IRIS AperTO

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TORINO

AperTO - Archivio Istituzionale Open Access dell'Università di Torino

Determizione del mercurio mediante voltammetria di stripping anodico con elettrodo solido d’oro

This is the author's manuscript

Original Citation:

Availability:

This version is available http://hdl.handle.net/2318/50387 since 2015-11-11T14:41:32Z

Publisher:

Società Chimica Italiana - Divisione di Chimica Analitica

Terms of use:

Open Access

Anyone can freely access the full text of works made available as "Open Access". Works made available under a Creative Commons license can be used according to the terms and conditions of said license. Use of all other works requires consent of the right holder (author or publisher) if not exempted from copyright protection by the applicable law.

(Article begins on next page)

19 April 2024

DETERMINAZIONE DEL MERCURIO MEDIANTE VOLTAMMETRIA DI STRIPPING ANODICO CON ELETTRODO SOLIDO D'ORO

A. Giacomino, O. Abollino, M. Malandrino, G. Piscionieri, E. Mentasti,
Dipartimento di Chimica Analitica, Università di Torino, Via Pietro Giuria 5, 10125 Torino, Italia

L'utilizzo di mercurio nell'ultimo secolo ha causato un aumento notevole nel contenuto di questo elemento in vari comparti ambientali. Le tecniche analitiche solitamente utilizzate per la determinazione del mercurio sono la spettrometria di assorbimento atomico con i vapori freddi (CVAAS), la spettrometria di fluorescenza atomica con i vapori freddi (CVAFS), la spettrometria di emissione atomica con plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES) e la spettrometria di massa accoppiata a sorgente a plasma (ICP-MS). Per la determinazione del Hg sono state anche utilizzate tecniche cromatografiche accoppiate ad una delle tecniche spettrometriche sopra citate. Tra tutti i metodi citati la più utilizzata è la CVAAS per la sua sensibilità [1].
Le tecniche elettroanalitiche di stripping rappresentano un sistema interessante per la determinazione del mercurio. Questi metodi sono sensibili, relativamente poco costosi ed in grado di determinare simultaneamente diversi elementi a livello di tracce ed ultratracce.
In questo lavoro è stato effettuato uno studio di ottimizzazione di una procedura per la determinazione del mercurio mediante voltammetria di stripping anodico, utilizzando, come elettrodo di lavoro, un elettrodo a disco rotante d'oro (RDE). La letteratura riguardante la determinazione di Hg con voltammetria è spesso frammentaria, incompleta ed i risultati ottenuti spesso contrastanti. Si è quindi scelto di esaminare ed ottimizzare tutte le fasi ed i parametri della procedura, al fine di compiere uno studio completo sull'argomento, utilizzando inizialmente le condizioni sperimentali suggerite da diversi ricercatori. Prima di procedere con le analisi voltammetriche, è stata effettuata una procedura di attivazione elettrochimica dell'elettrodo, fondamentale per l'ottenimento di un buon segnale analitico. Successivamente sono stati presi in considerazione cinque diversi elettroliti di supporto: HCl 0.06 M; HNO_3 0.07 M; $HClO_4$ 0.05 M [2]; un elettrolita composto da una miscela di $HClO_4$ 0.2 M, NaCl 3 mM e EDTA 1 mM [3]; una miscela di HNO_3 10 mM e NaCl 10 mM [4]. Per ogni elettrolita sono state valutate tre diverse modalità di scansione del potenziale: lineare (LS), differenziale a impulsi (DP) e ad onde quadre (SW). Tutte le analisi sono state eseguite in duplicato per avere una maggiore affidabilità dei risultati. Per ciascuna prova sono stati registrati i segnali del bianco e quelli ottenuti in seguito a due aggiunte da 50 μg/l di mercurio. I risultati migliori sono stati ottenuti utilizzando HCl e la miscela $HClO_4$ / NaCl / EDTA. Le scansioni che hanno permesso di ottenere i risultati migliori sono state la differenziale ad impulsi e ad onde quadre.

