

Ao

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS
E NUCLEARES - IPEN/CNEN - SP

Com sinceros agradecimentos pelo
apoio recebido durante a
realização do meu doutorado.

Ligia Motta Sobral

JUNHO/94

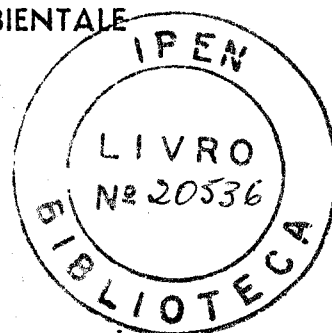
CONSORZIO TRA LE UNIVERSITÀ DI
FERRARA, VENEZIA E TRIESTE

DIPARTIMENTO DI CHIMICA FISICA
UNIVERSITÀ DI VENEZIA

VOLTAMMETRIA DI SCAMBIO IONICO PER LA
DETERMINAZIONE DI RAME E MERCURIO.
APPLICAZIONE IN ACQUE MARINE

TESI DI DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE CHIMICHE

CURRICULUM: CHIMICA ANALITICA E AMBIENTALE



Dott.ssa: Ligia Maria Moretto

Relatore: Ch.mo Prof. Gian Antonio Mazzocchin

Anno Accademico 1992 - 93

Em memória do meu querido amigo

Prof. Angelo Antonio Orio,

um italiano de coração brasileiro...

SOMMARIO

In questa tesi si è esaminata la preparazione e l'impiego di elettrodi modificati con un nuovo polimero fluorurato scambiatore di anioni (Tosflex®), per sviluppare metodi originali di determinazione di ultratracce di rame e di mercurio in acque marine, mediante voltammetria di scambio ionico.

Tale studio si è sviluppato caratterizzando, dapprima, il comportamento elettrochimico agli elettrodi modificati del rame (Capitolo 2) e del mercurio (Capitolo 3) in soluzioni sintetiche. Si è passati poi all'applicazione dei metodi così sviluppati all'analisi di acque naturali, in particolare marine e lagunari (Capitolo 4).

Nello sforzo di migliorare il più possibile la sensibilità e le prestazioni offerte dagli elettrodi modificati, si è anche studiata, in via preliminare, la possibilità di impiegare una nuova tecnica elettroanalitica, la "Multiple Square Wave Voltammetry", MSWV (Appendice A). Le ricerche riguardanti tale possibilità sono state eseguite durante un breve stage di due mesi presso i laboratori della Hydro-Quebec, a Varennes in Canada, sotto la guida del Dr. G.Y.Champagne.

Le ricerche riguardanti la determinazione del rame hanno portato ad un nuovo metodo in grado di fornire interessanti informazioni sulla speciazione del metallo e caratterizzato da un limite di rivelabilità soddisfacente.

Risultati più eclatanti sono stati ottenuti nel caso del mercurio, dove l'impiego di elettrodi modificati con Tosflex, ha consentito la determinazione di concentrazioni dell'ordine del 10 ng/l, anche in acque naturali.

Per quanto riguarda l'impiego della MSWV, i risultati sin qui conseguiti seppur promettenti, non possono considerarsi conclusivi. E' da notare, comunque, che nel caso di tale studio preliminare l'uso abbinato della MSWV e degli elettrodi modificati ha consentito di ottenere segnali leggibili, senza applicare alcuna preconcentrazione faradica, per concentrazioni di sostanze elettroattive in soluzione dell'ordine di 1 ng/l.

INDICE

Capitolo 1 INTRODUZIONE GENERALE

1.1 Elettrodi modificati con film polimerici	1
1.2 Voltammetria di scambio ionico	4
1.3 Tosflex: polimero perfluorosolfonato scambiatore di anioni	12
Bibliografia	16

Capitolo 2 VOLTAMMETRIA DI SCAMBIO IONICO: DETERMINAZIONE DEL RAME IN SOLUZIONI CONTENENTI CLORURO.

2.1 Introduzione	18
2.2 Parte sperimentale	20
2.3 Risultati e discussione	23
a) Preparazione e caratterizzazione preliminare di elettrodi modificati con Tosflex	23
b) Comportamento elettrochimico del rame su elettrodi modificati con Tosflex	32
c) Preconcentrazione e caratteristiche di scambio ionico: determinazione dei coefficienti di distribuzione e di selettività	39
d) Determinazione del coefficiente di diffusione	42
e) Ottimizzazione delle condizioni di preconcentrazione e dei parametri voltammetrici	45
f) Influenza della presenza di amminoacidi	51
2.4 Conclusioni	58
Bibliografia	59

**Capitolo 3 VOLTAMMETRIA DI SCAMBIO IONICO: DETERMINAZIONE
DEL MERCURIO IN SOLUZIONI CONTENENTI CLORURO.**

3.1 Introduzione	61
3.2 Parte sperimentale	64
3.3 Risultati e discussione	65
a) Studio del comportamento elettrochimico del mercurio su elettrodo modificato con Tosflex mediante voltammetria ciclica	65
b) Caratteristiche di scambio ionico. Determinazione dei coefficienti di distribuzione e di selettività	79
c) Studio del comportamento elettrochimico del mercurio su elettrodo rotante modificato con Tosflex	83
d) Ottimizzazione delle condizioni di preconcentrazione e dei parametri voltammetrici.	89
e) Influenza della presenza di rame	96
3.4 Conclusioni	102
Bibliografia	103

**Capitolo 4 APPLICAZIONI DELLA VOLTAMMETRIA DI SCAMBIO
IONICO A STUDI DI SPECIAZIONE E ALL'ANALISI DI ULTRATRACCE
DI MERCURIO IN ACQUE MARINE**

4.1 Introduzione	105
4.2 Parte sperimentale	111
4.3 Risultati e discussione:	113
a) Studi di speciazione	113

b) Determinazione di mercurio in campioni di acqua della Laguna di Venezia e del mare Adriatico	120
Bibliografia	127

APPENDICI

A Prove preliminari per l'impiego della voltammetria ad onda quadra multipla nell'analisi di ultratracce

A.1 Introduzione	129
A.2 Strumentazione	133
A.3 Risultati e discussione	138
A.4 Conclusione	146
Bibliografia	146

B Cenni sulla chimica ambientale del rame e del mercurio

B.1 Rame	147
B.2 Mercurio	152
Bibliografia	160

Capitolo 1

INTRODUZIONE GENERALE

1.1 Elettrodi modificati con film polimerici

Dalla fine degli anni 70 si è sviluppato un crescente interesse per lo studio e le applicazioni di elettrodi la cui superficie veniva modificata, per adsorbimento, o per deposizione di un rivestimento o derivatizzando la superficie facendola reagire con specifiche molecole [1-3]. La modifica intenzionale e controllata della superficie elettrodica ha consentito di preparare elettrodi dotati di nuove e interessanti proprietà, ottenendo elettrodi "su misura" per uno specifico impiego.

In particolare, l'uso di elettrodi modificati con film polimerici ha dato risultati molto promettenti per applicazioni in campo analitico-ambientale; la presenza del film previene fenomeni indesiderati come adsorbimenti e precipitazioni che possono inattivare la superficie elettrodica, ad es. nel caso di analisi in matrici reali complesse. Inoltre, permette di preconcentrare, sulla superficie modificata, analiti presenti in soluzione a concentrazioni molto basse diminuendo significativamente i limiti di rivelabilità delle analisi.

La possibilità di incorporare nel film polimerico specie dotate di proprietà elettrocatalitiche può portare, grazie all'effetto dell'amplificazione chimica, alla preparazione di sensori voltammetrici dotati di elevata sensibilità. Infine, l'uso di elettrodi modificati con diversi materiali che differiscono per carica ionica, carattere idrofobico o grado di reticolazione, permette di esaltare

la risposta dell'elettrodo ad alcuni analiti a discapito di altri ed, in linea di principio, consente di ottenere informazioni particolarmente utili nel campo degli studi di speciazione.

Tra i diversi approcci di modificazione della superficie elettrodica (adsorbimento, derivatizzazione, funzionalizzazione, ecc.) in questa tesi si considereranno esclusivamente elettrodi modificati con film polimerici, in particolare con polimeri scambiatori di ioni.

In questo tipo di elettrodi modificati, i siti di scambio ionico del film polimerico possono estrarre ioni elettroattivi dalle soluzioni, preconcentrandoli all'interfaccia polimero/elettrodo.

Esistono diversi metodi per depositare un film polimerico sulla superficie di un elettrodo. Qui di seguito ne vengono riportati alcuni [1]:

a) Evaporazione di una soluzione diluita del polimero: Pochi μl di soluzione vengono depositati sulla superficie dell'elettrodo e il solvente, basso bollente, viene lasciato evaporare. Questo metodo, particolarmente semplice, può essere applicato solo su elettrodi aventi superfici modeste ($0.2 - 1 \text{ cm}^2$) e richiede una buona manualità per ottenere una ricopertura uniforme della superficie. L'evaporazione può essere condotta anche facendo ruotare l'elettrodo ad alta velocità (*spin coating*): in questo caso si ottengono film molto omogenei ma, dato che parte della soluzione polimerica viene spazzata via dalla superficie dell'elettrodo dall'elevata accelerazione centrifuga, non è possibile conoscere a priori la quantità di polimero effettivamente depositata sulla superficie elettrodica.

b) Polimerizzazione chimica: Il monomero, generalmente un silano, viene fatto reagire con un attivatore (ad esempio vapore acqueo) per formare un film polimerico che, se depositato su elettrodi contenenti uno strato di ossido (SnO_2 , Al_2O_3 , Pt/PtO), risulta stabilizzato per formazione di legami chimici tra il polimero e l'elettrodo. Con questa metodologia si ottengono film molto sottili, con spessori dell'ordine dei decimi di micron. I principali problemi preparativi sono connessi al controllo della riproducibilità del processo di polimerizzazione.

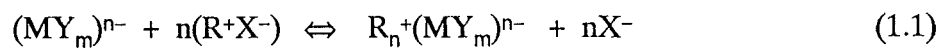
c) Polimerizzazione elettrochimica: Un monomero elettroattivo viene ossidato o ridotto ad intermedi che polimerizzano formando un film polimerico direttamente sulla superficie dell'elettrodo. Dalla quantità di carica consumata si risale alla quantità di materiale depositato per via elettrochimica. Tale metodo può portare alla formazione di film molto porosi, ed inoltre, per riuscire ad ottenere un film con spessore significativo, il polimero depositato deve a sua volta essere elettroattivo.

d) Precipitazione elettrochimica di un polimero preformato o di un monomero idroliticamente reattivo: Questo metodo si basa sulla differente solubilità della forma ossidata o ridotta di polimeri precursori elettroattivi. Presenta gli stessi vantaggi e svantaggi del metodo precedente; in alcuni casi la reversibilità delle interazioni elettrostatiche che portano alla formazione di questi film possono causare la ridissoluzione del polimero stesso.

Si fa notare che gli elettrodi modificati utilizzati in questa tesi sono stati preparati con la metodica a).

1.2 Voltammetria di scambio ionico:

Quando un elettrodo modificato, ad esempio con un polimero scambiatore di anioni, viene immerso in una soluzione acquosa contenente l'analita elettroattivo $(MY_m)^{n-}$, l'analita stesso si ripartirà tra polimero e soluzione in base all'equilibrio di scambio ionico:



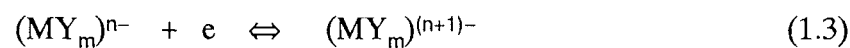
dove R^+ = siti di scambio ionico del polimero; X^- = anione dell'elettrolita supporto con cui inizialmente era stato caricato il polimero, in genere con carica unitaria.

Il rapporto tra le concentrazioni di $(MY_m)^{n-}$ nel film polimerico ed in soluzione è regolato dal coefficiente di distribuzione:

$$k_D = [(MY_m)^{n-}]_p / [(MY_m)^{n-}]_s \quad (1.2)$$

dove gli indici s e p indicano le concentrazioni in soluzione e nel polimero rispettivamente; l'analita si preconcentrerà nel film polimerico se $k_D > 1$.

Se $(MY_m)^{n-}$ è una specie elettroattiva in grado di ridursi secondo la reazione:



ad un potenziale E^\bullet = potenziale standard della coppia $(MY_m)^{n-} / (MY_m)^{(n+1)-}$, all'applicazione di un potenziale $E \ll E^\bullet$ si osserverà una corrente catodica la cui

entità dipenderà dalla concentrazione di $(MY_m)^{n-}$ all'interno del film e dalla velocità di trasporto di massa e di carica attraverso il film polimerico.

I meccanismi che determinano la velocità di tale trasporto sono assai complessi e non ancora completamente delucidati. Infatti la velocità di trasporto di carica dipende dalla combinazione di diversi fenomeni, quali:

- spostamento delle catene polimeriche o di porzioni di esse;
- diffusione e/o migrazione dei centri redox attraverso il film polimerico e/o dei contro-ioni non elettroattivi (X^-);
- reazioni di autoscambio ed "electron hopping" (cfr Figura 1.1).

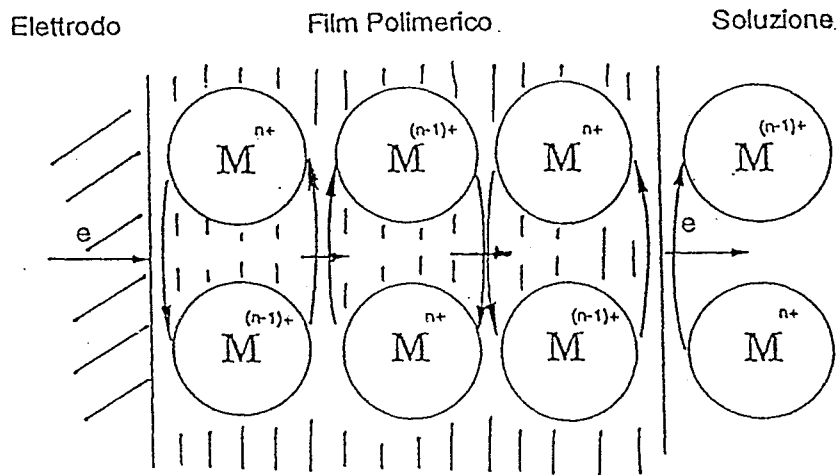


Figura 1.1: Rappresentazione schematica delle reazioni di autoscambio ed "electron hopping" nel film polimerico.

Indipendentemente dalla natura microscopica e dalla individuazione a livello meccanicistico dello stadio che determina la velocità globale del trasporto di carica, che varierà caso per caso, il fenomeno macroscopico generalmente osservato è che il trasporto di carica attraverso questi film polimerici avviene con un processo diffusivo che obbedisce alle equazioni di Fick:

$$J(x) = -D_{app} \left(\frac{\delta [(MY_m)^{n-}]_p^{x,t}}{\delta x} \right) \quad (1.4)$$

$$\frac{\delta [(MY_m)^{n-}]_p^{x,t}}{\delta t} = D_{app} \left(\frac{\delta^2 [(MY_m)^{n-}]_p^{x,t}}{\delta x^2} \right) \quad (1.5)$$

dove $J(x)$ = flusso di $(MY_m)^{n-}$ a distanza x dalla superficie dell'elettrodo, al tempo t ; e D_{app} = coefficiente di diffusione apparente (cm^2/s).

Se la tecnica utilizzata per rivelare voltammetricamente l'analita preconcentrato è la voltammetria a scansione lineare del potenziale, LSV, e se il processo di riduzione è controllato dalla diffusione, alla riduzione di $(MY_m)^{n-}$ incorporato nel polimero sarà associato un picco voltammetrico di altezza I_p (in A) che, a 25 °C, risulta [4]:

$$I_{p_p} = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot v^{1/2} \cdot (D_{app})_p^{1/2} \cdot [(MY_m)^{n-}]_p \quad (1.6)$$

dove A = area dell'elettrodo (cm^2); v = velocità di scansione (V/s); $[(MY_m)^{n-}]_p$ = concentrazione nel polimero ($moli/cm^3$). Confrontando (1.6) con l'espressione di Randles-Sevcik relativa alla riduzione di $(MY_m)^{n-}$ ad un elettrodo solido non modificato immerso in soluzione omogenea di $(MY_m)^{n-}$:

$$I_{p_s} = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A v^{1/2} D_s^{1/2} [(MY_m)^{n-}]_s \quad (1.7)$$

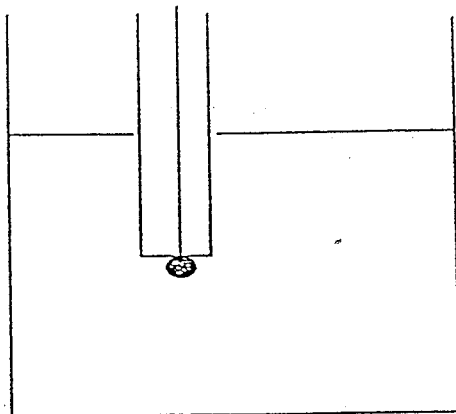
dove D_s = coefficiente di diffusione della sostanza in soluzione ed $[(MY_m)^{n-}]_s$ = concentrazione nel bulk della soluzione, si ricava che:

$$I_{p_p} / I_{p_s} = [(D_{app})_p^{1/2} / D_s^{1/2}] k_D \quad (1.8)$$

Il rapporto delle due correnti è, quindi, direttamente proporzionale al rapporto dei coefficienti di diffusione ed a k_D .

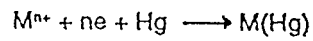
Considerando che, ad esempio, la specie $(MY_m)^{n-}$ sia caratterizzata da $D_s = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $(D_{app})_p = 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ e che il coefficiente di distribuzione risulti $k_D = 100$, allora $I_{p_p} / I_{p_s} = 10$. Ciò vuol dire che, in questo caso, utilizzando l'elettrodo modificato si osserva un aumento del segnale voltammetrico di un'ordine di grandezza rispetto al segnale registrato ad un elettrodo non modificato.

Da un punto di vista qualitativo la voltammetria di scambio ionico presenta alcune analogie con la voltammetria di stripping anodico in quanto prevede una fase di preconcentrazione seguita da una fase di rivelazione voltammetrica dell'analita preconcentrato, con la differenza che nel caso dello stripping anodico la preconcentrazione avviene tramite un processo faradico di elettrodeposizione, mentre nel caso della voltammetria di scambio ionico la fase di preconcentrazione non richiede l'applicazione di alcun potenziale all'elettrodo (cfr Figura 1.2).

