

STUDY OF ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRIC TECHNIQUES IN DETERMINATION OF CADMIUM WITH SCREEN-PRINTED ELECTRODES STUDIMI I TEKNIKAVE VOLTAMETRIKE ME ZHVESHJE ANODIKE NE PERCAKTIMIN E KADMIUMIT ME ELEKTRODA TË PRINTUARA

DAFINA KARAJ^a, MAJLINDA VASJARI^b, PRANVERA LAZO^b, ARBEN MERKOÇI^c

^{a)} Departamenti i Kimisë , FIM & FIF, Universiteti Politeknik i Tiranës, Tiranë, Shqipëri

^{b)} Departamenti i Kimisë , FSHN, Universiteti i Tiranës, Tiranë, Shqipëri

^{c)} Institut Catala de Nanotecnologia, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, Spain

Email: dfn_karaj@yahoo.com

AKTET IV, 2: 207-213, 2011

PERMBLEDHJE

Ne kete punim është zgjedhur përcaktimi i kadmiumit (Cd) për të optimizuar disa metoda voltametrike me zhveshje anodike dhe jane përcaktuar parametrat e punes për secilën metodë duke përdorur sistemin me tre elektroda te printuara pa mërkur (SPE) si dhe analizuesin elektrokimik MEC-12B (J.J Electroanalytical Instrument) i lidhur me një kompjuter personal. Janë studiuar metodat voltametrike me zhveshje anodike: voltametria lineare (LSV), voltametria me shkallë (SCV), voltametria me valë kuadratike (SWV) dhe voltametria me puls diferencial (DPV) nga të cilat voltametria me valë kuadratike (SWV) (amplituda e valës kuadratike 250ms) dhe voltametria me puls diferencial (DPV) (gjerësia e pulsit 50 ms, amplituda 80 mV), kanë rezultuar me performancë analitike më të mirë në zonën lineare nga 0-1000 µg/l me koeficientë korrelacioni përkatës R=9855 për SWV dhe R=9789 për DPV. Gjithashtu është gjetur koha optimale e depozitimit të Cd ($t_d=2$ min) dhe vlera optimale e pH 3.7-4.9 të celulës elektrokimike.

Fjalë kyçe: analizues elektrokimik, elektroda, Cd, voltametri.

SUMMARY

In this study determination of Cd is chosen for optimization of some anodic stripping voltammetric methods and for each of them work parameters were determinate also, using screen-printed electrodes without Hg and electrochemical analyses MEC-12B (J.J Electroanalytical Instrument CO) connected with personal computer.

Anodic stripping voltammetric methods are studied: Linear sweep voltammetry (LSV), Staircase voltammetry (SCV), Square wave voltammetry (SWV) and Differential pulse voltammetry (DPV) from which SWV and DPV have the best analytical performance in linear area range of 0 µg/l – 1000 µg/l with R values of R=9855 for SWV and R=9789 for DPV respectively. Optimal deposition time of Cd ($t_d= 2$ min), optimal value of pH 3.7-4.9 of electrochemical cell, also are determinate.

Key words: electrochemical analyses, electrode, Cd, voltammetry.

HYRJE

Ka nje shqetësim në rritje në lidhje me përcaktimin e përmbatjes së metaleve të rënda në lumenj, liqene dhe ujrat e ndotur në të gjithë botën. Metalet e rënda janë një kërcënim për mjedisin dhe shëndetin e njeriut për faktin se nuk

janë të biodegradueshme [1]. Rrjedhimisht, monitorimi i niveleve gjurmë të metaleve të rënda është thelbësor për shkak të rrezikut shëndetësor dhe ekologjik që ato paraqesin. Sistemet të tilla monitorimi duhet të jenë të sakta dhe në gjëndje të zbulojnë metalet e rënda

