencia Ag/AgCl de doble unión (6.0728.120). Todos los valores potenciales mencionados en esta Nota de Aplicación se refieren al potencial de este electrodo. El electrolito estaba compuesto por 10 mL de H_2O + 0,5 mL de tampón de acetato, compuesto por 1 mol/L de acetato de amonio + 1 mol/L de ácido acético.

La concentración de iones de metales pesados se cuantificó realizando dos adiciones estándar. Para la primera adición, la solución se compuso de la siguiente manera: 10 mL H_2O, 500 µL de tampón de acetato, 100 µL de solución estándar de Pb (1 mg/L) y 100 µL de solución estándar de Cd (1 mg/L). Para la segunda adición, la solución quedó compuesta de la siguiente manera: 10 mL H_2Oh, 500 µL de tampón de acetato, 200 µL de solución estándar de Pb (1 mg/L) y 200 µL de solución estándar de Cd (1 mg/L).

Cada medición consistió en un paso para preacondicionar el electrodo de Hg, donde se purgó nitrógeno en la solución de agitación y se formó una nueva gota de Hg. Entonces, un potencial de reducción de -0.9 Se aplicó V en la gota de Hg para reducir los aniones Pb y Cd en la superficie de la gota de Hg en condiciones de agitación. Posteriormente se apagó el agitador y se realizó la medición de DPV. La medición del DPV se repitió dos veces.

Las alturas de los picos se determinaron a partir del gráfico de corriente versus potencial de las tres iteraciones experimentales (es decir, muestra, muestra con primera adición estándar y muestra con segunda adición estándar). Se crearon gráficos de altura de pico vs. concentración de analito tanto para Pb como para Cd. La concentración de analito en la muestra se puede calcular a partir de la intersección de la línea de regresión con el eje x.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 2 muestra los voltamogramas resultantes del DPV de la muestra y las dos adiciones estándar.

El pico debido a la oxidación del Cd acumulado aparece a -0,58 V, y el pico relacionado con la oxidación del Pb acumulado aparece a -0,40 V. Como era de esperar, las alturas de los picos aumentan después de cada adición estándar.

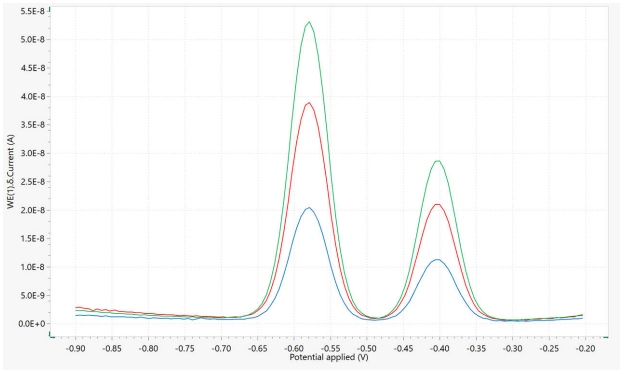


Figure 2. Gráfico de voltamperometría de pulso diferencial sin adición estándar (en azul), con la primera adición estándar (en rojo) y con la segunda adición estándar (en verde).

La Figura 3 y Figura 4 muestra la altura de los picos de Pb y Cd graficados frente a la concentración de Pb y Cd, respectivamente.