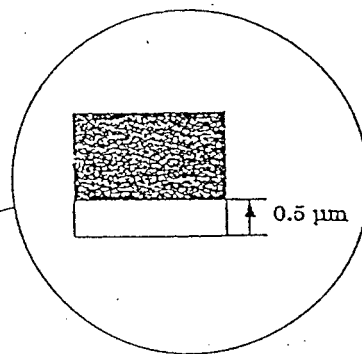
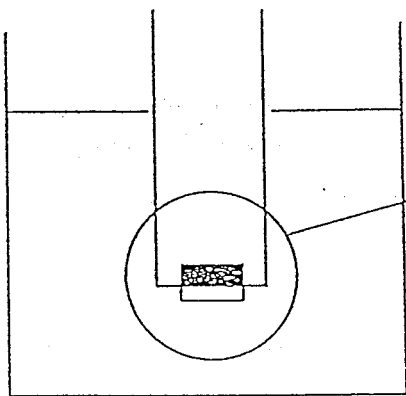
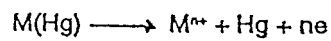


Voltammetria di Stripping Anodico

1) preconcentrazione per elettrodeposizione

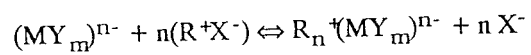


2) rivelazione per stripping anodico



Voltammetria di Scambio Ionico

1) preconcentrazione per scambio ionico



2) rivelazione voltammetrica



Figura 1.2: Confronto tra voltammetria di stripping anodico e voltammetria di scambio ionico.

La voltammetria di scambio ionico può quindi costituire una valida alternativa soprattutto per la preconcentrazione e la determinazione di quegli analiti elettroattivi che non possono essere determinati con la voltammetria di stripping anodico, sia perchè non riducibili a metallo elementare, o perchè, seppur riducibili, non formano amalgama con il mercurio.

Oltre che per fini prettamente analitici, lo studio dei responsi voltammetrici registrati su elettrodi modificati con film scambiatori di ioni può dare informazioni utili per caratterizzare le proprietà di scambio ionico del film polimerico stesso.

Ad esempio i coefficienti di distribuzione k_D dati dall'equazione (1.2) e i coefficienti di selettività K^{MY}_X , espressi secondo l'equazione (1.9):

$$K^{MY}_X = \chi_{(MY_m)^{n-p}} [X^-]_s^n / [(MY_m)^{n-}]_s \chi_{(X-p)}^n \quad (1.9)$$

dove χ = frazione equivalente dei siti di scambio ionico occupati, possono essere determinati per via voltammetrica-coulometrica. Infatti dall'integrazione dei picchi dei voltammogrammi di scambio ionico registrati a basse velocità di scansione (5 - 10 mV/s), noto lo spessore del film polimerico, è possibile determinare la concentrazione delle specie elettroattive incorporate nel polimero. Eseguendo queste misure su film equilibrati con soluzioni contenenti diverse concentrazioni di analita $(MY_m)^{n-}$, è possibile ottenere le isoterme di ripartizione relative.

In Figura 1.3 sono riportate come esempio le isoterme di ripartizione di (a) $Ru(bpy)_3^{2+}$ (bpy=2,2-bipiridine) e (b) $Ru(NH_3)_6^{3+}$ [5] preconcentrati su Nafion da soluzioni acquose diluite.

Dalla pendenza del tratto iniziale di tali curve è possibile determinare il coefficiente di distribuzione k_D e da questo, note la concentrazione di X (controione dell'elettrolita di supporto) in soluzione, la carica netta n dello ione elettroattivo incorporato e le concentrazioni dei siti di scambio ionico nel polimero, è possibile ottenere il coefficiente di selettività K^{MY}_X espresso dall'equazione (1.9).

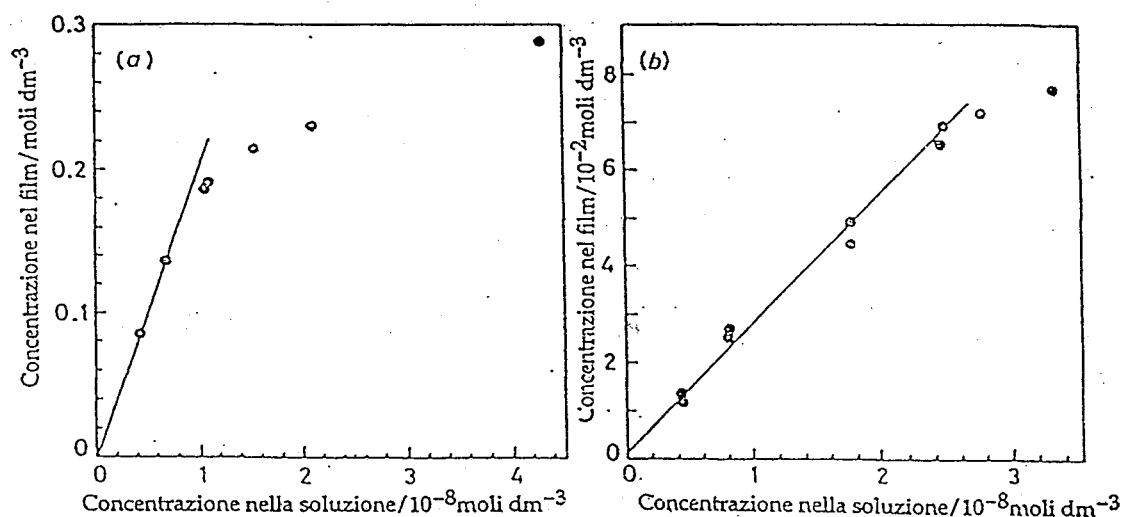


Figura 1.3: Isotherme di scambio ionico in Nafion per (a) $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (bpy=2,2-bipyridine) e (b) $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ [5].

Si fa notare come in alcuni casi, anzichè impiegare l'eq. 1.9, è utile esprimere il coefficiente di selettività secondo l'equazione 1.10:

$$K_c = \frac{[(MY_m)^{n-}]_p [X^-]_s^2}{[(MY_m)^{n-}]_s [X^-]_p^2} \quad (1.10)$$

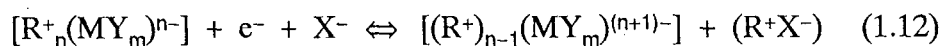
dove anzichè le frazioni equivalenti compaiono direttamente le concentrazioni nel film polimerico. Con semplici sostituzioni algebriche è, comunque, possibile ricavare la relazione 1.11:

$$K_c = K^{MY}_X / n [R^+]^{(n-1)} \quad (1.11)$$

che correla fra di loro queste due modi di espressione dei coefficienti di selettività. Tale equazione è utile per confrontare fra di loro dati che a volte, in letteratura, sono espressi in maniera disomogenea.

La voltammetria di scambio ionico permette anche la rapida valutazione della permselettività del film.

Come evidenziato dalla relazione:



per un film permselettivo la riduzione di $(MY_m)^{n-}$ incorporato nel film è associata al trasferimento di ioni X^- dalla soluzione al polimero. Il potenziale formale apparente relativo alla reazione (1.12) all'elettrodo modificato sarà dato da [6]:

$$(E_p^f)_{app} = E^\bullet + RT/F \ln[(MY_m)^{n-}]_p / [(MY_m)^{(n+1)-}]_p + RT/F \ln [X^-]_s / [X^-]_p \quad (1.13)$$

Ora, definendo il potenziale formale della coppia $(MY_m)^{n-} / (MY_m)^{(n+1)-}$ all'interno del polimero come:

$$E_p^f = E^\bullet + RT/F \ln [(MY_m)^{n-}]_p / [(MY_m)^{(n+1)-}]_p \quad (1.14)$$

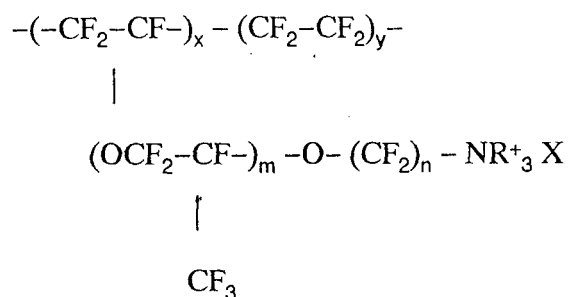
risulta:

$$(E_p^f)_{app} = E_p^f + RT/F \ln [X^-]_s / [X^-]_p \quad (1.15)$$

Se $[(MY_m)^{n-}]_s \ll [X^-]_s$, in genere anche nel polimero la concentrazione di $(MY_m)^{n-}$ risulta molto minore della concentrazione di X^- cosicchè la variazione di $[X^-]_p$ durante le misure voltammetriche può essere considerata trascurabile e la concentrazione $[X^-]_p$ costante ed uguale alla concentrazione totale di siti ionici $[R^+]$. $(E_p^f)_{app}$ risulterà quindi una funzione lineare di $[X^-]$ in soluzione e, a 25°C, varierà di 59 mV per ogni variazione di $[X^-]$ di un ordine di grandezza. Numerose evidenze sperimentali hanno confermato che la dipendenza del potenziale formale apparente in funzione della concentrazione dell'elettrolita di supporto espressa dall'Equazione (1.15) costituisce un valido criterio diagnostico per confermare la permselectività di film scambiatori [6].

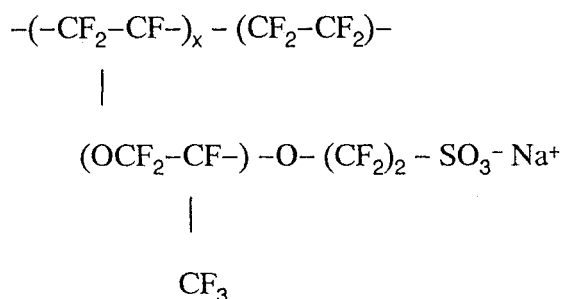
1.3 TOSFLEX®: polimero perfluorosolfonato scambiatore di anioni:

Recentemente, la ditta Tosoh Soda Manufacturing, Kanagawa – Japan, ha immesso nel mercato una nuova classe di membrane ionomeriche perfluorurate denominate Tosflex®. Come evidenziato dalla loro formula di struttura



dove: $m = 0-1$, $n = 1-5$, questi polimeri sono caratterizzati dalla presenza di lunghe catene alchiliche fluorurate interposte ad un numero relativamente basso di siti di scambio ionico, costituiti da gruppi ammoniaci quaternari.

Il confronto con la struttura del Nafion®



evidenzia subito notevoli analogie fra i due polimeri ed il Tosflex può essere considerato come l'analogo del Nafion (scambiatore di cationi) per quanto riguarda le reazioni di scambio di anioni. A differenza del Tosflex, che è un materiale di recentissima disponibilità sul mercato, il Nafion è utilizzato da tempo anche nella preparazione di elettrodi modificati con film sottili [5,7-12]. È naturale quindi, estrapolare al Tosflex alcuni dei risultati degli studi volti a caratterizzare il comportamento e le caratteristiche di scambio ionico del Nafion.

La conformazione di questo tipo di polimero solvatato dall'acqua consiste essenzialmente di domini a carattere idrofobico che raggruppano tra loro le lunghe catene alchiliche, e di domini a carattere idrofilico formati dall'aggregazione dei siti ionici solvatati dall'acqua (Cfr. Figura 1.4) [13].

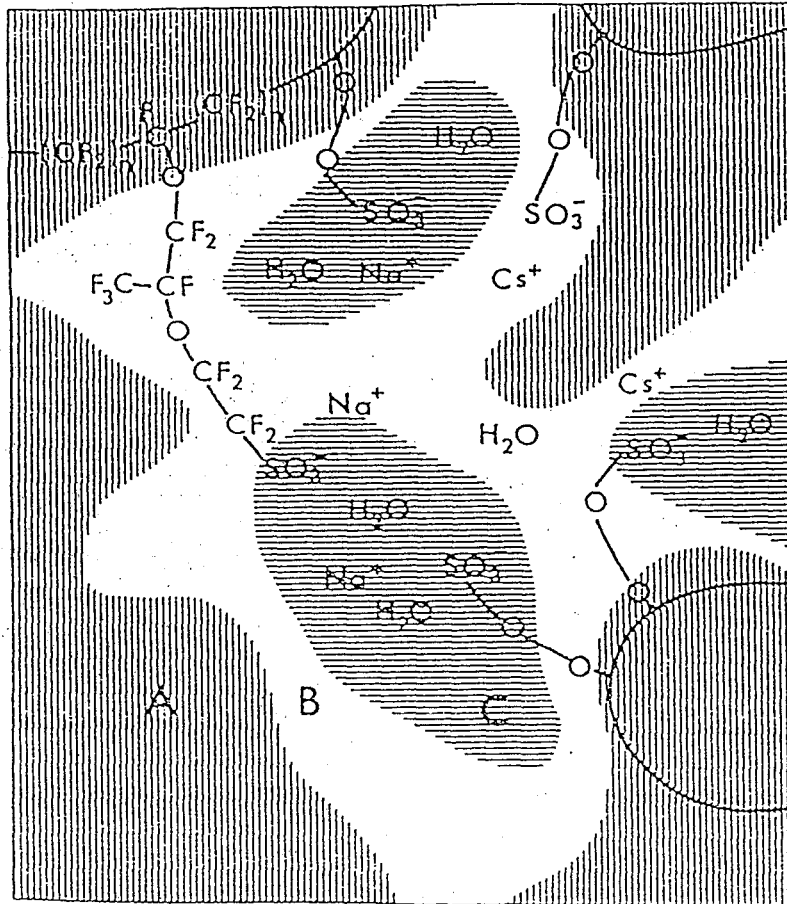


Figura 1.4: Modello strutturale a tre regioni per il Nafion: A) catene alchiliche fluorurate; B) zona interfacciale e C) domini (*clusters*) ionici [13].

Questa autoaggregazione in domini consente di ottenere film sottili stabili senza dover ricorrere ad alcuna reazione di cross-linking chimico. Inoltre, l'esistenza all'interno del film di domini idrofobici e idrofilici spiega il

tipo di interazione che intercorre tra il polimero e i diversi ioni scambiati. Infatti, questa struttura porta ad una interazione non solo ionica, ma anche idrofobica, in modo da incorporare molto stabilmente, e a volte irreversibilmente, preferenzialmente ioni a carattere idrofobico. Comunque questo non esclude che anche nel caso di ioni inorganici semplici a carattere decisamente idrofilo, ci possa essere un'interazione con il film polimerico [5]. In questo caso i coefficienti di selettività risultano più bassi di quelli ottenuti per gli ioni idrofobici, e la reazione di scambio ionico risulta caratterizzata da una maggior reversibilità, ovvero, lo scambiatore può essere facilmente rigenerato.

In letteratura [14] è stato recentemente proposto un metodo per preparare soluzioni di polimero partendo dalle membrane solide disponibili commercialmente. Tale metodo prevede la dissoluzione della membrana commerciale per riflusso prolungato in una miscela di metanolo-isopropanolo-acqua nelle proporzioni 1:1:1. Va notato che i risultati degli studi riportati in letteratura hanno evidenziato che la membrana Tosflex IE-SA48 è la più adatta a subire questo trattamento; in particolare, studi mediante *X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)* hanno dimostrato che il trattamento di solubilizzazione non provoca denaturazione del polimero e degrado delle sue proprietà di scambio ionico.

Nei capitoli seguenti verranno illustrati i risultati da noi ottenuti su elettrodi modificati con Tosflex, preparati partendo da soluzioni di Tosflex ottenute appunto applicando la succitata procedura di dissoluzione del polimero.

Nelle ricerche da noi svolte, si è utilizzato questo polimero per preconcentrare e rivelare anioni elettroattivi di interesse anche in campo ambientale.

Va notato che, per quanto riguarda la voltammetria di scambio anionico, a partire dal lavoro iniziale di Oyama e Anson [15] la polivinilpiridina è stato il polimero policationico più impiegato. Questo polimero però presenta alcuni svantaggi quali una permselectività non ideale e la necessità di un cross-linking chimico per la sua stabilizzazione. Per queste ragioni il Tosflex può costituire una valida alternativa alla polivinilpiridina ed in quanto tale abbiamo considerato degna di studio la sua applicazione nella preparazione di elettrodi modificati.

Bibliografia

- (1) R.W.Murray, in R.W.Murray (Ed), *Molecular Design of Electrode Surfaces*, Wiley, New York, (1992) Chapter 1.
- (2) A.R.Hilman, in R.G.Lindford (Ed), *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, Elsevier Applied Science, New York (1987).
- (3) J.Wang, in A.J.Bard (ed) *Electroanalytical Chemistry*, vol 16, M.Dekker, New York (1989).
- (4) A.J.Bard and L.R.Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, (1980) p.406.

- (5) H.W.Espenscheid, A.R.Ghatak–Roy, R.B.Moore III, R.M.Penner, M.N.Szentirmay and C.R.Martin, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, 82 (1986) 1051.
- (6) R.Naegeli, J.Redepenning and F.C.Anson, *J.Phys.Chem.* 90 (1986) 6227.
- (7) L.Yeager and A.Steck, *Anal. Chem.* 51 (1979) 862.
- (8) A.Steck and H.L.Yeager, *Anal.Chem.* 52 (1980) 1215.
- (9) C.F.Shu and F.C.Anson, *J.Am.Chem.Soc.*, 112 (1990) 9227.
- (10) P.Ugo, B.Ballarín, G.A.Mazzocchin, *J.Electroanal.Chem.*, 291 (1990) 187.
- (11) P.Ugo, B.Ballarín, G.A.Mazzocchin, *Anal.Chim.Acta*, 244 (1991) 29.
- (12) G.M.P.Morrison and T.M.Florence, *Electroanalysis*, 1 (1989) 485.
- (13) H.L.Yeager and A.Steck, *J.Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 1880.
- (14) L.Dunsch, L.Kavan and J.Weber, *J.Electroanal.Chem.*, 280 (1990) 313.
- (15) N.Oyama and F.C.Anson, *J.Electrochem.Soc.*, 127 (1980) 247.

Capitolo 2

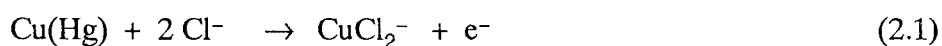
VOLTAMMETRIA DI SCAMBIO IONICO: DETERMINAZIONE DEL RAME IN SOLUZIONI CONTENENTI CLORURO

2.1 Introduzione

Tra i metalli pesanti presenti in acque naturali più comunemente determinati utilizzando la voltammetria di stripping anodico, il rame è quello che presenta più difficoltà [1, 2]. I maggiori problemi sono dovuti a:

- elevata stabilità dei complessi del rame con numerosi leganti sia organici che inorganici;
- possibile presenza del rame in più stati di ossidazione;
- il fatto che a valori di potenziali prossimi al picco di stripping del rame molte specie organiche si adsorbono sull'elettrodo di mercurio;
- bassa solubilità del rame nel mercurio;
- irreversibilità del processo di riduzione del rame(II).