në përqëndrime të ulëta. Sot një nga qëllimet kryesore për sistemet e monitorimit të metaleve të rënda dhe komponimeve të tjera është përdorimi i aparaturave portabël dhe me sensor një përdorimsh [1, 8]. Metodatat elektrokimike, në veçanti metodatat me zhveshje, të kombinuara me elektrodën e printuara (*screen-printed electrodes, SPE*) ofrojnë disa përparësi në lidhje me koston, thjeshtësinë dhe minipërmasat të këtyre sistemeve [1, 2, 3, 5]. Elektroda të printuara të karbonit të veshuara me mërkur fillimisht janë përdorur për përcaktimin e metaleve të rënda në nivel gjurmë duke u kombinuar me metodatat voltametrike me zhveshje [1, 4]. Përdorimi i elektrodës bazë të mërkurit është kritik për shkak të toksicitetit të saj. Për këtë arsye janë kryer dhe po kryen studime për ndërtimin e elektrodave me bazë karboni por të modifikuar me bismuth dhe me materiale të tjera miqësore për mjedisin.

Në këtë punim u zgjodh përcaktimi i kadmiumit (Cd) për të optimizuar disa metoda voltametrike me zhveshje anodike dhe u caktuan parametratat e punës për çdo metodë duke përdorur sistemin me tre elektrodën e printuara pa mërkur (SPE) dhe analizuesin elektrokimik MEC-12B.

PJESA EKSPERIMENTALE

Tretësira buferike e përdorur është citratiti i natriumit 0.1 M me pH=4.41 dhe acetati i natriumit 1 M me pH=4.5. Këto tretësira si dhe tretësirat e të tjerat si KNO_3 (0.2 M), NaOH (0.1N) dhe tretësira standarte e kadmiumit (10, 100 ppm) janë përgatitur me ujë të dejonizuar.

Elektrodën e përdorura gjatë përcaktimeve të Cd janë elektrodën e printuara (screen-printed electrode) me bojë karboni, pa bazë mërkuri, të prodhuar në Universitetin e Autonomisë së Barcelonës, Instituti i Katalonjës, Barcelonë, Spanjë. Elektroda e printuar përmban në të elektrodën referuese të tipit Ag/AgCl/Cl⁻ dhe elektrodën ndihmëse të tipit grafit.

Përcaktimi i kadmiumit me metoda voltametrike, me zhveshje anodike është kryer në analizuesin elektrokimik MEC-12B (*Jiangsu Jiangfen Electroanalytical Instrument CO, Ltd*) të lidhur me një kompjuter personal. Aparatura është e

përbërë nga aparati elektrokimik, kompjuteri, sistemi i elektrodave të printuara dhe printeri.

1. Proçedura elektrokimike

U studiuan metodatat voltametrike me zhveshje anodike përkatesisht: voltametria lineare (LSV), voltametria me shkallë (SCV), voltametria me valë kuadratike (SWV) dhe ajo me puls diferencial (DPV).

Parametratat voltametrike për eksperimentet janë si më poshtë: 20 ml KNO_3 0.2 M si elektrolit mbartës. Një potencial prej -0.8 V është aplikuar në elektrodën e punës në kushtet e përzierjes për 1 minutë, përzierja ndërpritet dhe pas 10 sekondash, që është koha e vendosjes së ekuilibrit marrim voltamogramën si rrjedhim i aplikimit të një potenciali midis -0.8 V dhe -0.3 V të metodës DPV (voltametri me puls diferencial), me gjerësi pulsi 50 ms, amplitudë 80 mV dhe periudë pulsi 30 ms. Bëhen shtesat përkatëse me përqëndrime të ndryshme që variojnë nga 250-1750 $\mu\text{g/l}$. E njëjta proçedurë elektrokimike është aplikuar dhe për metodatat e tjera.

Rezultatet përfundimtare

Pas aplikimit të proçedurës elektrokimike marrim voltamogramën për secilën shtesë të kadmiumit për secilën metodë dhe rrymën anodike, paraqitur grafikisht si më poshtë (Fig 1.1, 1.2, 1.3, 1.4).

