

Application Note AN-SENS-002

Detection of heavy metals with differential pulse voltammetry

Une approche voltamétrique pour l'analyse quantitative des ions de métaux lourds avec INTELLO et NOVA

La contamination par les métaux lourds pose des problèmes environnementaux et sanitaires importants, ce qui nécessite des techniques d'analyse fiables pour la détection. La voltamétrie à impulsions différentielles (DPV) est une méthode électrochimique largement utilisée pour la quantification sensible et sélective des ions de métaux lourds.
Cette note d'application décrit les principes de la DPV, ses avantages par rapport à d'autres techniques électroanalytiques et sa mise en œuvre pour la détection des métaux lourds dans des échantillons aqueux. Les paramètres expérimentaux, le choix des électrodes et les procédures d'ajout standard sont abordés, ainsi que des résultats représentatifs démontrant l'efficacité de la méthode.

INTRODUCTION

La DPV, parallèlement à la voltamétrie à onde carrée (SWV), déjà abordée dans la AN-SENS-001, est un autre exemple de technique voltamétrique pulsée. La DPV a en fait été développée en premier et est souvent associée au domaine de la polarographie. Cette technique voltamétrique pulsée est généralement utilisée avec une électrode à mercure à goutte, bien que le principe général puisse également s'appliquer aux électrodes statiques. Dans le cas de la DPV, une impulsion courte de hauteur constante est superposée à la fin de chaque étape d'une détermination par voltamétrie à balayage linéaire en escalier (LSV) (figure 1). Au cours de l'expérience, le courant est échantillonné en deux points : avant (i1) et après (i2) l'impulsion. La différence (i1-i2) par rapport au potentiel est le signal qui est tracé dans la DPV. Parfois, i1 est appelé courant de base et i2 courant d'impulsion.

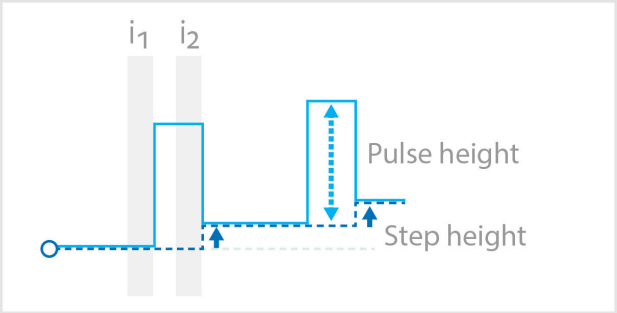


Figure 1. Forme d'onde DPV typique pour la direction avant (par exemple, de 0 à 1 V).

Comme SWV, cette approche permet de séparer le courant faradaique et le courant capacitif, ce qui augmente la sensibilité de la technique par rapport à la voltamétrie en escalier normale. Dans INTELLO, les signaux i1 et i2 peuvent être échantillonnés de manière facultative dans l'onglet Signaux de la commande DPV. Dans NOVA, des graphiques personnalisés de l'un ou l'autre signal peuvent être générés dans le même onglet.

La forme d'onde est caractérisée par la hauteur de l'impulsion (ΔE) et la hauteur de l'étape (ΔEs). La vitesse de balayage est déterminée uniquement par la hauteur et la durée de l'étape de la LSV sous-jacente. La durée de l'impulsion ne doit pas être supérieure à la durée de l'étape afin d'éviter les artefacts, les valeurs typiques pour l'étape étant d'environ 100 à 500 ms, et d'environ 50 ms pour l'impulsion. Par rapport à la SWV, la DPV est considérée comme moins applicable à un large éventail de systèmes en raison de l'interférence de l'oxygène et des vitesses de balayage plus lentes requises pour la DPV. Dans certains cas, elle peut produire une meilleure séparation des pics proches les uns des autres et des pics plus nets en général. Voici un exemple de mesure DPV typique réalisée avec un PGSTAT302N et le support Metrohm 663 VA. La même mesure est également possible avec le VIONIC de nouvelle génération alimenté par INTELLO.

SAMPLE AND EXPERIMENTAL DETAILS

Un PGSTAT302N équipé d'un support Metrohm 663 VA (2.663.0020) a été utilisé pour cette étude. L'électrode de travail (WE) était une électrode multimode pro (6.1246.120) dans la configuration d'électrode à mercure goutte à goutte (DME). L'électrode de référence (RE) était une électrode de référence à double jonction Ag/AgCl (6.0728.120). Toutes les valeurs de potentiel mentionnées dans cette note d'application se réfèrent au potentiel de cette électrode. L'électrolyte était composé de 10 ml d'H2O + 0,5 ml de tampon acétate, constitué de 1 mol/L d'acétate d'ammonium + 1 mol/L d'acide acétique.