In particolare, recenti studi [3, 4] hanno evidenziato la complessità dei processi associati alla elettrodeposizione del rame in acque marine. Infatti, in soluzioni contenenti cloruro, il processo di stripping anodico del rame è controllato principalmente dal processo di ossidazione monoelettronica:



La presenza di acidi umici e fulvici e di altre sostanze organiche e di tensioattivi può stabilizzare la specie CuCl_2^- adsorbita. Questi adsorbimenti, sommati all'effetto dell'interazione Cu(II)/leganti , rendono particolarmente difficile l'analisi soprattutto quando si utilizza la voltammetria di stripping anodico per determinare la frazione di rame labile o la capacità di complessamento delle acque naturali.

Una valida alternativa all'impiego dell'elettrodo a goccia di mercurio è offerta dall'impiego di elettrodi modificati con scambiatori di ioni. In particolare, la ricopertura dell'elettrodo con un film di un polimero scambiatore di anioni sembra particolarmente indicata per lo sviluppo di metodi di analisi diretta in campioni complessi quali acque naturali e fluidi biologici, dove molti metalli in tracce sono presenti sotto forma di complessi anionici [5, 6]. In questo contesto, si deve osservare che in presenza di cloruro, il rame(I) elettrogenato da soluzioni di Cu^{2+} viene stabilizzato principalmente sotto forma di complesso anionico CuCl_2^- [7, 8]. Cassidy et al [9] hanno sfruttato la formazione di tale complesso per preconcentrare e rivelare il rame su elettrodi modificati con polivinilpiridinio quaternario, che è appunto un efficiente scambiatori di anioni.

Considerando che, in linea di principio, anche il polimero Tosflex può essere utilizzato per preconcentrare questo complesso anionico elettrogenato, si è studiato il comportamento elettrochimico del rame su elettrodi modificati con Tosflex in soluzioni contenenti cloruro. Inoltre, considerando la possibilità di applicare elettrodi modificati con Tosflex a studi di speciazione, si è esaminato l'effetto di altri leganti in grado di competere con il cloruro sul complessamento del rame. In particolare, poichè il modificatore dell'elettrodo è un polielettrolita dotato di carica netta positiva, si è esaminata l'influenza

esercitata da alcuni amminoacidi quali l'istidina, la glicina e l'acido glutammico (che presentano carica positiva, neutra e negativa, rispettivamente, al pH adottato in questo lavoro) sui responsi ottenuti con elettrodi modificati.

2.2 Parte sperimentale

1.Reagenti

Tutti i reagenti chimici impiegati erano prodotti puri per analisi. Nella preparazione delle soluzioni si è impiegata acqua deionizzata, purificata ulteriormente per passaggio su colonna Milli Q Plus.

La soluzione di Tosflex (2.5% w/v) è stata preparata adottando la procedura di Dunsch et al [10], mentre quella di Nafion è stata ottenuta per diluizione 1:1 della soluzione commerciale al 5% w/v di Nafion (Aldrich, soluzione preparata di Nafion 117; massa equivalente 1100 g) con metanolo.

2.Tecniche strumentali e strumentazione

Per le misure sperimentali si sono impiegate varie tecniche elettroanalitiche: la voltammetria a scansione lineare (LSV) e ciclica (CV), la cronoamperometria, la coulombometria e la cronocoulombometria. Le misure elettrochimiche sono state condotte a temperatura ambiente (22 ± 1 °C) operando in atmosfera di azoto (SIAD, 99.9%).

Le misure voltammetriche, cronoamperometriche e cronocoulometriche sono state eseguite impiegando una cella convenzionale con configurazione a tre elettrodi, utilizzando un elettrodo a calomelano saturo (SCE) come elettrodo

di riferimento e una spirale di platino come contro elettrodo. In genere si sono utilizzati microelettrodi a disco di grafite vetrosa preparati incastrando a caldo una barretta cilindrica di grafite vetrosa di 5 mm di diametro in un supporto isolante di Teflon opportunamente sagomato (cfr. Figura 2.1).

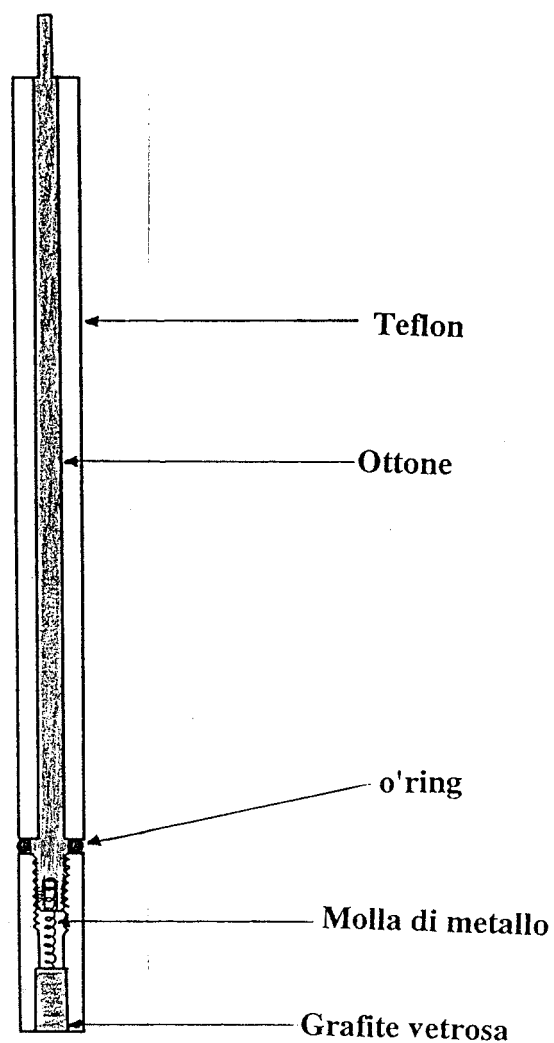


Figura 2.1: Schema dell'elettrodo di grafite vetrosa.

La superficie esposta veniva inizialmente rettificata con pasta abrasiva e quindi lucidata a specchio su allumina di granulometria controllata, fino ad una granulometria minima di $0.05 \mu\text{m}$. Misure elettrochimiche con sostanze a coefficiente di diffusione noto, hanno consentito di verificare che l'area elettrochimicamente attiva di questi elettrodi corrispondeva alla superficie geometrica del microdisco (0.2 cm^2).

Le macroelettrolisi preparative e le coulometrie a potenziale controllato erano condotte in una cella ad H, con scomparti catodico e anodico separati da un ponte salino a doppio setto poroso ed utilizzando come elettrodo lavorante un macroelettrodo, in genere una rete di platino. Prove preliminari hanno indicato che il comportamento elettrochimico del rame su elettrodi di platino non differisce significativamente da quello su elettrodo di grafite vetrosa.

Nelle misure voltammetriche si è utilizzato un potenziostato Amel Modello 553 collegato ad un generatore di funzione Amel Modello 568 o con un potenziostato programmabile EG & G PARC modello 273 controllato da un personal computer attraverso un software EG & G PARC M 270 o un potenziostato EG&G PAR Modello 384. Per le misure coulometriche si è utilizzato un integratore AMEL 731. La voltammetria di stripping anodico è stata eseguita usando uno statico EG & G PARC Modello 303A operando in modo HMDE (Hanging Mercury Drop Electrode = elettrodo a goccia di mercurio pendente).

Per le misure di pH si è impiegato un pH-metro Metrohm 605 equipaggiato con un elettrodo a vetro.

Il controllo dell'aspetto morfologico degli elettrodi modificati è stato effettuato con uno stereo-microscopio WILD-Leitz M VIII (zoom da 19.2x a 256x).

3.Preparazione degli elettrodi modificati

In questa parte del lavoro sono stati utilizzati elettrodi di grafite vetrosa modificati con film sottili di Tosflex e di Nafion. Entrambi i tipi di elettrodi sono stati preparati depositando 3 μ l di una soluzione 2.5% w/v del rispettivo polimero su elettrodi di grafite vetrosa, lasciando poi evaporare il solvente in ambiente saturo di metanolo, a temperatura ambiente.

Lo spessore del film di Tosflex depositato è stato misurato con un profilometro Alfa Step (Tencor Instruments, Mountain View, CA), sia per il film secco che per il film umido. Il valore medio di 1.8 μ m ottenuto misurando lo spessore del film lungo il diametro dell'elettrodo, non differisce molto tra l'elettrodo secco e l'elettrodo umido, indicando che la idratazione dei siti di scambio ionico di questo polimero non è accompagnata da fenomeni di rigonfiamento del film particolarmente vistosi.

2.3 Risultati e discussione

2.3.a) *Preparazione e caratterizzazione preliminare di elettrodi modificati con Tosflex*

La soluzione del polimero Tosflex che è stata preparata partendo dalla membrana disponibile commercialmente, adottando la procedura di Dunsch et al ([10], cfr. Cap. 1), presentava una concentrazione pari al 2.6% w/v.

La massa equivalente del polimero, non fornita dal produttore, è stata determinata titolando con AgNO_3 , il cloruro liberato da una porzione di membrana commerciale trattata nel seguente modo:

1. essiccazione in stufa a 60°C per 48 ore di un pezzo di membrana del peso approssimativo di 1 g;
2. determinazione accurata del peso della membrana essiccata;
3. equilibratura della membrana in soluzione di NaCl 1 M per almeno 24 ore;
4. sgocciolamento accurato della membrana, immersione ed equilibratura in soluzione di Na_2SO_4 0.2 M per almeno altre 24 ore;
5. Titolazione potenziometrica con AgNO_3 del cloruro liberato.

Dalla titolazione si è ricavata una massa equivalente pari a 1850 g.

Gli elettrodi modificati con film di Tosflex sono stati utilizzati per alcuni esperimenti preliminari di voltammetria di scambio ionico verificando la possibilità di incorporare nel film polimerico alcuni anioni elettroattivi quali l'esacianoferrito(III) e l'Alizarina S.

La Figura 2.2 riporta i voltammogrammi ciclici relativi alla riduzione monoelettronica di $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ in KCl 0.1 M, ad una velocità di scansione di 50 mV/s. Dal confronto tra i responsi voltammetrici ottenuti sull'elettrodo di grafite vetrosa non modificato (Fig. 2.2a) e su quello modificato con il film di Tosflex (Fig. 2.2b), si osserva che all'elettrodo modificato il segnale cresce progressivamente ad ogni ciclo di scansioni voltammetriche, indicando una rapida incorporazione e preconcentrazione della specie elettroattiva nel film

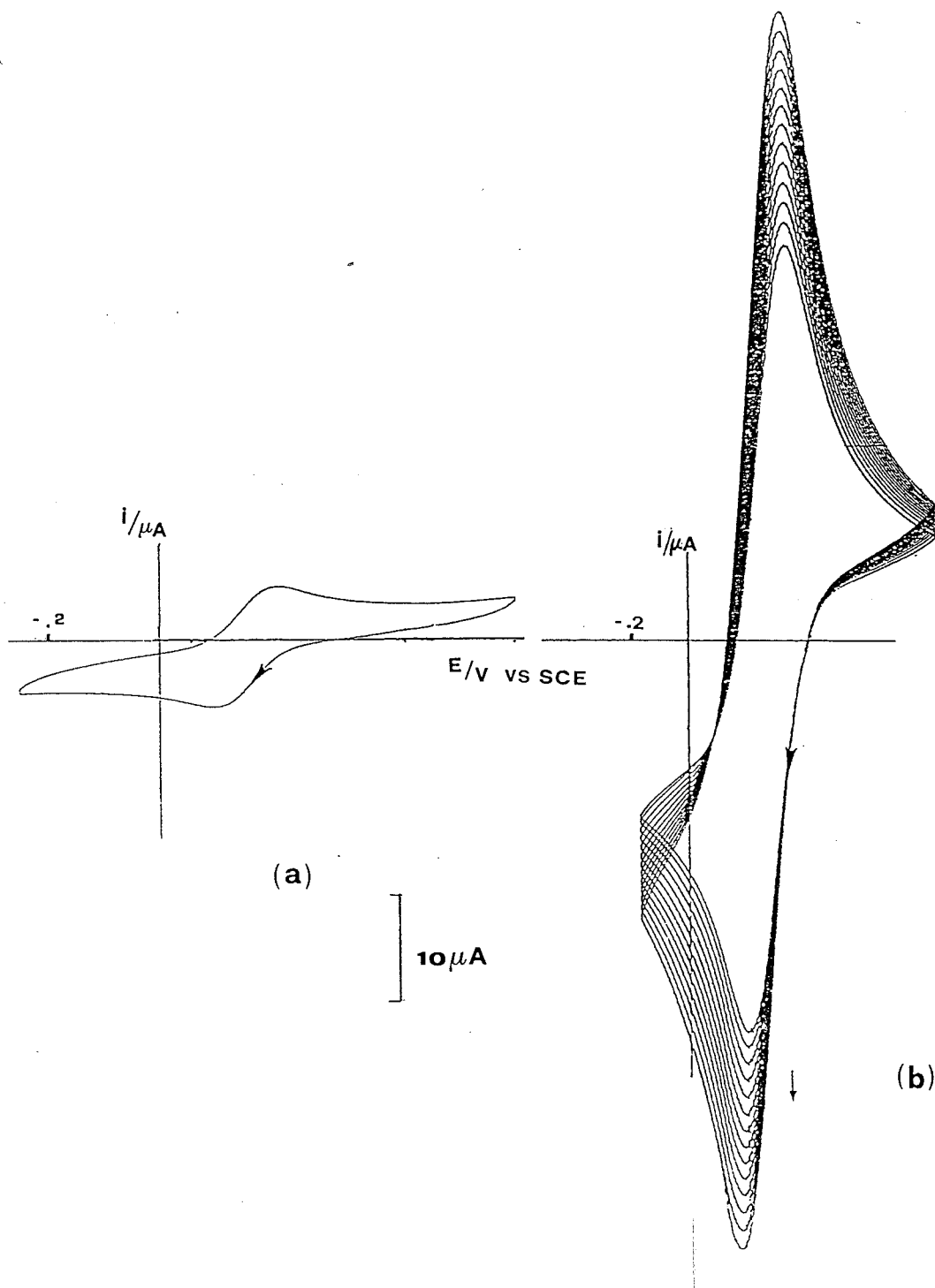
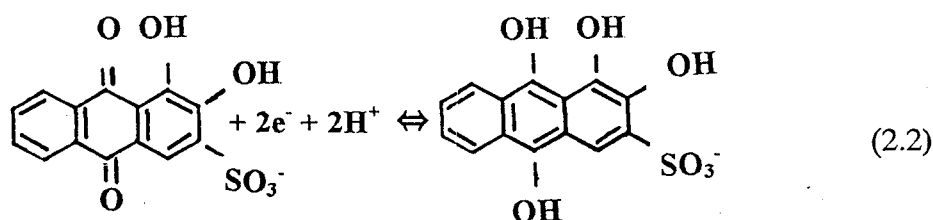


Figura 2.2: Voltammogrammi ciclici di una soluzione di esacianoferrito di potassio $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $5 \cdot 10^{-4}$ M; (a) elettrodo di grafite vetrosa; (b) elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex. Elettrolita di supporto KCl 0.1 M; velocità di scansione 50 mV/s.

polimerico. La specie elettroattiva resta incorporata stabilmente nel film polimerico anche dopo il trasferimento dell'elettrodo modificato in soluzione di elettrolita di supporto in assenza di $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

La Figura 2.3 riporta i voltammogrammi relativi alla riduzione bielettronica dell'anione Alizarina S:



Il confronto tra Figura 2.3a (elettrodo non modificato) e Figura 2.3b (elettrodo modificato) mostra che anche questo anione organico viene progressivamente incorporato nel film polimerico di Tosflex. Trasferendo l'elettrodo modificato caricato con Alizarina S in soluzione di elettrolita di supporto non contenente questo anione, si osserva un progressivo rilascio della specie elettroattiva corrispondente ad una diminuzione della corrente di picco relativo di circa il 60%. Questi risultati sono in accordo con i pochi dati riportati in letteratura [10, 11] riguardanti l'impiego di elettrodi modificati con questo ionomero.

Un parametro poco considerato nella preparazione di film ionomerici ottenuti per evaporazione di microvolumi di soluzioni di polimero, è l'influenza dell'umidità relativa dell'ambiente in cui tale operazione viene condotta. In un recente studio Haas et al [12] hanno dimostrato che, per elettrodi modificati con Nafion, l'evaporazione condotta in contenitori chiusi saturati con vapore acqueo (100% di umidità relativa) favorisce la preconcentrazione nel film polimerico di analiti a carattere idrofobico quali $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Prove preliminari eseguite in

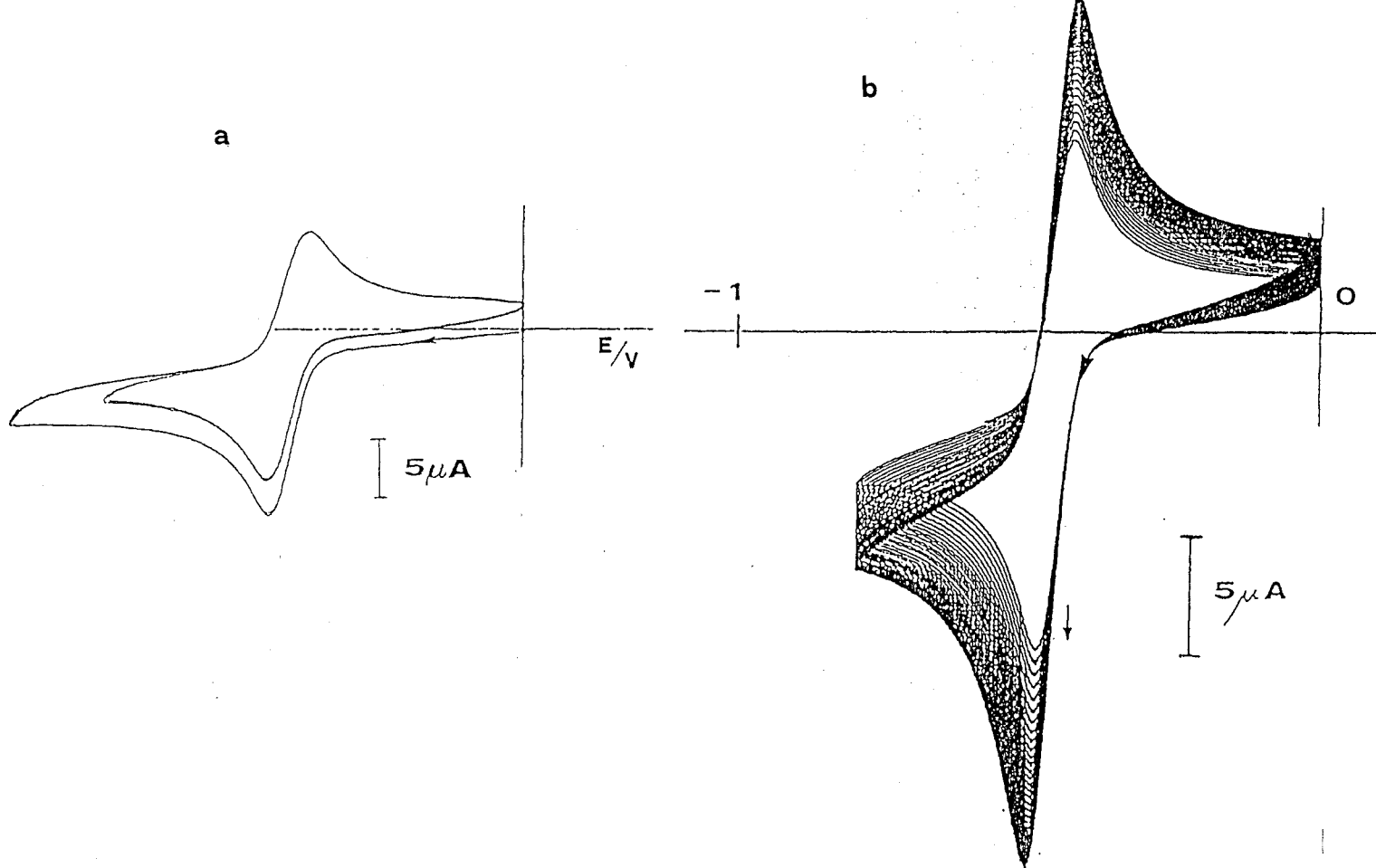


Figura 2.3: Voltammogrammi ciclici di una soluzione di Alizarina S 10^{-4} M; (a) elettrodo di grafite vetrosa; (b) elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex. Elettrolita di supporto tampone acetico 0.1 M (pH 5); velocità di scansione 50 mV/s.

questo laboratorio hanno indicato che l'incorporazione su Nafion di un catione a carattere idrofilico quale UO_2^{2+} risulta invece più rapida ed efficace quando l'evaporazione del solvente è condotta in ambiente anidrificato. Sulla base di questa indicazione, abbiamo esaminato l'influenza dell'umidità relativa dell'ambiente di preparazione dell'elettrodo, sulle prestazioni di elettrodi modificati con Tosflex nei riguardi della preconcentrazione di uno ione a carattere decisamente idrofilico.