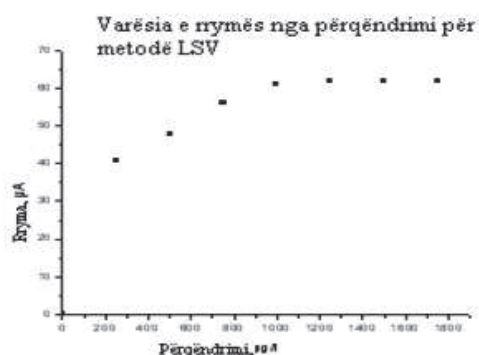


Fig 1.1 Varësia e rrymës ndaj përqëndrimit duke përdorur metodën LSV: $E_d = -0.8$ V, t_d për 1 min, nga -0.8V deri -0.3V me 30mV/s, përqëndrimi i kadmiumit varion nga 250-1750 $\mu\text{g/l}$

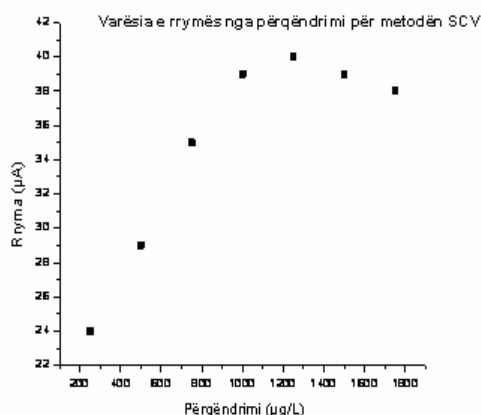


Fig 1.2 Varësia e rrymës ndaj përqëndrimit duke përdorur metodën SCV: $E_d = -0.8$ V, t_d për 1 min, nga -0.8 V deri -0.3 V me 30 mV/s, përqëndrimi i Cd varion nga 250 - 1750 µg/l. Elektrolit indiferent KNO_3 0.2 M

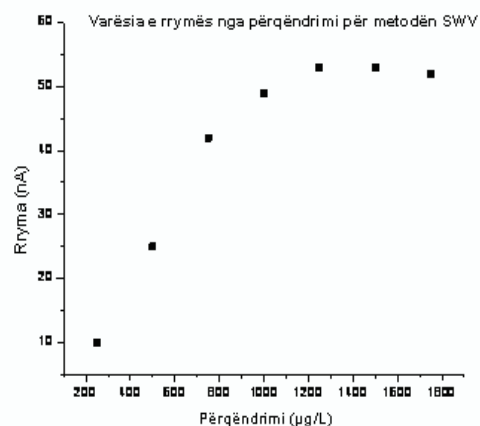


Fig 1.3 Varësia e rrymës ndaj përqëndrimit duke përdorur metodën SWV: $E_d = -0.8$ V, t_d për 1 min, nga -0.8 V deri -0.3 V, përqëndrimi i kadmiumit varion nga 250 - 1750 µg/l, amplitudë SW 30 mV dhe periudë SE 200 ms. Elektrolit indiferent KNO_3 0.2 M

Në bazë të të dhënave të Tabelës 1 arrihet në konkluzionin se voltmetra me valë kuadratike dhe voltmetria me puls diferencial japin performancën analitike më të mirë që lidhet me

vlerat përkatëse të $R = 0.9855$ për SWV dhe $R = 0.9789$ për DPV.

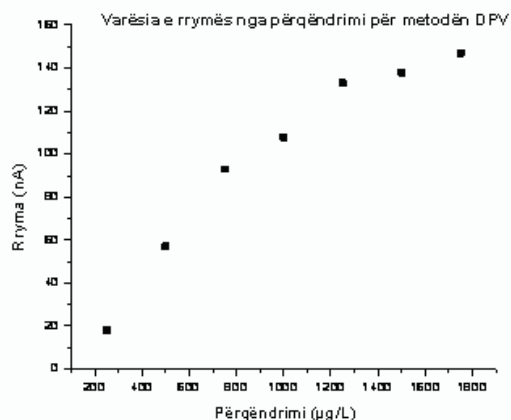


Fig 1.4 Varësia e rrymës ndaj përqëndrimit duke përdorur metodën DPV: $E_d = -0.8$ V, t_d për 1 min, nga -0.8 V deri -0.3 V, përqëndrimi i kadmiumit varion nga 250 - 1750 µg/l me amplitudë pulsi 50 mV, periudë pulsi 30 ms dhe gjerësi 30 ms. Elektrolit indiferent KNO_3 0.2 M

Ndërsa metoda që rezultoi me vlerë të koeficientit të korelacionit më të ulët është voltmetria lineare (LSV) konkretisht $R = 0.7971$. Performanca analitike e matjeve të kryera me metodat e përmendura më lart jepet në tabelën 1.