Nella seconda fase di ottimizzazione è stato valutato l'effetto di alcuni parametri elettrochimici sul segnale voltammetrico di 50 μg/l di Hg. Più precisamente, lavorando in modalità DP si sono variati l'incremento del potenziale, l'intervallo tra gli impulsi, l'ampiezza della modulazione ed il tempo di modulazione; utilizzando la scansione SW sono stati considerati l'incremento del potenziale, la frequenza e l'ampiezza. I risultati migliori sono stati ottenuti utilizzando HCl come elettrolita di supporto e le onde quadre come scansione di potenziale impostando i seguenti parametri: incremento del potenziale 0.004 V, frequenza 150 Hz, ampiezza 0.03 V. Sono poi stati valutati l'effetto del potenziale di deposizione e del tempo di deposizione sul segnale analitico di 50 μg/l di Hg. Il segnale più intenso e la migliore linea di fondo sono stati ottenuti utilizzando 0 V come potenziale di deposizione. Si è osservato un incremento dell'intensità del picco di Hg all'aumentare del tempo di

deposizione, ma si è scelto di lavorare con 120 s in quanto tempi più lunghi potrebbero essere responsabili della saturazione della superficie attiva dell'elettrodo.

È stata valutata la ripetibilità registrando il segnale in 10 celle contenenti 50 μg/l di mercurio, riscontrando una deviazione standard pari al 4.40 %. La risposta del sistema è stata lineare per concentrazioni inferiori ai 100 μg/l, mentre concentrazioni superiori causano un abbassamento della sensibilità del segnale. Il limite di rilevabilità, stimato come tre volte la deviazione standard del bianco, è risultato essere 1.40 μg/l. Si è inoltre valutata l'accuratezza della procedura analizzando una soluzione contenente una concentrazione nota (50 μg/l) di Hg. La concentrazione misurata è stata 49 ± 2 μg/l con errore relativo pari al 4 %.
È stato poi valutato l'effetto della presenza in soluzione di ioni potenzialmente interferenti, quali As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Se: il segnale dato da 25 μg/l di Hg è stato misurato in presenza di ciascun interferente addizionato in rapporto 1:1, 1:10 e 1:100 rispetto all'analita. Non è stata riscontrata alcuna influenza da parte di questi elementi. La presenza di rame provoca la comparsa di un picco nell'intervallo di potenziale studiato, che non interferisce sulla determinazione del Hg.
Molta attenzione è stata dedicata alla pulizia della superficie dell'elettrodo. Alcune pubblicazioni in letteratura testimoniano come brevi trattamenti di pulizia riescano a rimuovere totalmente l'analita dalla superficie attiva dell'elettrodo [5]; diversamente, altre dimostrano come non sia possibile un completo recupero della superficie [6]. Durante il lavoro svolto si è evidenziata la necessità di effettuare una pulizia elettrochimica dopo ogni determinazione ed una pulizia meccanica con allumina ogni 100 misurazioni. Per la pulizia elettrochimica sono stati provate alcune soluzioni e quella che ha permesso di ottenere i migliori risultati è stata la miscela composta da $HClO_4$ 0.2 M, NaCl 3 mM e EDTA 1 mM; per quanto riguarda la pulizia meccanica è stato riscontrato come questa, nel tempo, danneggi la superficie dell'elettrodo, causando una perdita di ripetibilità.
Per ovviare ai problemi di pulizia dell'elettrodo, ma soprattutto per migliorare le prestazioni di questa tecnica analitica, abbiamo ora messo a punto un elettrodo formato da nanoparticelle di oro adsorbite su un elettrodo di carbone vetroso. La presenza di nanoparticelle aumenta notevolmente la superficie attiva dell'elettrodo portando ad un abbassamento della concentrazione minima determinabile di Hg. Inoltre lo strato di nanoparticelle può essere sciolto e ridepositato, offrendo i vantaggi di una superficie rinnovabile, riproducibile e sempre pulita.

Bibliografia

[1] R.D. Riso, M. Waeles, P. Monbet, C.J. Chaumery, *Analytica Chimica Acta* **2000**, *416*, 97.
[2] H.G. Jayaratna, *Current separations* **1997**, *16*, 93.
[3] Metrohm, Application note n° V-89.
[4] Y. Bonfil, M. Brand, E. Kirowa-Eisner, *Anal. Chim. Acta* **2000**, *424*, 65.
[5] T.S. Hsi, J.S. Tsai, *J. Chin. Chem. Soc.* **1994**, *41*, 315.
[6] J. Inukai, S. Sugita, K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *403*, 168.