Dai risultati ottenuti appare evidente che questo ione viene incorporato più rapidamente e più efficacemente quando l'evaporazione del solvente nella fase di preparazione dell'elettrodo modificato è condotta in contenitori chiusi anidrificati con P_2O_5 . Le cause di tale comportamento possono essere cercate nella microstruttura di questi polimeri che, come descritto nel Capitolo 1 paragrafo 1.3, consiste di domini a carattere idrofobico e idrofilico.

I film ottenuti in ambiente umido inglobano un gran numero di molecole di acqua che esercitano un'azione schermante tale da ridurre la repulsione elettrostatica tra i siti ionici, favorendone l'aggregazione in clusters. Questa configurazione a clusters aumenta il ruolo svolto dalle interazioni idrofobiche e diminuisce quello esercitato dalle interazioni ioniche. Quando invece l'evaporazione viene condotta in ambiente anidrificato, l'azione schermante dell'acqua viene ridotta drasticamente e la repulsione elettrostatica tra i siti ionici favorisce la loro esposizione, portando ad una struttura più "aperta" il cui comportamento è regolato principalmente da interazioni ioniche.

Il controllo dell'umidità relativa dell'ambiente in cui viene condotta l'evaporazione diventa quindi un parametro determinante per poter influenzare la selettività degli ionomeri, sia Nafion che Tosflex, nei riguardi del carattere

idrofobico od idrofilico dell'analita. Se tale parametro non viene controllato, la selettività della resina varierà in funzione delle condizioni ambientali non controllate, portando così ad una irriproducibilità dei risultati.

Per verificare le caratteristiche di selettività del film polimerico, intesa come capacità di escludere cationi, si è anche esaminato il comportamento degli elettrodi modificati con Tosflex nei confronti di cationi elettroattivi e di miscele cationi-anioni.

I quadri voltammetrici riportati nella Figura 2.4, mostrano che il catione $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ viene in parte escluso dal film di Tosflex anche se per un film policationico perfettamente permselectivo, sarebbe da aspettarsi la completa esclusione del catione e la scomparsa del segnale voltammetrico relativo. Per confronto, va osservato che la polivinilpiridina, scambiatore di anioni largamente utilizzato nella preparazione di elettrodi modificati, dimostra una permselectiva minore del Tosflex [13].

In ogni caso, se l'elettrodo modificato con Tosflex viene immerso in soluzioni contenenti sia un'anione che un catione elettroattivi, il film polimerico preconcentra preferenzialmente l'anione. Come illustrato nella Figura 2.5, il rapporto tra le correnti di picco registrate all'elettrodo modificato con Tosflex immerso in una soluzione contenente un eccesso di $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ rispetto a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, risulta favorire significativamente la rivelazione della specie anionica. Infatti, sebbene il rapporto tra le concentrazioni in soluzione di catione : anione sia di 2:1, il rapporto tra i segnali relativi all'elettrodo modificato risulta circa pari a 1:10, a favore dell'anione.

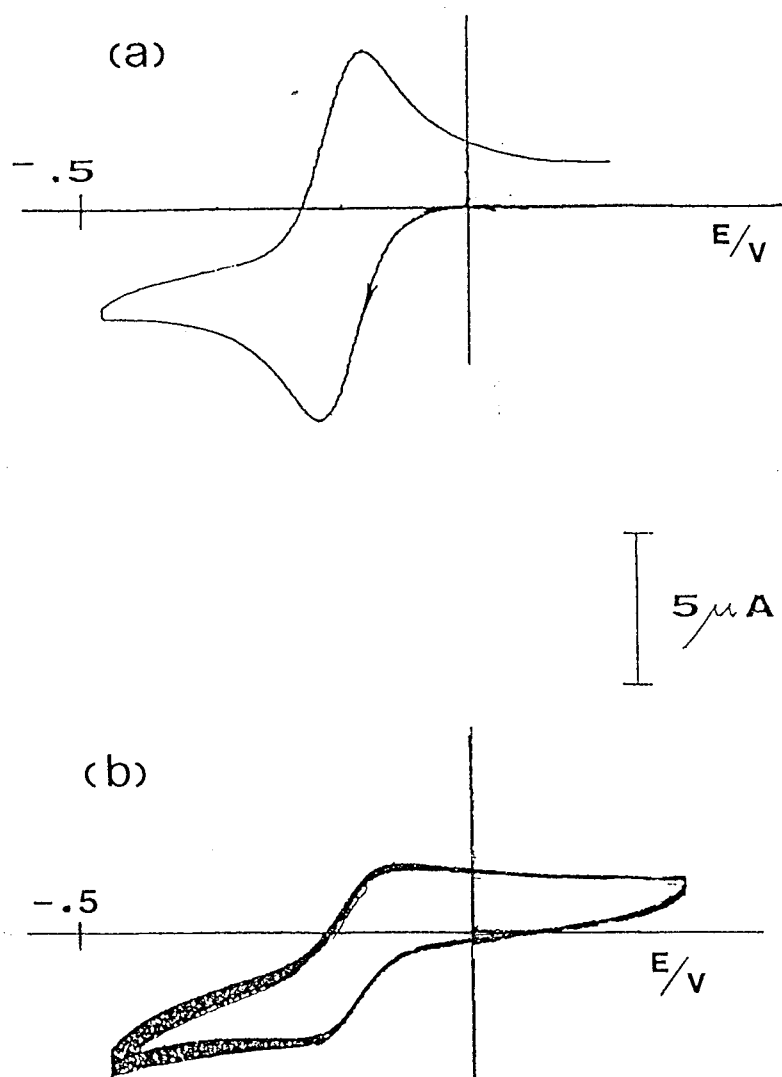


Figura 2.4: Voltammogrammi ciclici di una soluzione di $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 10^{-4}M ; (a) elettrodo di grafite vetrosa; (b) elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex. Elettrolita di supporto tampone acetico 0.1 M (pH 5); velocità di scansione 100 mV/s .

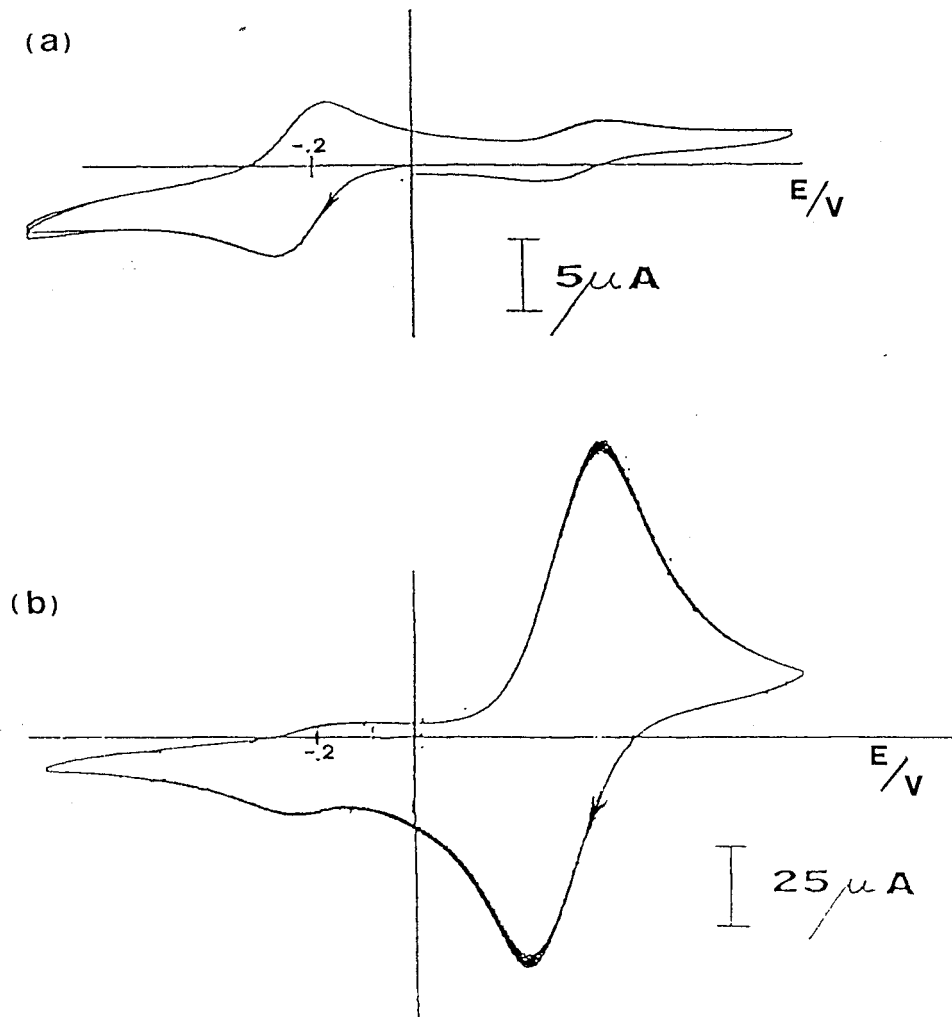


Figura 2.5: Voltammogrammi ciclici di una miscela di $Ru(NH_3)_6^{3+}$ $10^{-4}M$ e $Fe(CN)_6^{4-}$ $5 \cdot 10^{-5}M$; (a) elettrodo di grafite vetrosa; (b) elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex. Elettrolita di supporto tampone acetico $0.1 M$ (pH 5); velocità di scansione $100 mV/s$.

L'effetto della forza ionica sulla permselectività della membrana é illustrato in Tabella I. I risultati ottenuti mostrano che il rapporto tra le correnti di picco registrate su elettrodo modificato e non modificato immersi nella medesima soluzione contenente il catione $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ cresce all'aumentare della forza ionica. Questo indica che la permselectività del Tosflex a questo catione diminuisce al crescere della forza ionica della soluzione, probabilmente a causa del fatto che all'aumentare della forza ionica, aumenta lo schermaggio elettrostatico dei siti di scambio elettrostatico ad opera dell'elettrolita di supporto e con esso diminuisce la capacità di esclusione degli ioni della stessa carica (*co-ion*).

Tabella I: Effetto della forza ionica della soluzione di elettrolita di supporto (tampono acetico pH 5) sulla permselectività del film di Tosflex: rapporto tra le correnti di picco del $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (soluzione 10^{-4} M) sull'elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex e non modificato (GC).

Forza Ionica (M)	$i_p \text{ modif} / i_p \text{ GC}$
0.05	0.33
0.10	0.37
0.20	0.63
0.50	0.72

2.3.b) *Comportamento elettrochimico del rame su elettrodi modificati con Tosflex*

La Figura 2.6 presenta il voltammogramma ciclico ottenuto ad un elettrodo modificato con Tosflex immerso in una soluzione di Cu^{2+} $5 \cdot 10^{-4}$ M in

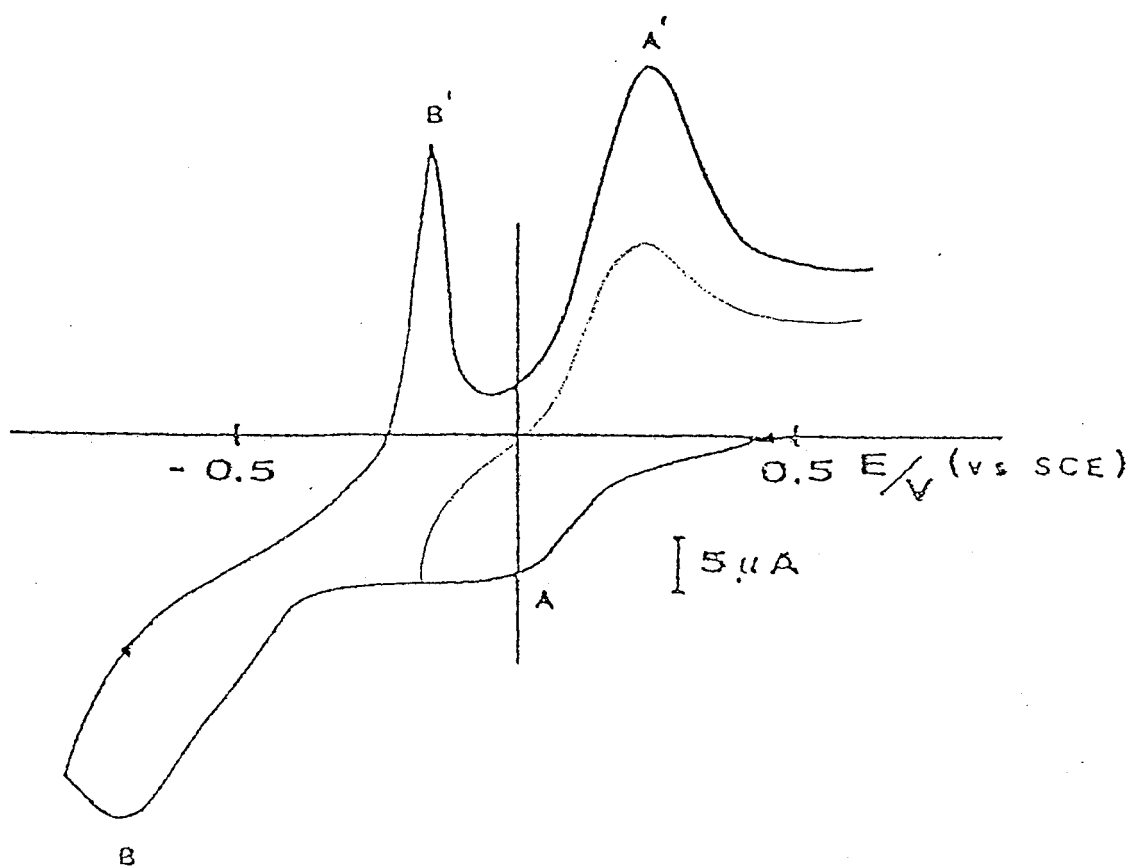


Figura 2.6: Voltammogramma ciclico di una soluzione di Cu^{2+} $5 \cdot 10^{-4}$ M su elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex in NaCl 0.5 M, tampone acetico 0.1 M (pH 4.5); velocità di scansione 50 mV/s.