METODA	R^2	a	b
LSV	0.7971	0.0548	13.8
SCV	0.8452	0.0356	7.6
SWV	0.9855	0.052	0.8
DPV	0.9789	0.1164	3

Tabela 1. Performanca analitike e të katër metodave

2. Optimizimi i parametrave të metodave voltmetrike SWV dhe DPV, me zhveshje anodike për përcaktimin e kadmiumit

Në metodën SWV është optimizuar parametri: periuda e valës kuadratike, në intervalin 50 - 500 ms. Të gjithë parametrat e tjerë nuk ndryshojnë,

ndërsa në metodën DPV janë optimizuar parametrat perioda e pulsit dhe gjerësia e pulsit. Fillimisht ndryshohet vetëm gjerësia e pulsit në intervalin 20-100 ms. Krejt parametrat e tjerë vendosen që në fillim dhe nuk ndryshojnë më gjatë përcaktimit. Bëhet përcaktimi edhe i vlerës optimale të amplitudës së pulsit në intervalin 60-140 mV. Në fund të çdo optimizimi të përmendur është

përcaktuar dhe koha optimale e depozitimit të kadmiumit në elektrodën e punës në intervalin e kohës nga 1-10 min. Pas aplikimit të procedurës elektrokimike në fund marrim voltamogramën për secilin parameter dhe rrymën anodike, paraqitur grafikisht si më poshte: Fig 2.1, 2.2, 2.3, 2.4

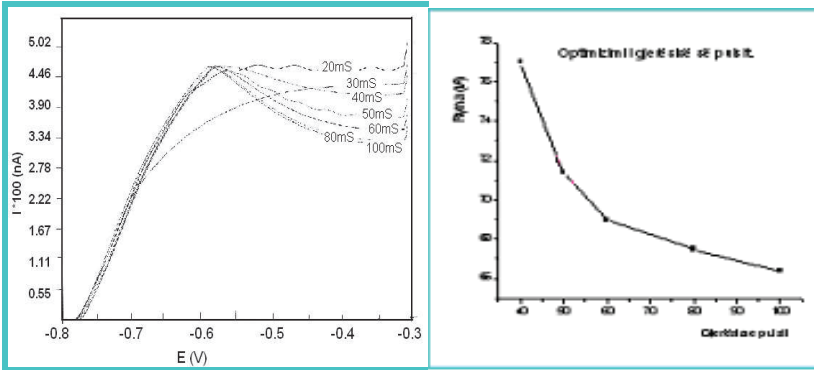


Fig 2.1. a) Voltamograma e Cd për gjerësi puls të ndryshme me DPV. b) Varësia e gjerësisë së pulsit nga rryma për metodën DPV: $E_d = -0.8$ V, t_d për 1 min, nga -0.8V deri -0.3V, [Cd]= 250 µg/l, amplitudë puls 50mV, periodë puls 30 ms dhe gjerësi që varion nga 20-100ms. Elektolit indiferent KNO_3 0.2 M