La concentration en ions de métaux lourds a été quantifiée en effectuant deux ajouts standard. Pour le premier ajout, la solution était composée comme suit : 10 ml d'H2O, 500 µl de tampon acétate, 100 µl de solution standard de Pb (1 mg/l) et 100 µl de solution standard de Cd (1 mg/l). Pour le deuxième ajout, la solution était composée comme suit : 10 ml d'eau, 500 µl de tampon acétate, 200 µl de solution étalon de Pb (1 mg/l) et 200 µl de solution étalon de Cd (1 mg/l).

Chaque mesure comprenait une étape de préconditionnement de l'électrode Hg, au cours de laquelle de l'azote était purgé dans la solution agitée et une nouvelle goutte de Hg était formée. Ensuite, un potentiel de réduction de -0,9 V était appliqué à la goutte de Hg afin de réduire les anions Pb et Cd à la surface de la goutte de Hg dans des conditions d'agitation. Ensuite, l'agitateur était arrêté et la mesure DPV était effectuée. La mesure DPV a été répétée deux fois.

Les hauteurs de pic ont été déterminées à partir du graphique courant/potentiel des trois itérations expérimentales (c'est-à-dire l'échantillon, l'échantillon avec le premier ajout standard et l'échantillon avec le deuxième ajout standard). Des graphiques hauteur de pic/concentration d'analyte ont été créés pour le Pb et le Cd. La concentration d'analyte dans l'échantillon peut être calculée à partir de l'intersection de la ligne de régression avec l'axe x.

RESULTS AND DISCUSSION

La figure 2 montre les voltamogrammes résultant du DPV de l'échantillon et des deux ajouts standard.

Le pic lié à la réduction du Pb2+ apparait à -0,40 V, et le pic du à la réduction du Cd2+ apparait à -0,58 V. Comme prévu, les hauteurs des pics augmentent après chaque ajout standard.

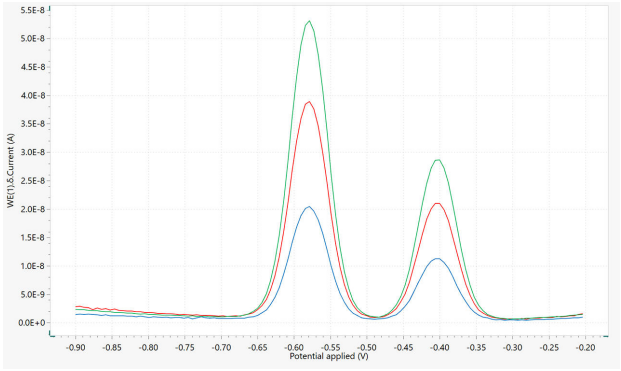


Figure 2. Graphique de voltamétrie différentielle à impulsions sans ajout standard (en bleu), avec le premier ajout standard (en rouge) et avec le deuxième ajout standard (en vert).

Les figures 3 et 4 montrent respectivement la hauteur des pics de Pb et de Cd en fonction de la concentration en Pb et en Cd.