NaCl 0.5M e tampone acetico 0.1 M. Nella scansione catodica si osservano due picchi di riduzione, A e B, di forma alquanto allargata. Come illustrato nella stessa figura, a questi due picchi di riduzione sono associati rispettivamente due picchi di riossidazione, A' e B', caratterizzati da una forma più stretta e meglio risolta. Il confronto con il responso voltammetrico ottenuto ad un elettrodo di grafite vetrosa non modificato ed illustrato in Figura 2.7 mostra che anche in questo caso si osservano due picchi di riduzione A e B di altezza uguale, ma comunque meglio risolti che nel caso dell'elettrodo modificato con Tosflex. La forma particolarmente stretta e simmetrica del picco anodico B', associato al picco catodico B, indica che tale picco corrisponde al processo di ridissoluzione anodica di un deposito di rame metallico. Tale evidenza sperimentale, unita alla ben nota capacità del Cl⁻ di complessare lo ione rameoso [14], suggerisce che all'elettrodo di grafite vetrosa non modificata la riduzione del Cu²⁺ avvenga in due stadi monoelettronici ben distinti e corrispondenti allo schema 1:

Schema 1: riduzione di Cu²⁺ in NaCl, ad un elettrodo di grafite vetrosa



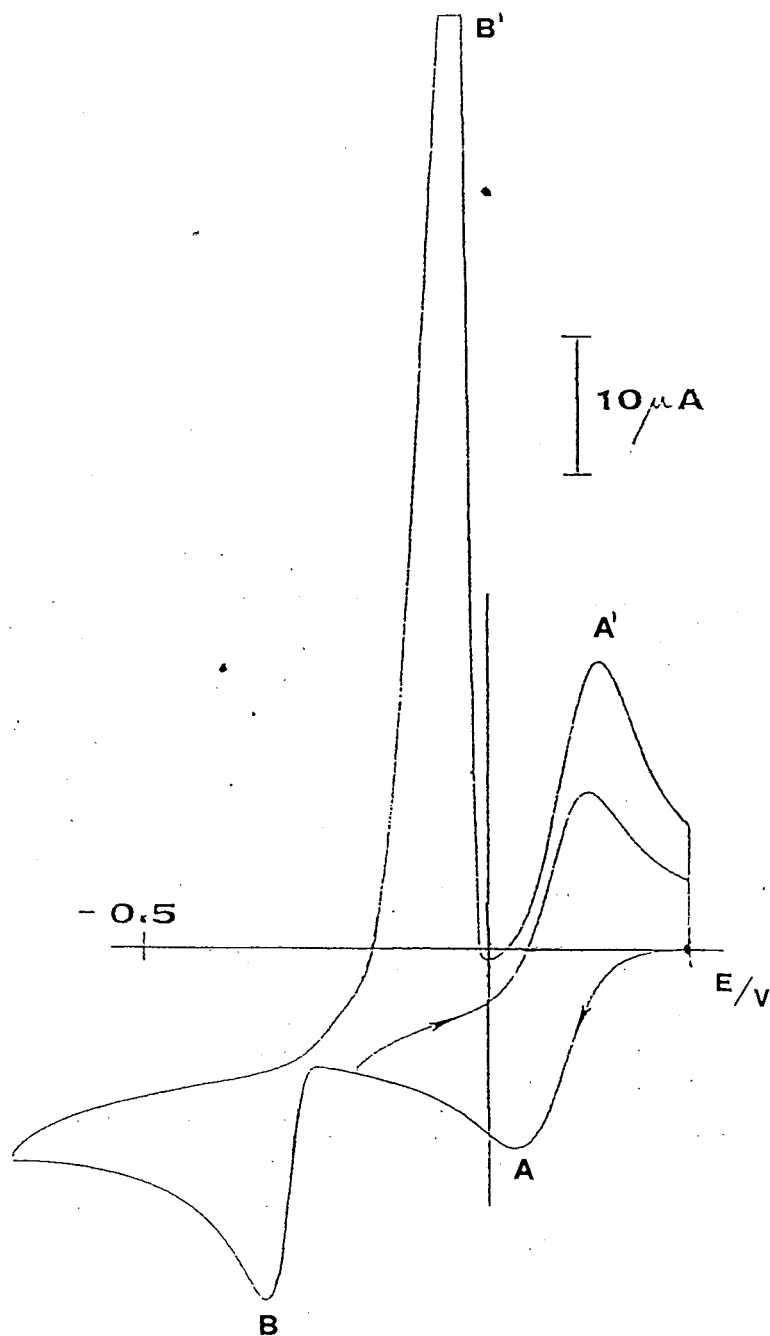
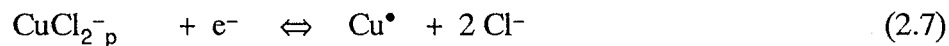
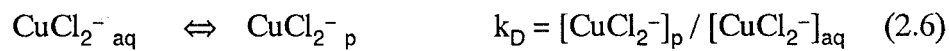
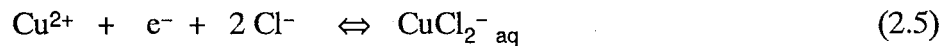


Figura 2.7: Voltammogramma ciclico di una soluzione di Cu^{2+} 10^{-4} M su elettrodo di grafite vetrosa non modificato, in NaCl 0.5 M, tampone acetico 0.1 M (pH 4.5); velocità di scansione 100 mV/s.

Il fatto che i potenziali di picco registrati all'elettrodo modificato non differiscano in maniera significativa da quelli ottenuti su grafite vetrosa non modificata suggeriscono che all'elettrodo modificato sia operativo lo schema 2:

Schema 2: riduzione di Cu^{2+} in NaCl, ad un elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex



sostanzialmente simile allo schema 1, ma coinvolgente anche l'equilibrio di scambio ionico (2.6) all'elettrodo modificato.

All'elettrodo modificato, le correnti di picco risultano influenzate dalle interazioni elettrostatiche tra gli ioni inizialmente presenti e/o elettrogenerati ed il film polimerico. Ad esempio, l'evidenza che la corrente del picco di riduzione A all'elettrodo modificato è minore di quella dello stesso picco all'elettrodo di grafite vetrosa, è in accordo con il fatto che la presenza del film di Tosflex (policationico) impedisce l'accesso dei cationi Cu^{2+} dalla soluzione alla superficie dell'elettrodo. E' da notare, comunque, che la riduzione non risulta completamente inibita; ciò suggerisce che la carica 2+ degli ioni rameici sia parzialmente neutralizzata da interazioni con la soluzione dell'elettrolita di supporto, ad es., con gli ioni acetato e cloruro [15] che potrebbero complessare

il rame per dare specie neutre, CuCl_2 o $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, o cariche negativamente, CuCl_3^- o $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_3^-$. Un'operatività anche parziale di questa complessazione, potrebbe infatti permettere la progressiva riduzione ed incorporazione del prodotto della riduzione, cioè CuCl_2^- , che viene via via accumulato nel film polimerico secondo la reazione di scambio ionico (2.6).

A questo proposito è interessante notare che, se la scansione catodica viene ristretta alla finestra di potenziale corrispondente alla prima riduzione monoelettronica, cioè a potenziali meno negativi del picco B, ad es., -200 mV; e l'elettrodo viene mantenuto a questo potenziale per un breve intervallo di tempo prima della scansione anodica, il picco A' aumenta in maniera proporzionale al tempo di polarizzazione. Come illustrato in Figura 2.8, questo effetto suggerisce la possibilità di accumulare il rame sull'elettrodo modificato sotto forma di CuCl_2^- .

Per quanto riguarda i valori dei potenziali dei picchi catodici, si può notare che in realtà, all'elettrodo modificato essi risultano leggermente più catodici dei picchi di riduzione registrati all'elettrodo non modificato; come già descritto (cfr. Capitolo 1 paragrafo 1.2); tale comportamento è comunque in accordo con il fatto che la riduzione avviene all'interfaccia tra l'elettrodo ed una membrana sottile permselectiva [16], ed è quindi valida l'equazione 1.13.

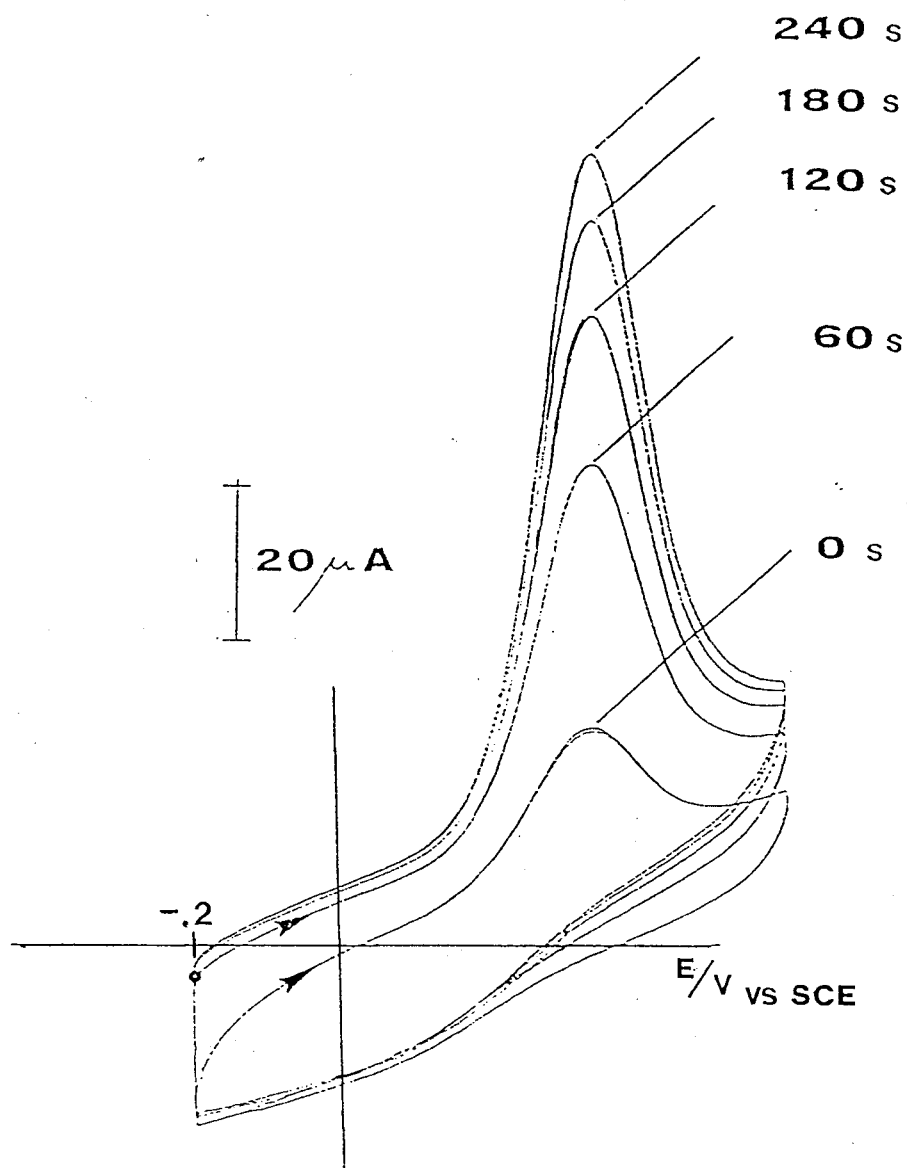


Figura 2.8: Riossidazione della specie CuCl_2^- incorporata nell'elettrodo modificato con Tosflex, a diversi tempi di polarizzazione al potenziale di riduzione del rame(II) a rame(I). Altre condizioni come in Figura 2.7.

2.3.c) Preconcentrazione e caratteristiche di scambio ionico: determinazione dei coefficienti di distribuzione e di selettività

Per la valutazione quantitativa dei coefficienti di distribuzione k_D e di selettività K^{MY}_X , relativi all'equilibrio di scambio ionico (2.6), da opportune misure sperimentali si è ricavata l'isoterma di ripartizione riportata in Figura 2.9.

In particolare la preparazione di una soluzione a concentrazione nota di CuCl_2^- (ascissa dell'isoterma della Figura 2.9) è stata condotta riducendo esaustivamente soluzioni a concentrazione nota di Cu^{2+} , in presenza di NaCl 0.5 M, imponendo ad un macroelettrodo lavorante di platino un potenziale di -200 mV. Tale potenziale era scelto ai fini di assicurare la riduzione monoelettronica del Cu^{2+} (cfr Figura 2.7). Un'ulteriore verifica della concentrazione di CuCl_2^- così ottenuta era condotta misurando coulometricamente la carica consumata in questa riduzione e verificando che essa corrispondesse al numero di equivalenti aspettato da un processo effettivamente monoelettronico.

Una volta preparata la soluzione a concentrazione nota di CuCl_2^- , si immergeva in questa soluzione un elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex, per un tempo (circa 15 min) tale da permettere l'incorporazione del complesso anionico nel film polimerico secondo l'equilibrio di scambio ionico 2.6. La quantità di CuCl_2^- incorporato veniva misurata registrando il picco A' di riossidazione del CuCl_2^- mediante una voltammetria a scansione lineare del potenziale da -200 mV a $+800$ mV, a bassa velocità di scansione (5 mV/s). In queste condizioni tutto il CuCl_2^- incorporato viene riossidato e l'integrazione coulometrica del picco relativo consente la misura del numero di equivalenti di

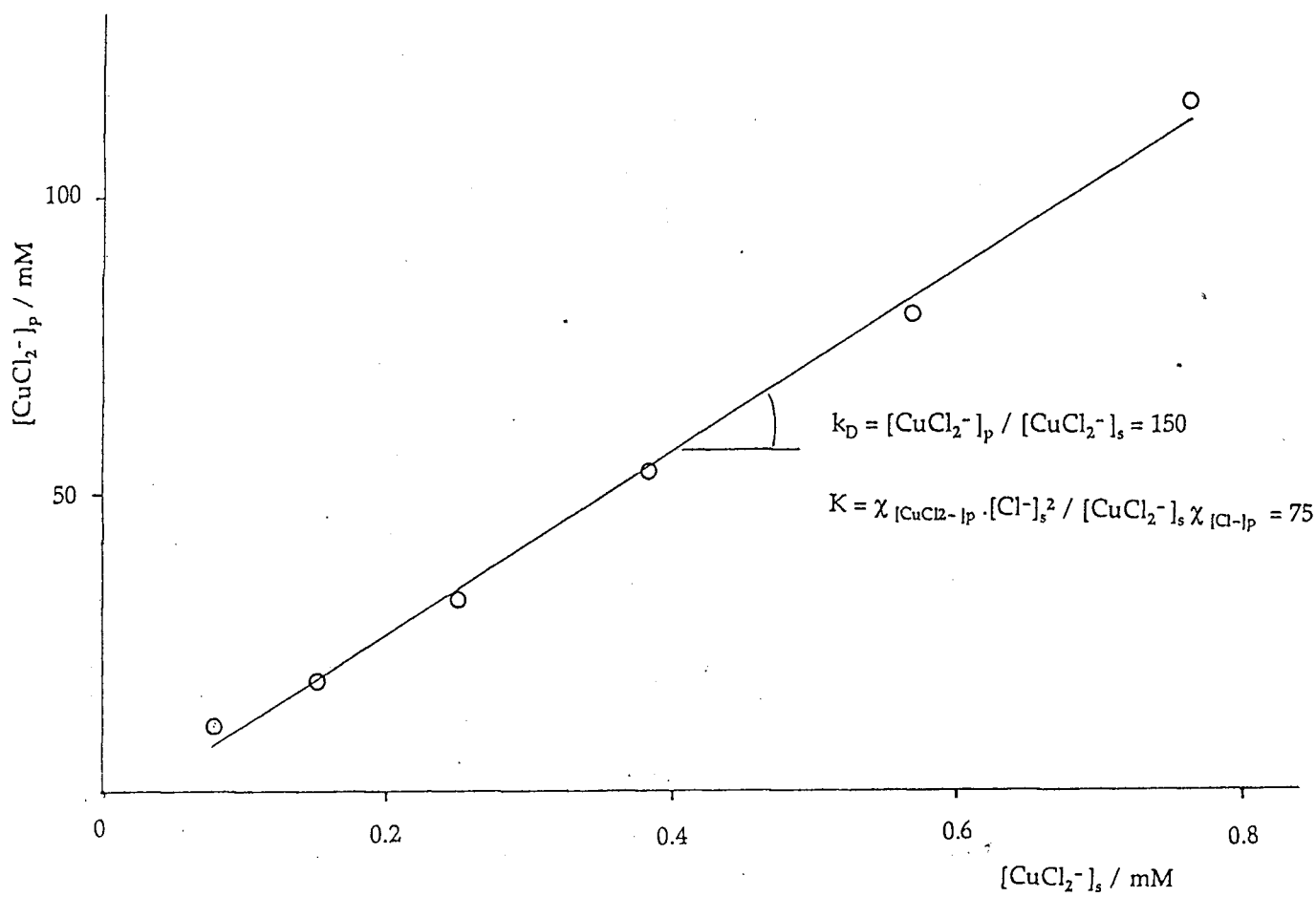


Figura 2.9: Isoterma di ripartizione ottenuta con elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex in soluzioni contenenti CuCl₂⁻, NaCl 0.5 M, tampone acetico 0.1 M (pH 4.5), velocità di scansione 5 mV/s.

CuCl_2^- incorporati. Dalla misura dello spessore del film e dell'area dell'elettrodo era possibile calcolare il volume del film stesso ed ottenere, quindi, la concentrazione di CuCl_2^- incorporato nel polimero e riportata in ordinata nel diagramma in Figura 2.9.

Dalla pendenza iniziale dell'isoterma di ripartizione è stato ottenuto il valore del coefficiente di distribuzione per il CuCl_2^- :

$$k_D = [\text{CuCl}_2^-]_p / [\text{CuCl}_2^-]_s = 150 \quad (2.8)$$

Si è calcolato il coefficiente di selettività $K_{\text{Cl}^-}^{\text{CuCl}_2^-}$ usando l'equazione 1.9 e 1.10:

$$K_{\text{Cl}^-}^{\text{CuCl}_2^-} = \chi_{(\text{CuCl}_2^-)_p} [\text{Cl}^-]_s / \chi_{(\text{Cl}^-)_p} [\text{CuCl}_2^-]_s \quad (2.9)$$

dove $\chi_{(\text{CuCl}_2^-)_p}$ e $\chi_{(\text{Cl}^-)_p}$ rappresentano le frazioni equivalenti di siti di scambio ionico interagenti con CuCl_2^- e Cl^- , rispettivamente.

Considerando una concentrazione totale di siti ionici nel film pari a 0.8 M, come calcolato dalla densità e dalla massa equivalente del polimero, si è ottenuto per $K_{\text{Cl}^-}^{\text{CuCl}_2^-}$ un valore di 72 ± 7 . Questo valore è paragonabile ai dati riportati in letteratura per l'equilibrio di scambio ionico di cationi semplici idratati incorporati in Nafion [17, 18]. Tale similarità suggerisce che i fattori che influenzano la preconcentrazione dei cationi su elettrodi modificati con Nafion siano confrontabili con quelli che determinano l'incorporazione di anioni su elettrodi modificati con Tosflex.

2.3.d) *Determinazione del coefficiente di diffusione:*

Il valore del coefficiente di diffusione apparente, $(D_{app})_p$ di una specie elettroattiva, come il $CuCl_2^-$, incorporata in un film polimerico, può essere ricavato da misure in voltammetria a scansione lineare del potenziale, cronoamperometriche, cronopotenziometriche o cronocoulometriche [19]. In questo lavoro si è utilizzata quest'ultima tecnica.

Considerando che le condizioni di diffusione semiinfinita prevalgono solo quando $(D_{app})_p t \ll l^2$ (dove t è l'intervallo di tempo entro cui viene eseguita la misura e l è lo spessore del film polimerico, che in questo caso è 1.8 μm), è necessario che le misure cronocoulometriche siano eseguite in tempi sufficientemente brevi; in caso contrario sarebbe necessario tener conto anche del contributo della diffusione finita.

Nel caso della cronocoulometria, la carica misurata dopo uno step di potenziale all'elettrodo modificato per $(D_{app})_p t \ll l^2$ risulta:

$$Q = 2nFA[CuCl_2^-]_p (D_{app})_p^{1/2} t^{1/2} \pi^{-1/2} \quad (2.10)$$

Dalla pendenza della retta ottenuta riportando Q vs $t^{1/2}$, nota la concentrazione della specie incorporata nel polimero, la concentrazione $[CuCl_2^-]_p$ e l'area A dell'elettrodo, è possibile ricavare $(D_{app})_p$.