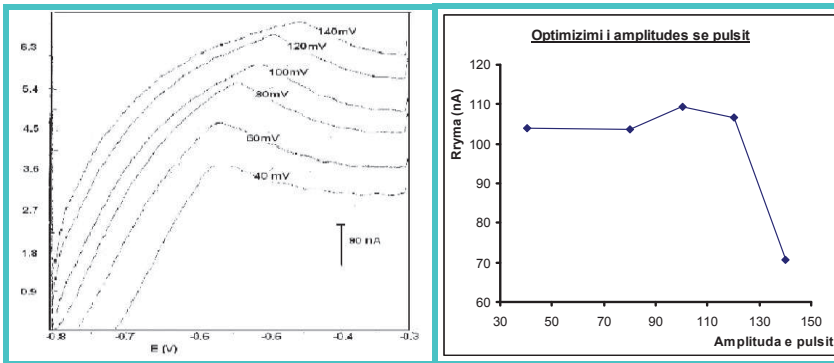


Fig 2.2. a) Voltamograma e kadmiumit për amplituda puls të ndryshme me DPV b) Varësia e amplitudës së pulsit nga rryma për metodën DPV: $E_d = -0.8$ V, t_d për 1 min, nga -0.8V deri -0.3V, [Cd]= 250 µg/l, gjerësi puls 50ms, periodë puls 30 ms dhe amplitudë që varion nga 40-140ms. Elektolit indiferent KNO_3 0.2 M

Rezultatet përfundimtare

Përzgjedhja e këtyre parametrave optimale është bërë duke marrë parasysh faktin se përveç një sinjali të mirë duhet që në valën polarografike të merret një formë sa më e mirë e pikut: i qartë dhe sa më i ngushtë. Ky fakt është i rëndësishëm kur bëhen njëkohësisht përcaktime për shumë

ementë. Një pik i gjerë do sillte mbimbullim të tyre duke u bërë pengesë në përcaktime të tilla. Vihet re që piku vjen duke u përafëruar në formë por duke u ulur lehtësisht në lartësi. Duke u bazuar në të dhënat e lartpërmendura në Tabelën 2 janë paraqitur parametrat optimalë për të dy metodat.

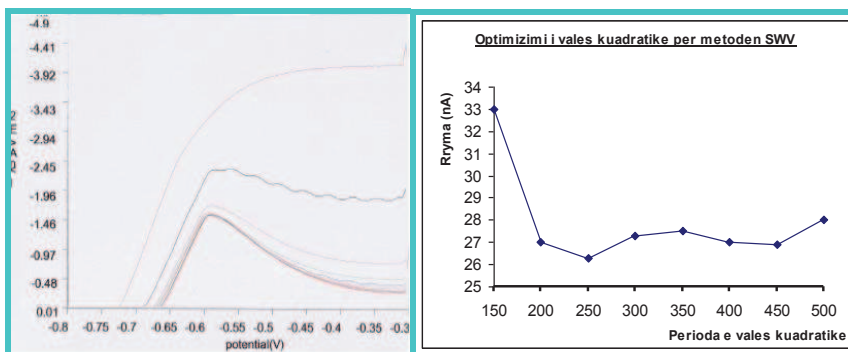


Fig 2.3. a) Voltamograma e kadmiumit për perioda të ndryshme të valës kuadratike me SWV. b) Varësia e amplitudës së valës kuadratike nga rryma për metodën SWV: $E_d = -0.8$ V, t_d për 1 min, nga -0.8V deri -0.3V, [Cd] = 250 $\mu\text{g/l}$, amplitudë 30 mV dhe periodë që varion nga 50-500ms. Elektolit indiferent KNO_3 0.2 M

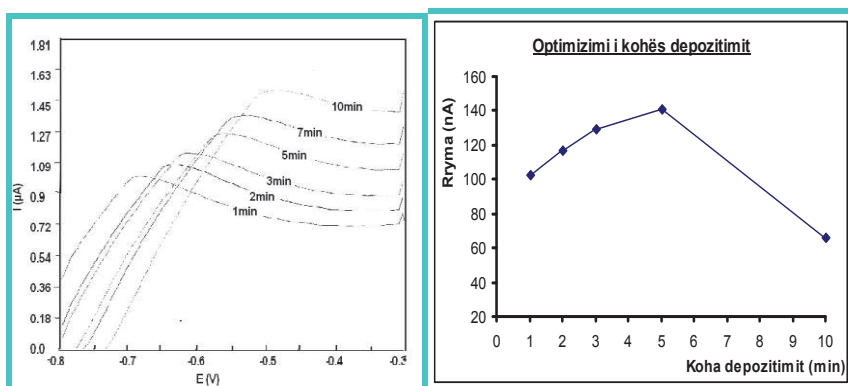


Fig 2.4. a) Varësia e kohës së depozitimit nga rryma për metodën DPV. b) Varësia e kohës së depozitimit nga rryma për metodën DPV: $E_d = -0.8$ V, skanimi nga -0.8V deri -0.3V, [Cd] = 250 $\mu\text{g/l}$, gjerësi pulsi 50ms, periodë pulsi 30 ms dhe amplitudë 80 ms, t_d varion nga 1-10 min. Elektolit indiferent KNO_3 0.2 M