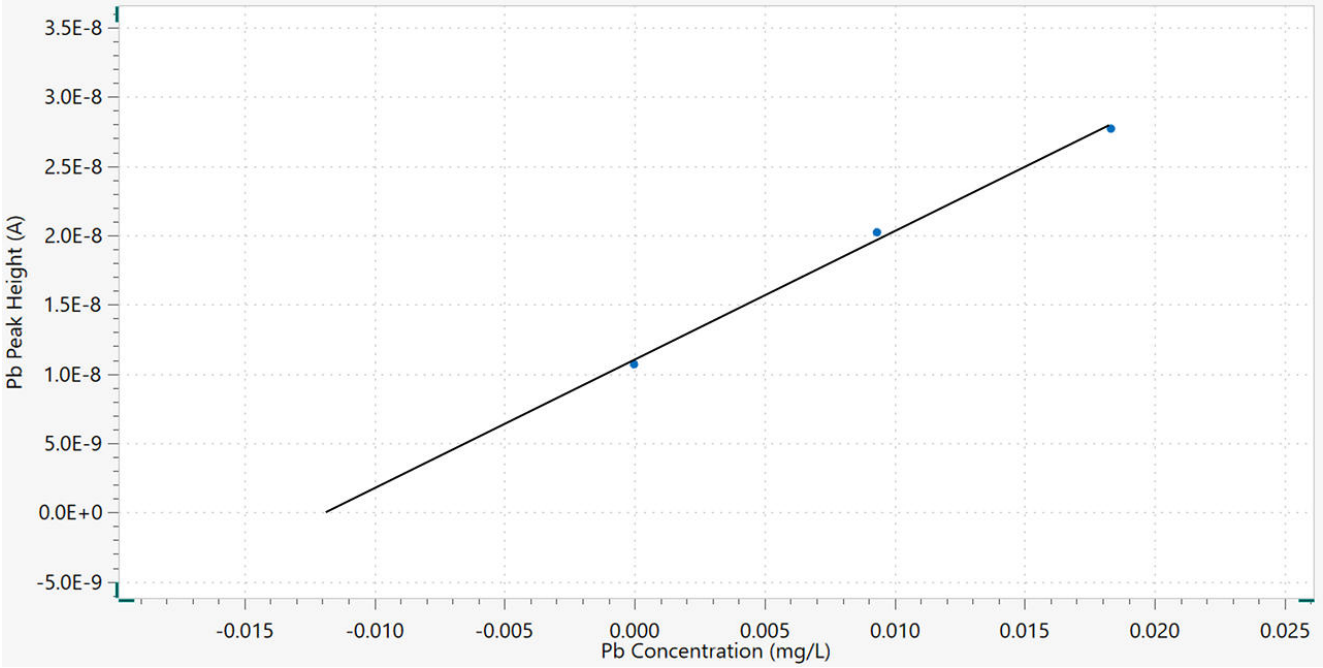


Figure 3. Hauteur du pic de Pb par rapport à la concentration en Pb. La ligne de régression est également indiquée.

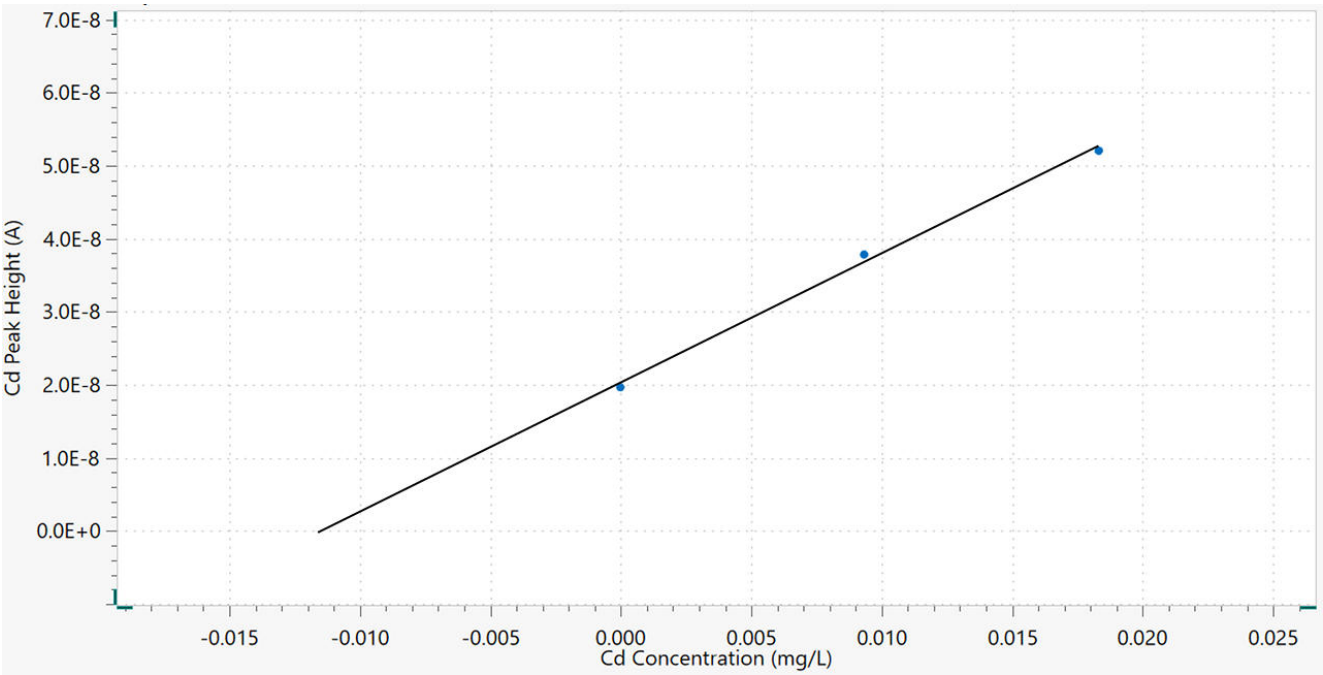


Figure 4. Hauteur du pic Cd par rapport à la concentration en Cd. La ligne de régression est également indiquée.