Le misure cronocoulometriche sono state eseguite immergendo l'elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex in soluzioni a concentrazione nota di $CuCl_2^-$, preparate e standardizzate per via elettrochimica, come descritto nel paragrafo precedente. Dopo aver lasciato

equilibrare l'elettrodo modificato con la soluzione di CuCl_2^- , si imponeva all'elettrodo modificato un potenziale di ossidazione per un intervallo di tempo di 100 ms che, da prove preliminari, risultava sufficientemente breve da garantire le condizioni di diffusione semiinfinita e, quindi, di validità dell'equazione 2.10. I valori di concentrazione $[\text{CuCl}_2^-]_p$ introdotto nei calcoli erano quelli ottenuti dall'isoterma di ripartizione di Figura 2.9.

La Figura 2.10 presenta il risultato tipico di una di queste di misure cronocoulometriche. Il diagramma Q vs $t^{1/2}$ risulta lineare; sostituendo i valori della pendenza delle rette così ottenute nell'equazione 2.10 si è calcolato il valore di $D_{app} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Questo valore indica che per il CuCl_2^- il processo di diffusione apparente è un processo rapido, come già osservato nei casi d'incorporazione per scambio ionico di specie elettroattive a carattere prevalentemente idrofilica [17, 20].

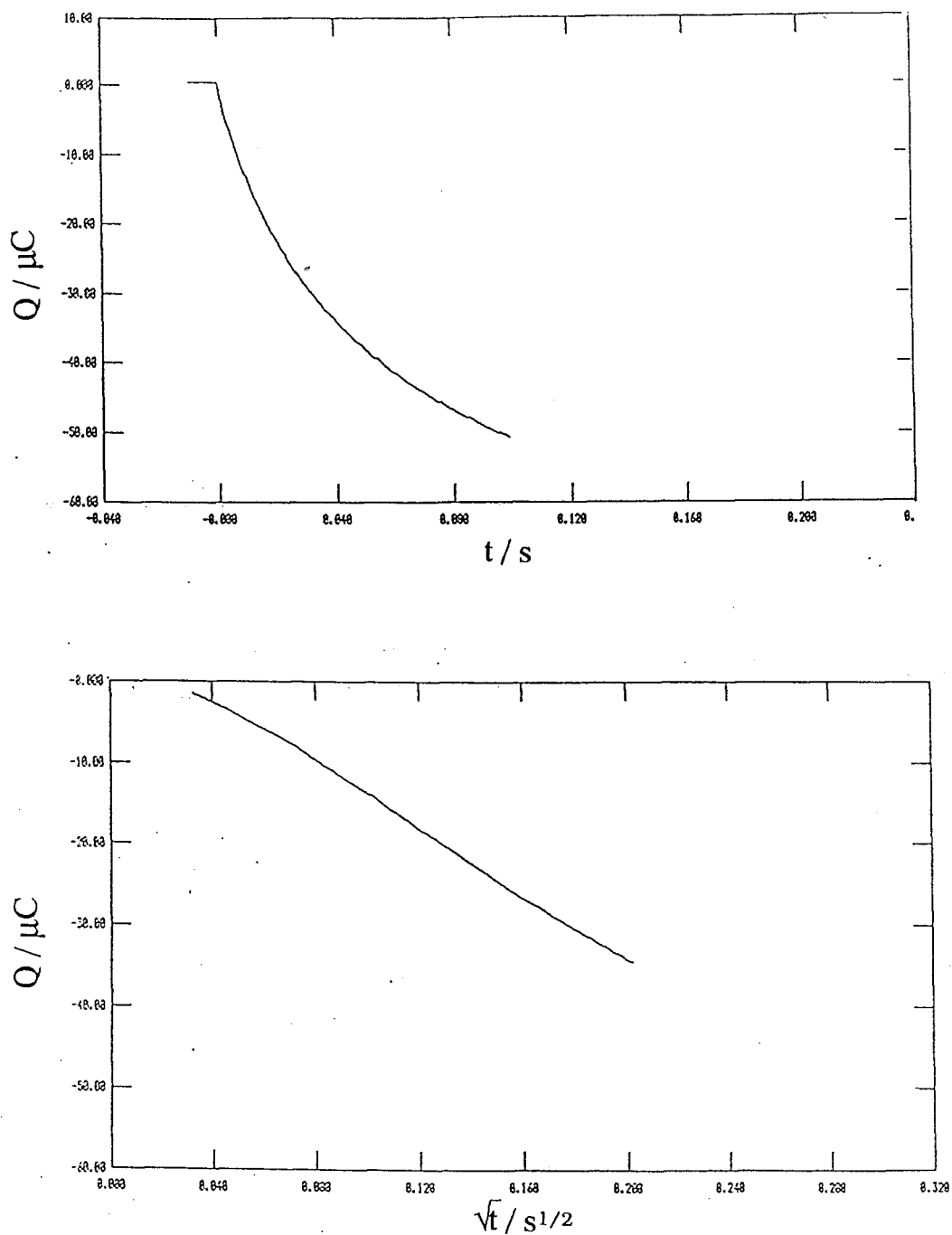


Figura 2.10: Misure cronocoulometriche eseguite su elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex in soluzione di CuCl_2 $2.5 \cdot 10^{-4}$ M, in tampone acetico 0.1 M (pH 4.5) e NaCl 0.5 M. Potenziale iniziale -200 mV e finale 800 mV vs SCE.

2.3.e) Ottimizzazione delle condizioni di preconcentrazione e dei parametri voltammetrici

Approfondendo le indagini preliminari sul sistema elettrodo modificato con Tosflex/rame, presentato nei paragrafi precedenti, si è studiato sistematicamente l'effetto dei tipici parametri sperimentali che influenzano l'elettrogenazione e la preconcentrazione del CuCl_2^- , verificando dapprima, l'influenza sui responsi voltammetrici della quantità di polimero depositato sulla superficie dell'elettrodo. La valutazione dell'effetto dello spessore sul meccanismo di trasporto di carica e di materia ha permesso di individuare uno spessore del film di ca. $1.8 - 2 \mu\text{m}$, corrispondente a 0.3 mg/cm^2 , come il miglior compromesso tra la necessità di aumentare la sensibilità, che risulta (fino ad un certo valore) proporzionale allo spessore del film, e quella di non ottenere picchi distorti a causa dell'eccessivo aumento della resistenza ohmica del film.

I risultati riguardanti l'influenza del tempo di elettrogenazione in funzione della concentrazione di Cu^{2+} in soluzione, sono presentati in Figura 2.11. Da questo diagramma risulta evidente che l'altezza del picco A' diventa indipendente dal tempo di elettrogenazione-preconcentrazione per tempi superiori a 10 min, per qualsiasi valore di concentrazione di Cu^{2+} in soluzione. Inoltre, è interessante osservare che i diagrammi log-log relativi alla dipendenza della corrente di picco A' in funzione della concentrazione, illustrati in Figura 2.12, risultano lineari anche per tempi inferiori a 10 min, con un intervallo dinamico superiore a 3 ordini di grandezza. Questi dati indicano che si possono eseguire misure quantitative anche usando tempi di

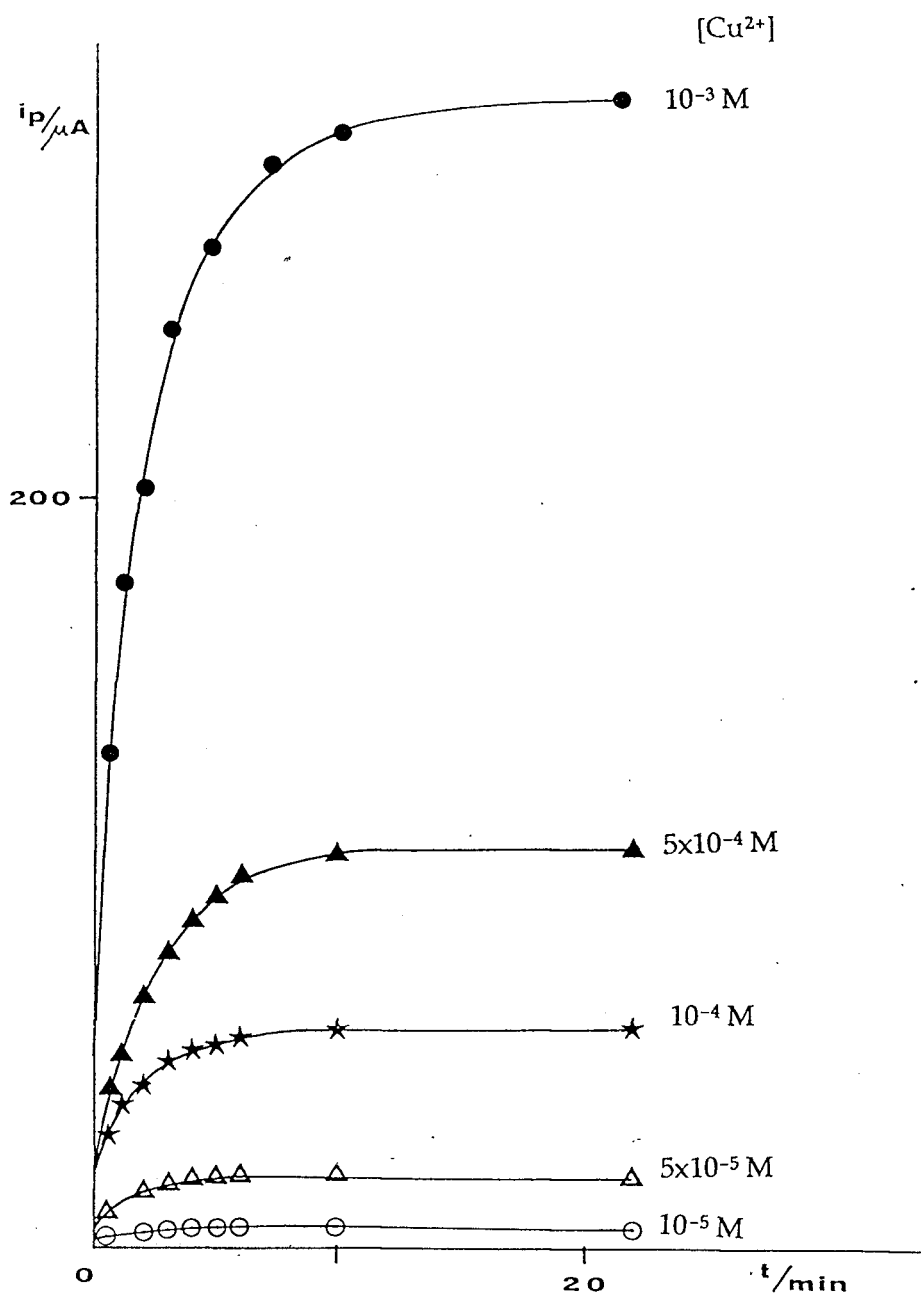


Figura 2.11: Variazione della corrente di picco di riossidazione del Cu(I) su elettrodo modificato con Tosflex, in funzione del tempo di elettrogenazione-preconcentrazione a -200 mV vs SCE , per differenti concentrazioni di Cu^{2+} , in $\text{NaCl } 0.5 \text{ M}$ e tampone acetico 0.1 M ($\text{pH } 4.5$); velocità di scansione 50 mV/s .

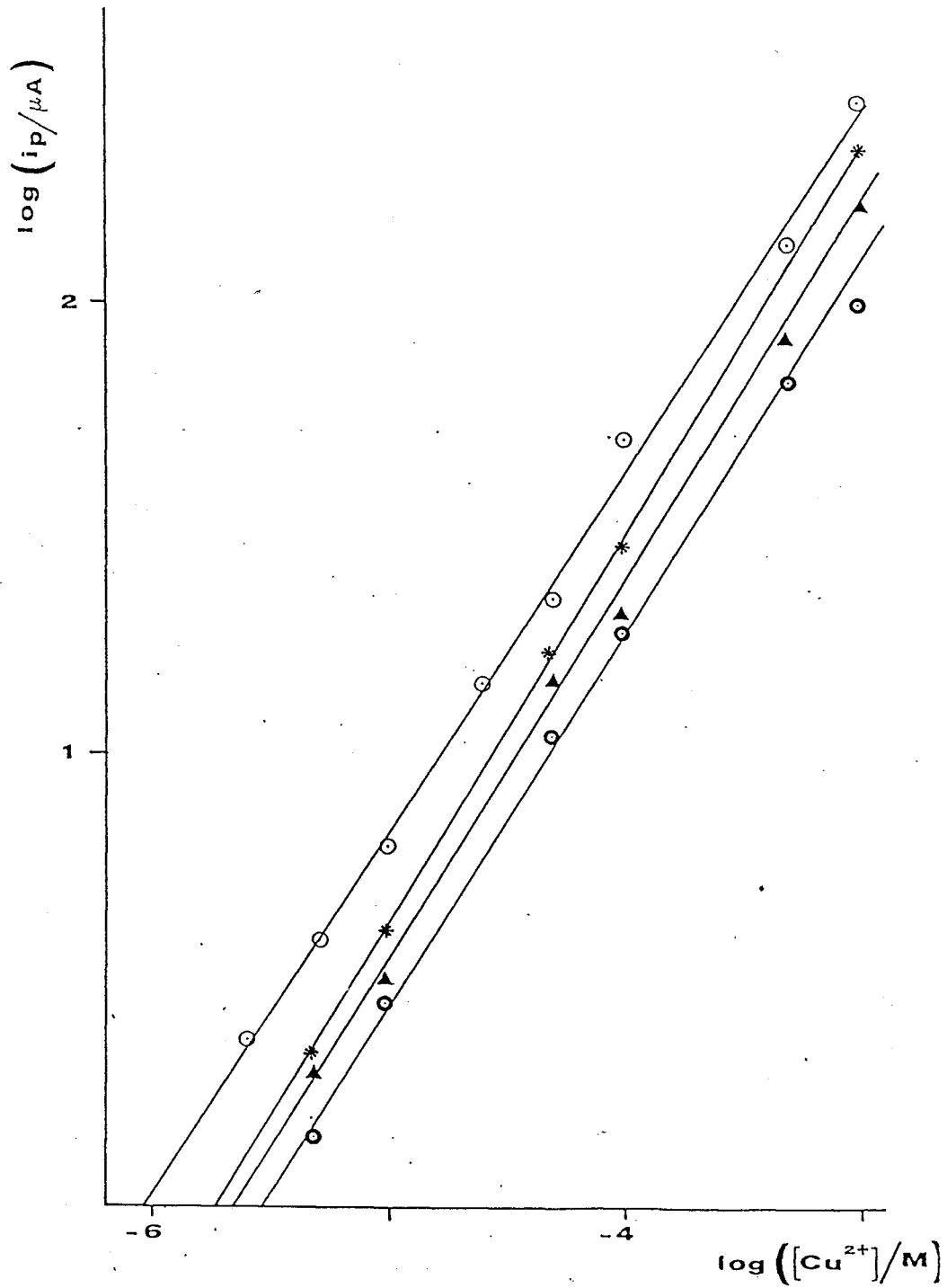


Figura 2.12: Variazione della corrente di picco di riossidazione di $CuCl_2^-$ in funzione della concentrazione di Cu^{2+} in soluzione, a diversi tempi di elettrogenazione-preconcentrazione: ● 0.5 min; ▲ 1 min; * 5 min; ○ 10 min. Altre condizioni come in Figura 2.11.

elettrogenazione-preconcentrazione molto brevi; va notato però che, a meno dei casi in cui è indispensabile eseguire un'analisi nel minor tempo possibile, si suggerisce di operare usando un tempo di preconcentrazione uguale o superiore a 10 min. In tali condizioni, il responso voltammetrico non varia significativamente anche per piccole variazioni o errori nel tempo di preconcentrazione.

In Tabella II sono presentati parametri di utilità analitica relativi a rette di calibrazione ottenute usando un tempo di preconcentrazione di 10 minuti e variando invece le condizioni di rivelazione. Si può osservare che le rette di calibrazione ottenute adottando come quantità misurata l'area dei picchi registrati a 50 mV/s sono caratterizzate da più alte sensibilità e più bassi limiti di rivelabilità. Il limite di rivelabilità, in questi casi, è fortemente influenzato dal valore della deviazione standard dei bianchi e dall'intercetta. I valori più elevati riflettono problemi collegati all'elevato rumore di fondo e al fatto che la procedura di modificazione della superficie elettrodica da noi utilizzata è affetta da una certa irriproducibilità.

I dati riportati nell'ultima linea della Tabella II riguardano la curva di calibrazione ottenuta con la classica voltammetria di ridissoluzione anodica a scansione lineare del potenziale su elettrodo a goccia pendente di mercurio (HMDE). Tali risultati mostrano che i limiti di rivelabilità ottenuti con l'elettrodo modificato con Tosflex sono leggermente superiori. Però, un vantaggio dell'uso della voltammetria di scambio ionico con elettrodi modificati con Tosflex rispetto alla classica voltammetria di ridissoluzione anodica, è che la preconcentrazione può essere realizzata a potenziali molto meno negativi. Questo fatto rende particolarmente interessante la voltammetria di scambio

Tabella II: Dati statistici relativi alle curve di calibrazione del CuCl_2^- ottenute in diverse condizioni sperimentali.

ELETTRODO	v (mV/s)	ip (b)	A (c)	m ± Sm (d)	i ± Si (e)	Sb (f)	r (g)	CL/μM (h)
TCE (a)	5	*		0.016 ± 0.00035	0.0115 ± 0.0125	0.025	0.999	5.4
TCE	5		*	0.42 ± 0.013	- 0.60 ± 0.47	0.42	0.998	4.5
TCE	50	*		0.082 ± 0.002	0.31 ± 0.06	0.12	0.998	4.9
TCE	50		*	0.29 ± 0.0015	0.46 ± 0.049	0.3	0.999	3.1
HMDE	50	*		0.20 ± 0.017	- 0.12 ± 0.07	0.003	0.996	1.1

(a) TCE: elettrodo di grafite vetrosa rivestito con Tosflex, preconcentrazione a -200 mV vs SCE

per 10 min; HMDE: elettrodo a goccia di mercurio;

(b) il parametro misurato è la corrente di picco, μA;

(c) il parametro misurato è l'area del picco, μC;

(d) Sm: deviazione standard della pendenza m;

(e) Si: deviazione standard della intercetta i;

(f) Sb: deviazione standard dei "bianchi" calcolata da dieci determinazioni indipendenti della corrente di fondo eseguite al valore di potenziale in cui si osserva il picco di riossidazione dell'analita;

(h) CL : limite di rivelabilità, calcolato come [21];

$$CL = 3[Sb^2 + Si^2 + (i/m)^2Sm^2]^{1/2} / m$$

ionico su elettrodi modificati con Tosflex quando bisogna determinare il rame in matrici complesse che contengono interferenti che si possono ridurre a potenziali più negativi di -200 mV vs SCE.