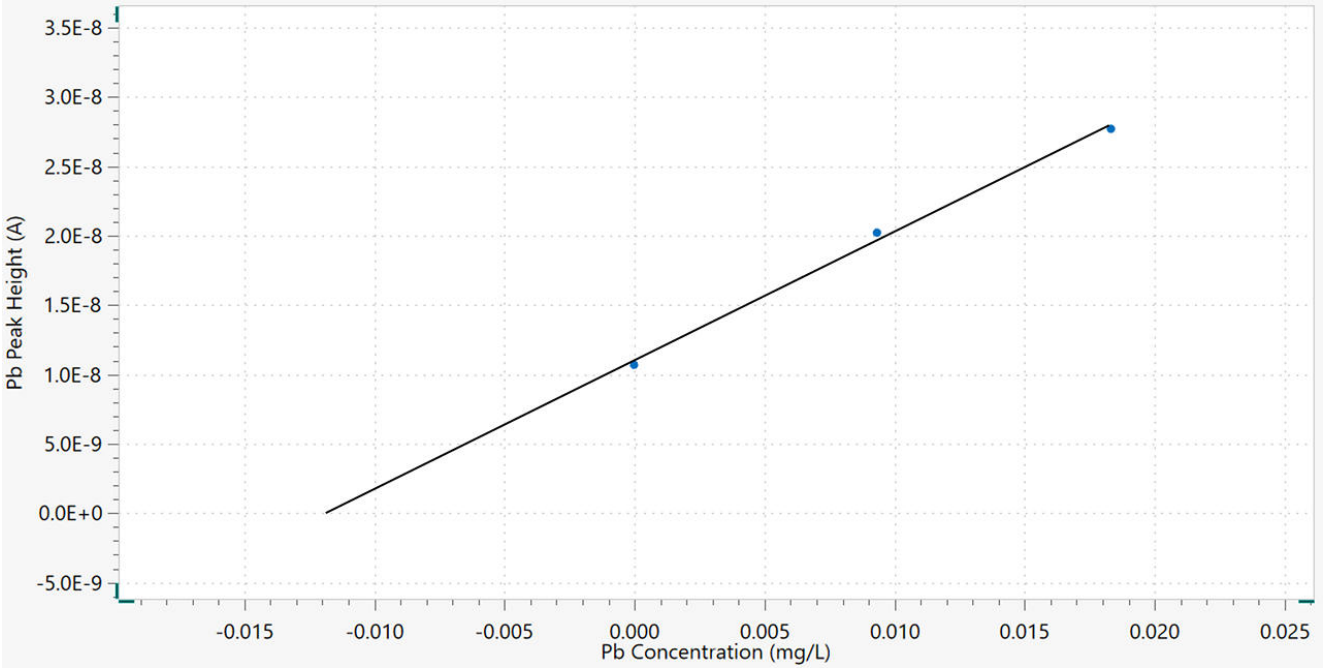


Figure 3. Altura del pico de Pb vs. concentración de Pb. La línea de regresión también se muestra en negro.

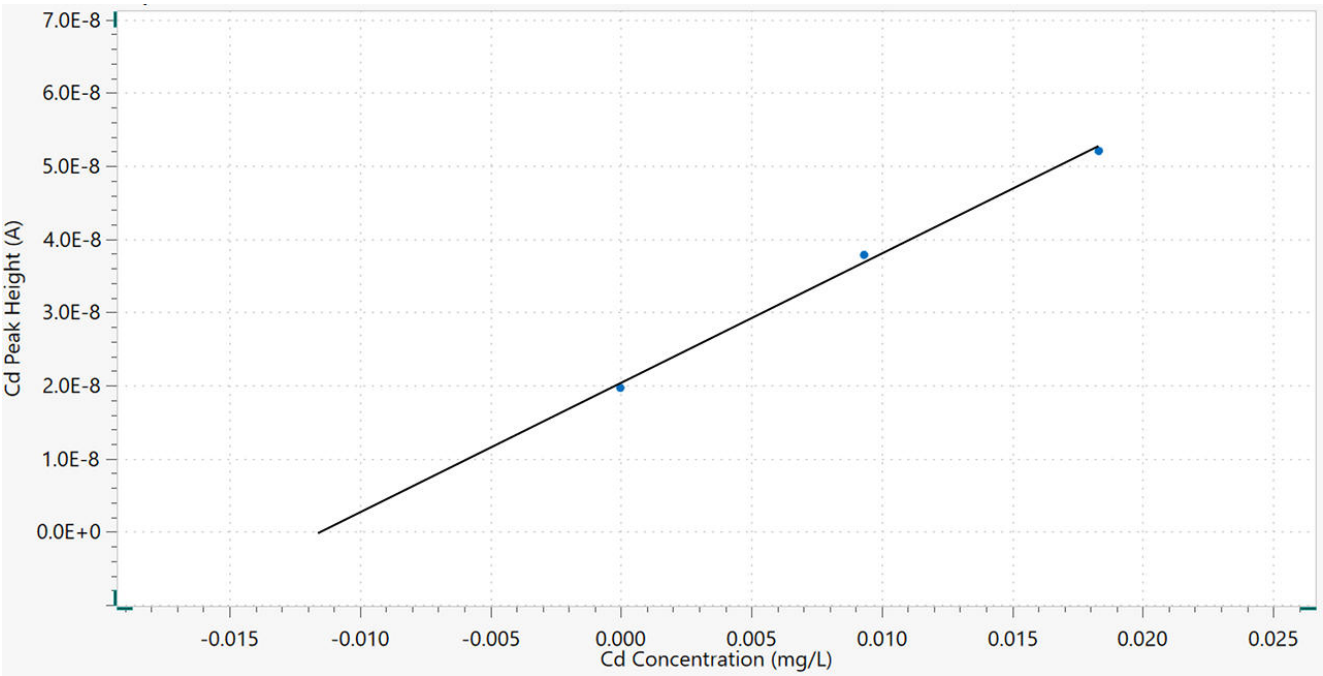


Figure 4. Altura del pico de Cd frente a concentración de Cd. La línea de regresión también se muestra en negro.