Une ligne de régression est tracée sur les graphiques des figures 3 et 4. La valeur d'intersection avec l'axe x (c'est-à-dire à une hauteur de pic nulle) correspond à la concentration de l'analyte -Cs (µg/L) dans le récipient de mesure. La concentration C (µg/L) de l'analyte dans l'échantillon est donnée par la formule suivante :

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

Equation 1.

where V_{cell} (L) is the total volume—composed of sample, electrolyte, and water—and V_{sample} (L) is the volume of the sample.

In the example above, the sample volume was V_{sample} (mL) = 10.2 and the cell volume was V_{cell} (mL) = 10.7. The analyte concentration in the measuring vessel was $C_{s,Pb}$ (µg/L) = 11.83 for Pb and $C_{s,Cd}$ (µg/L) = 11.46 for Cd.

According to Equation 1, this results in a Pb concentration of 12.41 µg/L and a Cd concentration of 12.04 µg/L.

REMARKS

When results obtained with other Metrohm instruments (e.g., VA Computrace, VIVA, Portable VA Analyzer) are compared with results obtained with the Metrohm 663 VA in combination with NOVA, slight differences can occur. The reason is that the calculations embedded in the Metrohm software tools are complex and may differ slightly.

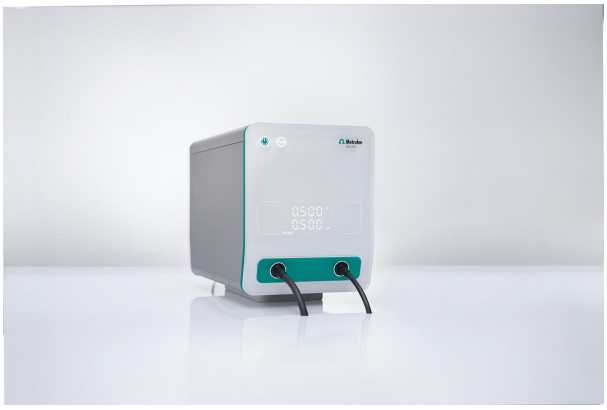
For example, Metrohm VA Computrace software can correct for the additional dilution due to every standard addition. When the volume of the added standard is small, the difference is negligible, but it can be significant at higher volumes. Please contact us if you need assistance when choosing the instrumentation that best fits your application.

CONTACT

Metrohm Suisse SA
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch

CONFIGURATION



VIONIC

VIONIC est notre potentiostat/galvanostat de dernière génération piloté par le nouveau logiciel d'Autolab, INTELLO.

VIONIC offre les spécifications combinées les plus polyvalentes pour un appareil unique actuellement sur le marché.

- Tension disponible : ± 50 V
- Intensité standard : ± 6 A
- Fréquence de SIE : jusqu'à 10 MHz
- Intervalle d'échantillonnage : jusqu'à 1 µs

Le prix de VIONIC inclut également des fonctions qui impliquent généralement des couts supplémentaires avec la plupart des autres appareils, telles que :

- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)
- Mode flottant sélectionnable
- Seconde électrode de détection (S2)
- Scan analogique



663 VA Stand pour potentiostats Metrohm Autolab

Le 663 VA Stand est un poste de mesure voltampérométrique pour les potentiostats de Metrohm Autolab. Le 663 VA Stand permet de réaliser des mesures polarographiques et voltampérométriques sur les électrodes suivantes : l'électrode multimode pro (MME), l'électrode à disque tournante ou la scTRACE Gold.

Fourni avec tous les accessoires et toutes les électrodes pour un système de mesure complet : électrode multimode pro (MME), électrode de référence Ag/AgCl et électrode auxiliaire en carbone vitreux. Sans câble ni bloc d'alimentation. Une interface IME663 est requise pour la connexion aux potentiostats de Metrohm Autolab.