Infine, si è osservato che la corrente del picco A' aumenta con la diminuzione della concentrazione di cloruro nell'elettrolita di supporto. Ad esempio, in NaCl 0.1 M la corrente del picco A' è aumentata del 36% rispetto a quella registrata in NaCl 0.5 M. Questo andamento, che suggerisce che Cl^- compete con CuCl_2^- nell'incorporazione, indica che il metodo proposto può essere particolarmente interessante nell'analisi di campioni che non contengono concentrazioni di cloruro troppo elevate, quali i fluidi biologici [22].

Pensando a possibili applicazioni pratiche del metodo sviluppato, va notato che la riproducibilità di più misure eseguite impiegando sempre lo stesso elettrodo modificato risulta molto buona. Ciò è giustificato dal fatto che la specie CuCl_2^- incorporata nel film viene rivelata attraverso la sua riossidazione a Cu^{2+} ; in tale riossidazione viene quindi prodotta una specie carica positivamente che viene immediatamente respinta dal rivestimento policationico, rigenerandolo.

Sulla base dei risultati ottenuti, la migliore procedura atta a determinare bassi livelli di concentrazione di rame(II) in soluzione risulta essere la seguente:

- (1) equilibrage dell'analita con un elettrodo di grafite vetrosa modificato con un film di Tosflex per un tempo di 10 min, condotta a circuito aperto, sotto agitazione; elettrolita di supporto: tampone acetico 0.1 M, NaCl 0.5 M, pH 4.5;
- (2) elettrogenazione e preconcentrazione per scambio ionico del CuCl_2^- nel film di Tosflex, per un tempo di 10 min ad un potenziale di -0.200 V vs SCE, in assenza di agitazione;

(3) determinazione in LSV della concentrazione dell'anione incorporato, ad una velocità di scansione di 50 mV/s, in un intervallo di potenziale da -0.200 V a $+0.500$ V, condotta in assenza di agitazione.

La valutazione quantitativa della concentrazione di rame nel campione è fatta con l'applicazione del metodo dell'aggiunta standard, adottando come parametro di misura l'area del picco di riossidazione.

2.3.f) *Influenza della presenza di amminoacidi*

Considerando che l'efficienza del processo di preconcentrazione nella membrana di scambio ionico è intrinsecamente legata all'interazione tra le specie in soluzione e i complessi elettrogenati con la membrana, è stata esaminata l'influenza sul processo di elettrogenazione-preconcentrazione della presenza di leganti diversi da Cl^- e portatori di cariche ioniche positive, negative o neutre.

Come mostra la Tabella III, il picco A', che corrisponde alla riossidazione del CuCl_2^- , è diminuito fortemente dalla presenza di un eccesso di istidina. La diminuzione della corrente di picco è meno significativa se l'amminoacido è l'acido glutammico e quasi trascurabile nel caso della glicina. L'effetto causato dall'istidina può essere attribuito sia alla elevata stabilità del complesso Cu^{2+} -istidina [23], che al fatto che tale complesso ha una carica netta positiva e viene perciò respinto dal film policationico.

Tabella III: Valore della corrente di picco di riossidazione del CuCl_2^- su elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex in soluzione $5 \cdot 10^{-3}$ M degli amminoacidi indicati, CuSO_4 $5 \cdot 10^{-4}$ M, NaCl 0.5 M in tampone acetico 0.1 ; (pH 5). Step di elettrogenazione-preconcentrazione a -200 mV vs SCE per 10 min.

AA ^a	i_p (μA)	E_p (mV)	ΔE ^c
b	72	350	0
His	9.5	320	-30
Glu	48	365	15
Gly	66	370	15

^a AA: amminoacido: His= istidina; Glu= acido glutammico; Gly= glicina

^b Senza aggiunta di amminoacidi

^c ΔE = spostamento del potenziale di picco di riossidazione provocata dalla presenza dell'amminoacido.

Inoltre, la Figura 2.13 mostra la variazione della stessa corrente con il tempo di elettrogenazione, all'aumentare della concentrazione di istidina. Come illustrato nelle Figure 2.11 e 2.13 la diminuzione della corrente del picco A' risulta proporzionale alla concentrazione di istidina.

Nel caso dell'acido glutammico, che presenta invece una carica netta negativa, la diminuzione di ca. il 30% nel picco di riossidazione può essere spiegata tenendo conto della competizione nell'equilibrio di scambio ionico tra l'amminoacido non complessato e i complessi del rame stesso.

L'effetto quasi trascurabile causato dalla presenza della glicina concorda invece con il fatto che la costante di formazione del complesso Cu^{2+} - glicina in soluzione acquosa è molto inferiore a quella del complesso con l'istidina [15]; inoltre in questo caso il legante è uno zwitterione con carica totale nulla che non influenza significativamente la carica netta delle specie complessate.

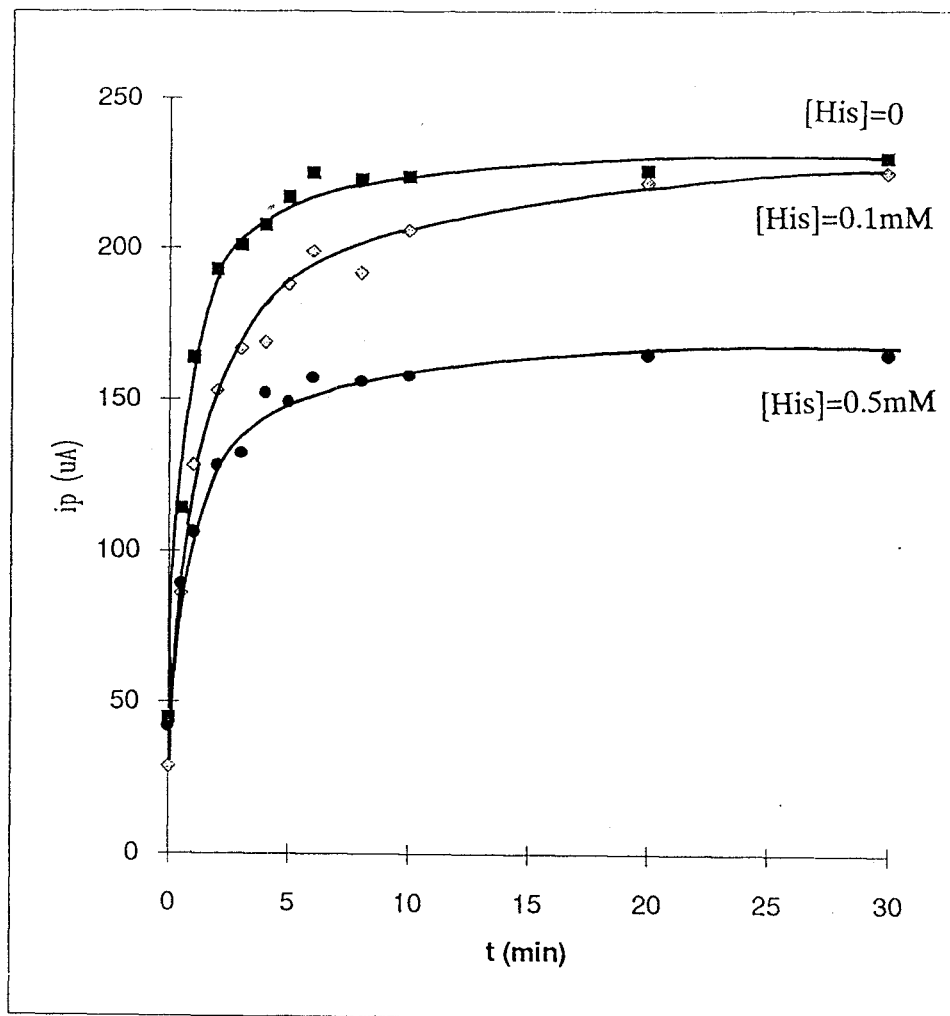


Figura 2.13: Variazione della corrente di picco di riossidazione del Cu(I) su elettrodo modificato con Tosflex in funzione del tempo di elettrogenazione-preconcentrazione a -200 mV vs SCE, per differenti concentrazioni di istidina, in soluzione Cu^{2+} $5 \cdot 10^{-4}$ M, NaCl 0.5 M, tampone acetico 0.1 M (pH 5); velocità di scansione 100 mV/s.

Va notato che l'aggiunta di amminoacido causa un piccolo spostamento del potenziale di picco di riossidazione nella direzione catodica nel caso dell'istidina, e in direzione anodica nel caso della glicina e dell'acido glutammico. Questi dati suggeriscono che l'istidina stabilizza il prodotto della riossidazione, cioè il Cu^{2+} , mentre glicina e acido glutammico possono interagire nella riossidazione del CuCl_2^- tramite meccanismi più complessi, ad esempio, con una reazione precedente al trasferimento di carica. Queste supposizioni, comunque, andrebbero confermate da un'analisi più accurata (esaminando ad esempio l'influenza della velocità di scansione), che va oltre lo scopo di questa tesi.

Le osservazioni sinora fatte sull'influenza degli amminoacidi nella preconcentrazione di CuCl_2^- su elettrodi modificati con Tosflex trovano conferma dall'esame del comportamento delle stesse soluzioni su elettrodi in cui il film policationico di Tosflex era sostituito da un film polianionico di Nafion.

Va notato che nelle misure realizzate su elettrodi modificati con film di Nafion, il picco di riossidazione del CuCl_2^- elettrogenato non fornisce informazioni significative poichè questa specie è respinta dal rivestimento polianionico. In questo caso si è esaminata direttamente la corrente di riduzione della specie ossidata Cu^{2+} presente in soluzione. La comprovata permselectività dei film di Nafion [16,24] permette di correlare la corrente registrata all'elettrodo modificato con Nafion con la frazione di specie cariche positivamente che possono penetrare nel film.

Come mostrato nella Figura 2.14 per l'istidina, anche all'elettrodo modificato con Nafion la presenza dell'amminoacido provoca notevoli cambiamenti nel responso voltammetrico. Il maggiore effetto è nello

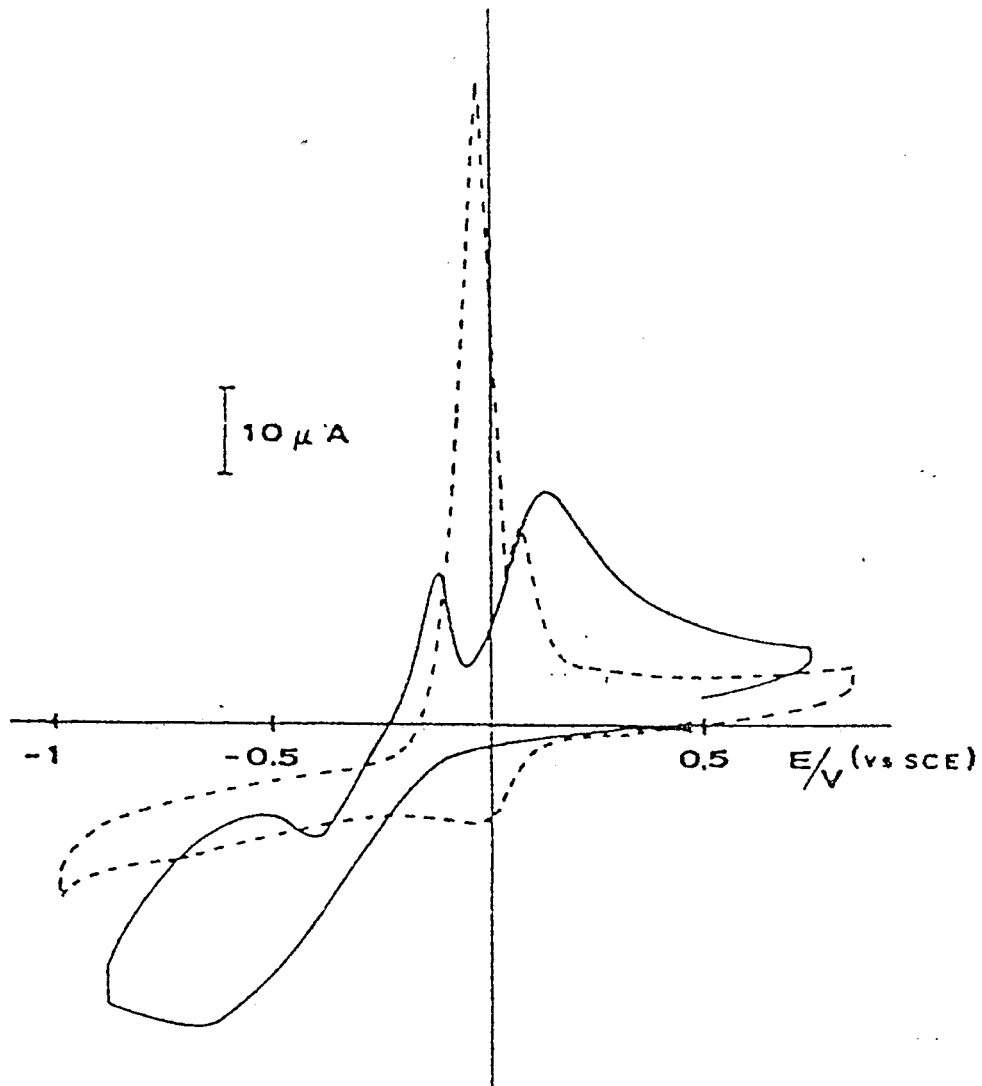


Figura 2.14: Voltammogrammi ciclici registrati sull'elettrodo modificato con Nafion dopo 1 h di equilibratura in soluzione Cu^{2+} $5 \cdot 10^{-4}$ M, NaCl 0.5 M, tampone acetico 0.1 M (---) e dopo l'aggiunta di istinina in eccesso 10:1 (—).

spostamento dei potenziali di picco che dipende dalla natura e dalla capacità legante dell'amminoacido aggiunto. I valori dei potenziali di picco osservati sull'elettrodo modificato con Nafion e riportati nella terza colonna della Tabella IV indicano l'elevata stabilità dei complessi Cu^{2+} -istidina e la bassa stabilità dei complessi Cu^{2+} -glicina, mentre l'invariabilità osservata nel caso dell'acido glutammico suggerisce che la specie che penetra nel rivestimento è il Cu^{2+} non complessato dall'amminoacido.

Tabella IV: Valori delle correnti di picco di riduzione del Cu^{2+} su elettrodo di grafite vetrosa modificato con Nafion nelle stesse soluzioni della Tabella III.

A ^a	i_p (μA)	E_p (mV)
b	9	-30
His	35	-670
Glu	2	-30
Gly	6 (4) ^c	-350 (-30) ^c

^a AA: amminoacido: His= istidina; Glu= acido glutammico; Gly=glicina

^b Senza aggiunta di amminoacidi

^c Nel caso della glicina si osservano due picchi di riduzione; i valori tra parentesi si riferiscono al primo picco.

I valori di corrente di picco riportati in Tabella IV indicano che la presenza di istidina provoca, in questo caso un considerevole aumento della corrente del picco di riduzione del Cu^{2+} . Nel caso della glicina si osservano invece due picchi di riduzione; la somma delle rispettive correnti risulta circa equivalente al valore osservato in assenza dell'amminoacido. L'acido glutammico, infine, provoca una forte diminuzione della corrente del picco di riduzione. Questi andamenti sono in accordo con l'effetto previsto in base alla

carica di questi amminoacidi e dei complessi che essi formano con il Cu^{2+} presente in soluzione. Il complesso Cu^{2+} -istidina, che è carico positivamente, può penetrare ed incorporarsi nel rivestimento, mentre il complesso Cu^{2+} -glutammato, che è carico negativamente, viene respinto dal film. In quest'ultimo caso, solo una piccola frazione del Cu^{2+} non complessato (o labile) riesce ad arrivare alla superficie dell'elettrodo. Sembra che la glicina complessi il Cu^{2+} solo in parte e che la reazione di complessamento sia lenta. In tal caso i due picchi osservati potrebbero corrispondere alla riduzione delle frazioni di Cu^{2+} libero e complessato, rispettivamente. Ciò è in accordo anche con il fatto che la corrente totale di riduzione praticamente non cambia rispetto al caso in cui l'amminoacido è assente.

Infine, è interessante confrontare la capacità di preconcentrazione e di rivelazione di elettrodi modificati con film di Nafion e con film di Tosflex, quando gli ioni rame sono presenti in soluzione in assenza di amminoacidi e incorporati come Cu^{2+} e come CuCl_2^- , rispettivamente. Il confronto tra i dati delle prime righe delle Tabelle III e IV indica che gli elettrodi modificati con Tosflex forniscono migliori prestazioni e permettono la rivelazione di concentrazioni di rame più basse di quanto non succede con elettrodi modificati con Nafion. Questo comportamento meno soddisfacente del Nafion nella preconcentrazione di ioni idratati semplici è già stato osservato da altri autori [25,26] e può essere attribuito alla elevata idrofobicità di questo polimero.

I risultati ottenuti in questo paragrafo indicano la possibilità d'impiego degli elettrodi modificati in studi di speciazione. Tale possibile applicazione appare di grande importanza soprattutto per l'analisi di campioni ambientali e/o di origine biologica.

In particolare, l'uso combinato di elettrodi modificati con diversi film scambiatori di ioni e dotati di diversa carica elettrica, consente di ricavare interessanti informazioni sulla distribuzione di complessi elettroattivi.

2.4 Conclusioni

Gli elettrodi modificati con film sottile di Tosflex si sono dimostrati atti a preconcentrare e rivelare lo ione rame(II) da soluzioni contenenti cloruro. I limiti di rivelabilità raggiunti applicando una tecnica elettroanalitica estremamente semplice come la voltammetria a scansione lineare del potenziale, sono molto più bassi di quelli ottenuti con elettrodi modificati con Nafion, anche se risultano leggermente più alti di quelli ottenibili con la classica voltammetria di stripping anodico.

Il metodo sviluppato sembra particolarmente adatto alla determinazione del rame(I) presente in ambienti riducenti, come acque naturali anossiche.

Inoltre, le peculiarità degli elettrodi modificati con Tosflex risultano particolarmente utili per lo sviluppo di metodi analitici adatti a studi di speciazione. In particolare, l'uso combinato di elettrodi modificati con Tosflex e di elettrodi modificati con Nafion apre nuove prospettive sulla possibilità di ottenere importanti informazioni sulla carica elettrostatica dei complessi al fine di determinare la concentrazione delle diverse specie presenti all'equilibrio anche in matrici naturali complesse.