Se dibuja una línea de regresión en los gráficos de la Figura 3 y la Figura 4. El valor de la intersección con el eje x (es decir, a la altura del pico cero) corresponde a la concentración de analito -Cs (µg/L) en el recipiente de medición. La concentración C (µg/L) del analito en la muestra se obtiene mediante la siguiente fórmula:

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

Equation 1.

dónde V_{cell} (L) es el volumen total, compuesto de muestra, electrolito y agua, y V_{sample} (L) es el volumen de la muestra.

En el ejemplo anterior, el volumen de muestra fue V_{sample} (mL) = 10,2 y el volumen celular fue V_{cell}(mL) = 10,7. La concentración de analito en el recipiente de medición fue $C_{s,Pb}$ (µg/L) = 11,83 para Pb y $C_{s,Cd}$ (µg/L) = 11,46 para Cd.

De acuerdo a la Ecuación 1, esto da como resultado una concentración de Pb de 12,41 µg/L y una concentración de Cd de 12,04 µg/L.

A DESTACAR

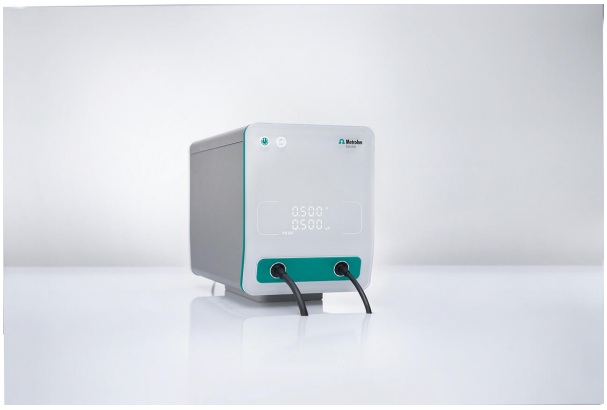
Al comparar los resultados obtenidos con otros instrumentos Metrohm (por ejemplo, VA Computrace, VIVA, Portable VA Analyzer) con los resultados obtenidos con el Metrohm 663 VA en combinación con NOVA, pueden producirse ligeras diferencias. La razón es que los cálculos integrados en las herramientas de software de Metrohm son complejos y pueden diferir ligeramente.

Por ejemplo, el software Metrohm VA Computrace puede corregir la dilución adicional debida a cada adición de estándar. Cuando el volumen del estándar anadido es pequeno, la diferencia es insignificante, pero puede ser significativa en volúmenes más altos. Póngase en contacto con nosotros si necesita ayuda para elegir la instrumentación que mejor se adapte a su aplicación.

CONTACT

Metrohm Argentina S.A.
Avda. Regimiento de
Patricios 1456
1266 Buenos Aires
info@metrohm.com.ar

CONFIGURACIÓN



VIONIC

VIONIC es nuestro potenciostato/galvanostato de nueva generación que funciona con el nuevo software INTELLO de Autolab.

VIONIC ofrece las especificaciones combinadas más versátiles de cualquier aparato individual actualmente en el mercado.

- Tensión disponible: ± 50 V
- Corriente estándar: ± 6 A
- Frecuencia EIS: hasta 10 MHz
- Intervalo de muestreo: hasta 1 µs

También se incluyen en el precio de VIONIC características que normalmente tendrían un coste adicional con la mayoría de los demás aparatos, como:

- Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)
- Modo flotante seleccionable
- Second Sense (S2)
- Escaneo analógico



663 VA Stand para potenciostatos de Metrohm Autolab

El 663 VA Stand es un stand de medida por voltamperometría para potenciostatos de Metrohm Autolab. Con el 663 VA Stand se pueden realizar medidas polarográficas y por voltamperometría en los electrodos siguientes: electrodo multimodo pro (MME), electrodos de disco rotatorio o scTRACE Gold. Suministro con todos los accesorios y electrodos para un sistema de medida completo: electrodo multimodo pro (MME), electrodo de referencia Ag/AgCl y electrodo auxiliar Glassy Carbon. Sin cable ni fuente de alimentación. Para la conexión a los potenciostatos de Metrohm Autolab se necesita la interfaz IME663.