PARAMETRAT	METODA DPV	METODA SWV
Gjërësia e pulsit	50 ms	-----
Amplituda e pulsit	80 mV	-----
Amplituda e SW	-----	250 ms
Koha e depozitimit	3 min	-----

Tabela 2. Parametrat optimalë për dy metodat DPV dhe SWV

3. Optimizimi i pH për përdorimin e metodave voltametrike SWV dhe DPV, me zhveshje anodike për përcaktimin e kadmiumit

Nga literatura është konstatuar se përzgjedhja e pH është e rëndësishme gjatë përcaktimit të metaleve të rënda me anë të metodave voltametrike me zhveshje anodike si SWV dhe DPV [6, 7].

Proçedura elektrokimike

Në elektrodën e punës është aplikuar një potencial depozitimi prej -0.8 V në kushtet e

përzierjes për një kohë prej 1 minute, përzierja ndërpritet dhe pas 10 sekondash, që është koha e vendosjes së ekuilibrit merret voltaograma si rrjedhim i aplikimit të një potenciali midis -0.8 V dhe -0.3 V të metodës DPV (voltmetria me puls diferencial), me gjerësi pulsi 50 ms, amplitudë 80 mV dhe periodë 30 ms. Optimizimi i vlerës së pH është bërë në celulën elektrokimike ku përqëndrimi në tretësirë i Cd=250 µg/l. Për të ndryshuar pH e tretësirës shtohet me pika

hidroksid natriumi 0.1 N. Vlera e pH e cila matet me anë të pH metrit variojnë afërsisht nga 2-8. E njëjta procedurë elektrokimike është aplikuar dhe për metodën SWV. Për secilën eksperiment janë përdorur elektroda të reja.

Rezultatet përfundimtare

Rezultatet e marra gjatë optimizimit të pH dhe rryma e marrë në këtë rast janë paraqitur në figurën 3.1:

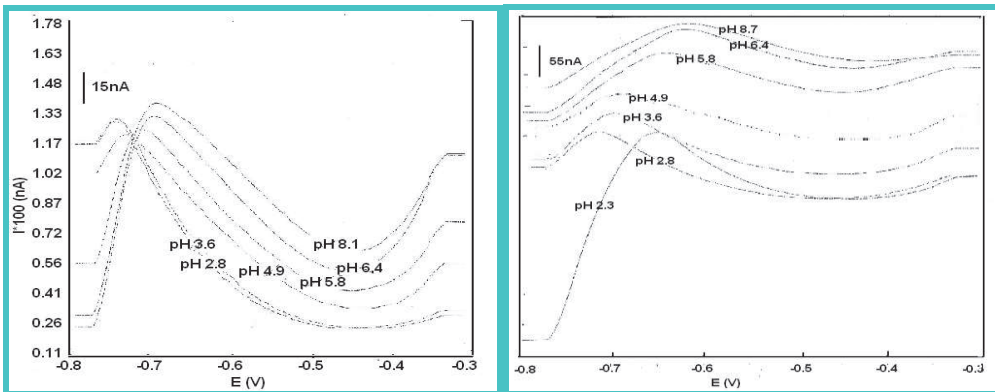


Fig 3.1 a) Optimizimi i pH të tretësirës në sinjalin analitik në metodën SWV stripping voltmetri me elektrodë SPE: Elektroliti indiferent KNO_3 0.2M; pH është rregulluar duke shtuar me pika NaOH 0.1M; përqëndrimi i Cd 250ppb ; Ed=-0.8V; SWP 250ms, SWA 30mV. b) Optimizimi i pH të tretësirës në sinjalin analitik me metodën e Voltametrise anodike me zhveshje me puls diferencial me elektrodë SPE: Elektroliti indiferent KNO_3 0.2M; pH është rregulluar duke shtuar me pika NaOH 0.1M; përqëndrimi i Cd 250ppb ; Ed=-0.8V; td=1min; koha e pulsit çdo 30ms ; amplitudë 80mV ; gjerësia e impulsit 50ms

Duke u bazuar në grafikun e parë mund të thuhet se vlerat optimale të pH për metodën SWV, zhveshje anodike me elektrode SPE, në të cilën duhen të kryhen matje janë rreth 2.8 dhe 4.9. Piku në këto raste është më i ngushtë dhe më i dallueshëm. Bazuar edhe në të dhënat e rrymës të marra për secilën vlerë të pH, vlera optimale e saj është 3.6 ku merret një sinjal analitik më i lartë se vlera e pH të parë. Për vlerat më të larta të pH kemi rrymën më të lartë por siç shihet grafikisht piku është shumë më i gjerë.

Duke u bazuar në grafikun e parë mund të thuhet se vlerat optimale të pH për metodën e voltametrise anodike me zhveshje me puls diferencial me elektrodë SPE (DPV) në të cilën duhet të kryhen matje janë rreth 2.3 dhe 2.8.

Piku në këto raste është më i ngushtë dhe më i dallueshëm.

Me rritjen e vlerës së pH shihet një zgjerim i pikut. Në këto raste rryma është më e lartë por gjerësia e pikut është shumë e madhe, drejt humbjes së formës së tij.

Nga të dhënat e literaturës pH të ulta çojnë në shkatërrim të elektrodës, prandaj zona e pH që rekomandohet të punohet është rreth $\text{pH} \approx 4$ [1, 6].

PERFUNDIME

- U përdor një sistem tresh elektrodash të printuara pa përmbajtje mërkuri të prodhuara në Universitetin Autonom Barcelonë, Spanjë.

- Metodrat optimale për përcaktimin e metaleve të rënda me metoda voltametrike, me zhveshje anodike janë 1) voltametria me valë kuadratike (SWV) me $R=0.9855$ dhe 2) voltametria me puls diferencial (DPV) me $R=0.9789$.
- Vlera optimale e valës kuadratike për metodën SWV është 250 ms.
- Parametrat optimale për metodën DPV janë: gjerësia e pulsit 50 ms, amplituda e pulsit 80 mV.
- Vlera optimale e kohës së depozitimit për metodën DPV është 2 min.
- Vlerat optimale të pH për metodën SWV, në të cilën duhen të kryhen matje janë rreth 2.8 dhe 4.9.
- Vlerat optimale të pH për metodën DPV, në të cilën duhet të kryhen matje janë rreth 2.3 dhe 2.8.

BIBLIOGRAFIA

[1] G. Aragay, A. Puig-Font, M. Cadevall, and A. Merkoçi. Surface Characterizations of Mercury-Based Electrodes With the Resulting Micro and Nano Amalgam Wires and Spheres Formations

May Reveal Both Gained Sensitivity and Faced Nonstability in Heavy Metal Detection. *J. Phys. Chem. C*, Vol. xxx. (2010)

[2] M. Albareda, A. Merkoçi, S. Alegret. Configuration used in the design of screen-printed enzymatic biosensors. (2000)

[3] A. Merkoçi, M. Teresa Briones. Stripping analysis of heavy metal using mercury-free composite based sensors (2005).

[4] J. Wang. Analytical electrochemistry. (1994)

[5] M. Vasjari, A. Merkoçi. "Amino acid determ. using SPES. *Microchim. Acta* (2005)

[6] A. Merkoçi, G. Aragay, A. Puig, M. Guix. Voltammetric screen-printed sensors for heavy metal and phenols. (2009)

[7] A. Merkoçi, M. Teresa Briones. Stripping analysis of heavy metal using mercury-free composite based sensors (2005).

[8] Brian R. Eggins in Books - John Wiley. Chemical Sensors and Biosensors (2002).