Bibliografia

- (1) T.M.Florence and G.E.Batley, *J. Electroanal. Chem.*, 75 (1987) 791.
- (2) G.E.Batley, *Anal.Chim.Acta*, 189 (1986) 371.
- (3) P.Valenta in G.G.Leppard (Ed.) *Transition Element Speciation in Surface Waters*, Plenum, New York, (1981).
- (4) A.Nelson and R.F.C.Mantoura, *J.Electroanal.Chem.*, 169 (1984) 233; 184 (1984) 253.
- (5) W. Stumm and P. A. Brauner, in *Chemical Oceanography*, J. P. Riley and G. Skirrow (Eds), Vol. 1, Academic, London (1975) Chap.3.
- (6) D.R.Turner, M.Whitfield and A.G.Dickson, *Geochim.Cosmochim.Acta*, 45 (1981) 855.
- (7) G.Gunawardena, G.Hills and I.Montenegro; *J.Electroanal.Chem.*, 184 (1985) 357.
- (8) J.Crousier and I.Bimaghra, *Electrochim.Acta*, 34 (1989) 1205.
- (9) J.F.Cassidy and K.Tokuda, *J.Electroanal.Chem.*, 285 (1990) 287.
- (10) L.Dunsch, L.Kavan and J.Weber, *J.Electroanal.Chem.*, 280 (1990) 313.
- (11) T.Ohsaka, N.Oyama, Y.Takahira and S.Nakamura, *J.Electroanal.Chem.*, 247 (1988) 339.
- (12) K.A.Striebel, G.G.Scherer and O.Hass, *J.Electroanal.Chem.*, 304 (1991) 297.
- (13) N.Oyama, T.Oshaka and T.Okajima, *Anal.Chem.*, 58 (1986) 979.

- (14) F.A.Cotton and G.Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Ed, Wiley, New York (1988).
- (15) R.M.Smith and A.E.Martell, *Critical Stability Constants*, Vol. 6, Plenum, New York, (1989).
- (16) R.Naegeli, J.Redepenning and F.C.Anson, *J.Phys.Chem.*, 90 (1986) 6227.
- (17) P.Ugo, B.Ballarin, G.A.Mazzocchin, *J.Electroanal.Chem.*, 291 (1990) 187.
- (18) P.Ugo, B.Ballarin, G.A.Mazzocchin, *Anal.Chim.Acta*, 244 (1991) 29.
- (19) N.Oyama, S.Yamaguchi, Y.Nishiki, K.Tokuda, H.Matsuda and F.C.Anson, *J.Electroanal.Chem.*, 139 (1982) 371
- (20) R.Lange, K.Doblhofer and W.Stork, *Electrochim.Acta*, 33 (1988) 385.
- (21) J.D.Winerfordner and G.L.Long, *Anal.Chem.*, 55 (1983) 712A.
- (22) A.L.Lehninger, *Biochemistry Worth*, New York, 2nd Ed, (1978).
- (23) T.P.A.Kruck and B.Sarkar, *Can.J.Chem.*, 51 (1973) 3563.
- (24) C.F.Shu and F.C.Anson, *J.Am.Chem.Soc.*, 112 (1990) 9227.
- (25) M.N.Szentirmay and C.R.Martin, *Anal.Chem.*, 56 (1984) 1898.
- (26) A.Steck and H.L.Yeager, *Anal.Chem.*, 52 (1980) 1215.

Capitolo 3

VOLTAMMETRIA DI SCAMBIO IONICO: DETERMINAZIONE DEL MERCURIO IN SOLUZIONI CONTENENTI CLORURO

3.1 Introduzione

I metodi elettroanalitici sono stati applicati da tempo alla determinazione di Hg(II) in acque marine [1-5]. A causa dei livelli di concentrazione molto bassi a cui questo catione è presente in tale matrice (da $2 \cdot 10^{-12}$ M a $1.5 \cdot 10^{-9}$ M [6]) i metodi proposti prevedono una fase di preconcentrazione per riduzione di Hg(II) a Hg⁰ su un'elettrodo solido seguita da una fase di rivelazione mediante ridissoluzione anodica. Alcuni autori hanno impiegato per tale analisi elettrodi di grafite [3] che richiedono però una durata della fase di preconcentrazione faradica di almeno un'ora. Risultati più interessanti, sia per quanto riguarda il raggiungimento di bassi limiti di rivelabilità che l'accorciamento del tempo di analisi, sono possibili utilizzando l'oro come materiale elettrodico [4,5,7]. Infatti su tale materiale la formazione dell'amalgama oro-mercurio consente di migliorare la preconcentrazione faradica dell'analita; però, l'impiego di elettrodi di oro presenta notevoli svantaggi relativamente all'ottimizzazione della fase di rivelazione in quanto quest'ultima non può essere condotta in presenza di cloruro a causa della corrosione dell'elettrodo d'oro durante lo stripping provocata dalla formazione di cloro complessi di Au(III). Per ovviare a tale inconveniente è stato proposto di attuare la fase di rivelazione in una soluzione non contenente cloruro e

diversa, quindi, dalla soluzione salina dove viene invece condotta la fase di preconcentrazione. Tale cambiamento di mezzo complica però l'analisi e costituisce sicuramente una potenziale causa di errore.

Oltre alla difficoltà di raggiungere bassi limiti di rivelabilità, altri problemi per l'analisi di tracce di mercurio su elettrodi solidi provengono dall'interferenza di cationi di metalli di transizione presenti nel campione [8]. Tali cationi possono essere ridotti e quindi co-depositati assieme al mercurio durante il processo di preconcentrazione faradica. A causa della piccola quantità di mercurio elettrodepositato, solo una piccola parte di questi metalli forma amalgama con il mercurio, mentre risulterà favorita la formazione di composti intermetallici e/o la precipitazione di fasi insolubili nel mercurio. Tali problemi risultano particolarmente gravi nel caso del rame dato che questo metallo:

- (1) si deposita a potenziali prossimi a quelli di riduzione del mercurio;
- (2) è presente in acque marine a concentrazioni da $5 \cdot 10^{-10}$ M a $6 \cdot 10^{-9}$ M [9], quindi in eccesso rispetto al mercurio;
- (3) è caratterizzato da bassa solubilità nel mercurio (a 20°C la solubilità è di 0.006 atomi% [10]);
- (4) forma numerosi composti intermetallici ad es. con il Cd e lo Zn.

Tutto ciò si riflette nella presenza nel voltammogramma di stripping di numerosi picchi che si sovrappongono a quello di riossidazione del mercurio e che corrispondono allo stripping delle diverse fasi depositate sull'elettrodo.

Un approccio alternativo capace di migliorare l'applicabilità dei metodi elettroanalitici alla determinazione di mercurio è offerto dall'uso di elettrodi modificati nei quali l'analita è preconcentrato per interazione con un opportuno modificatore immobilizzato sulla superficie dell'elettrodo [11, 12]. In base a

questo approccio, recentemente sono state proposte nuove procedure per determinare lo ione mercurico in soluzioni contenenti cloruro e in acqua di mare utilizzando elettrodi modificati, rispettivamente, con Amberlite® [13] e con Kriptofix® 222 [14]. Nel caso di elettrodi di pasta di grafite modificati con lo scambiatore di anioni Amberlite, si deve notare che il metodo proposto richiede il cambiamento di mezzo tra la fase di preconcentrazione e quella di rivelazione; inoltre, la sua sensibilità, seppur molto interessante, non è sufficientemente bassa per l'applicazione in acqua di mare.

Alla luce dei buoni risultati descritti nel precedente capitolo relativamente all'applicazione della voltammetria di scambio ionico su elettrodi modificati con Tosflex® nella preconcentrazione e rivelazione dell'anione CuCl_2^- , abbiamo esaminato la possibilità di utilizzare questa tecnica anche nell'analisi del mercurio. Va notato che, come illustrato in Figura 3.1, nelle condizioni tipiche dell'acqua di mare ($\text{NaCl} \sim 0.55 \text{ M}$, $\text{pH} \sim 8$ [15]) la specie prevalente del mercurio inorganico è il complesso anionico HgCl_4^{2-} ; è quindi plausibile che un'elettrodo modificato con Tosflex sia in grado di preconcentrare efficacemente tale specie da soluzioni contenenti questo analita a livello di tracce o ultratracce.

Nei seguenti paragrafi verranno presentati i risultati ottenuti nello studio del comportamento voltammetrico del mercurio in soluzioni contenenti cloruro su elettrodi modificati con tale polimero. Inoltre, si esaminerà la possibilità di utilizzare gli elettrodi modificati con Tosflex® per sviluppare un nuovo metodo elettrochimico per l'analisi di mercurio a livello di ultratracce.

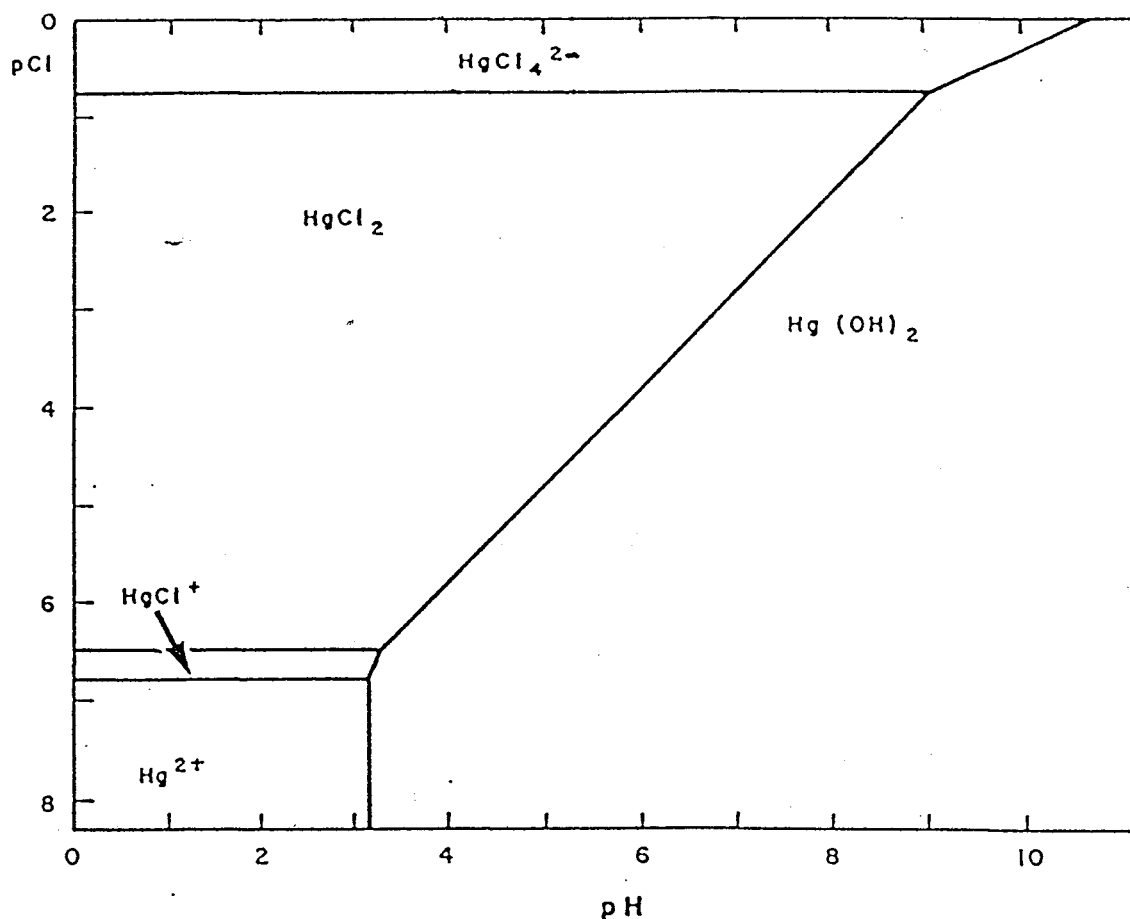


Figura 3.1: Diagramma di distribuzione delle specie del mercurio in funzione della concentrazione di cloruro e del pH.

3.2 Parte sperimentale

Le procedure e i metodi sperimentali impiegati sono sostanzialmente analoghi a quelli riportati nel Capitolo 2, a parte l'impiego di un'elettrodo di riferimento Ag/AgCl in KCl saturo anzichè un'elettrodo di calomelano saturo. Questo al fine di evitare l'eventuale contaminazione delle soluzioni in esame con tracce di mercurio provenienti dall'elettrodo di riferimento. Inoltre in questo

capitolo si è utilizzato un'elettrodo lavorante a disco rotante EG&G PAR Modello 636.

I diffrattogrammi a raggi X sono stati ottenuti impiegando un diffrattometro per polveri con la geometria di Bragg-Brentano utilizzando la radiazione $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) e un monocromatore di grafite sul percorso del raggio diffratto. Le fenditure frontali di $1/4^\circ$ sono state ridotte lateralmente per far sì che il raggio colpisca solo la superficie dell'elettrodo. Il campo di valori angolari, 2θ , esplorato variava da 20° a 50° .

3.3 Risultati e discussione

3.3.a) Studio del comportamento elettrochimico del mercurio su elettrodi modificati con Tosflex mediante voltammetria ciclica

Le Figure 3.2 a e b illustrano, rispettivamente, i voltammogrammi ciclici registrati ad un'elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex e ad un'elettrodo di grafite vetrosa non modificato immersi in una soluzione contenente Hg^{2+} 0.5 mM e NaCl 0.5 M. Nei due voltammogrammi si osserva un picco di riduzione A localizzato a -430 mV per l'elettrodo modificato e -650 mV per l'elettrodo non modificato, cui è associato un picco di riossidazione B a $+80 \text{ mV}$ e $+110 \text{ mV}$, rispettivamente. Entrambe le correnti dei picchi A e B, registrate all'elettrodo modificato, risultano significativamente più alte di quelle ottenute sull'elettrodo di grafite vetrosa non modificato.

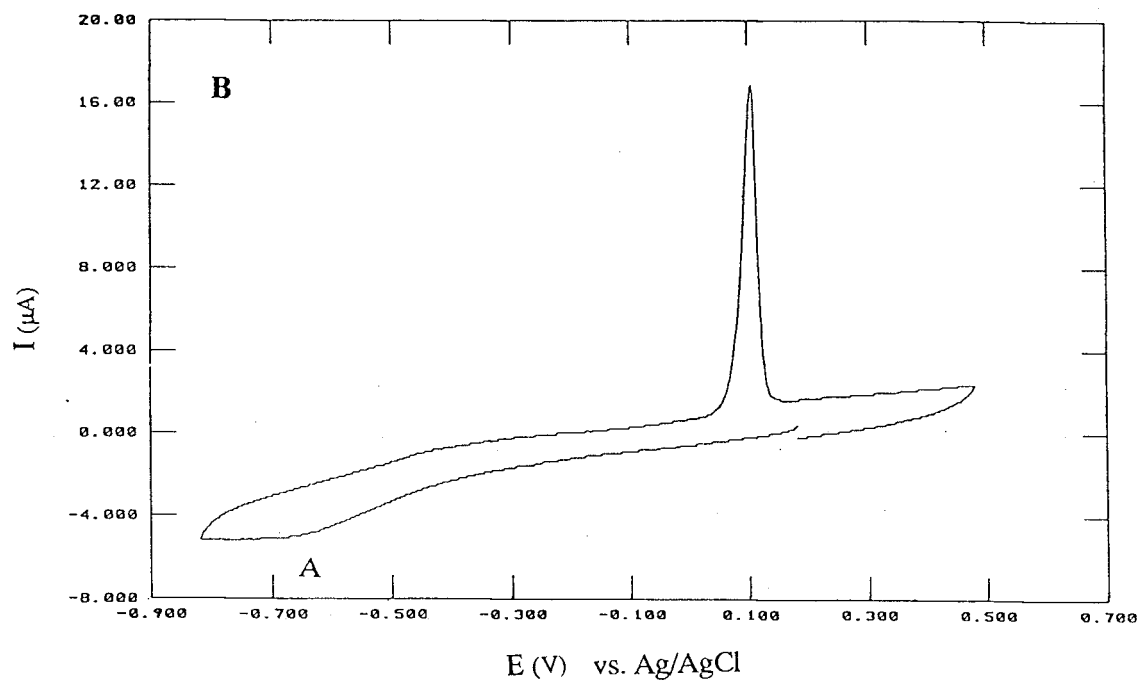
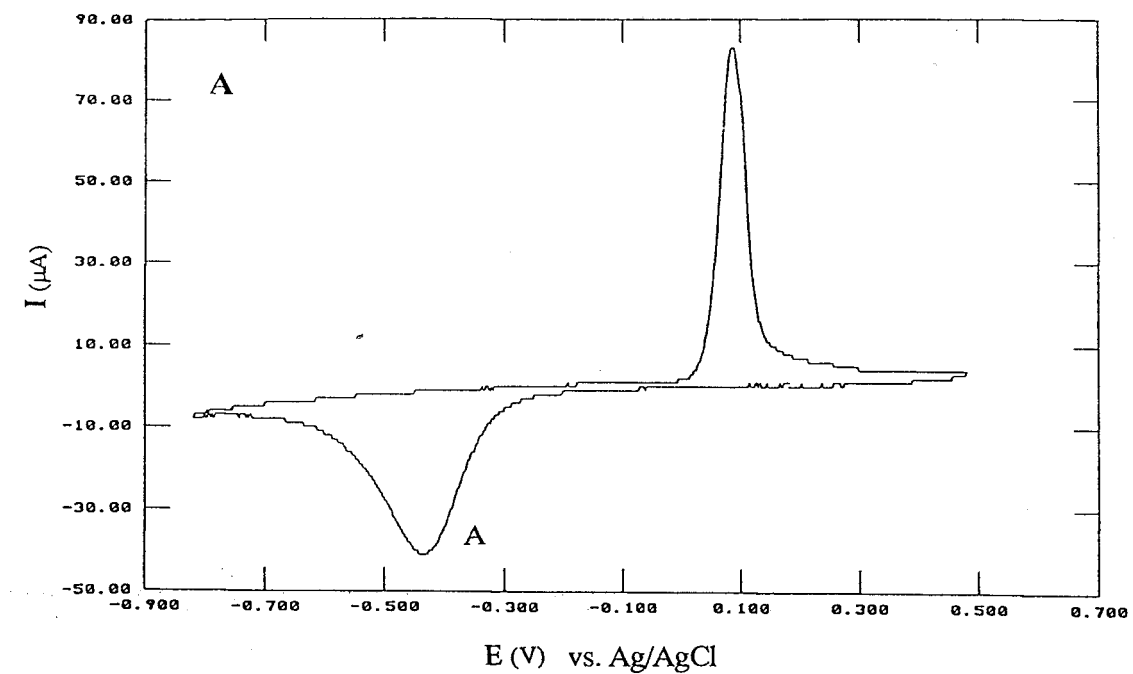
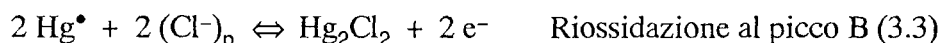
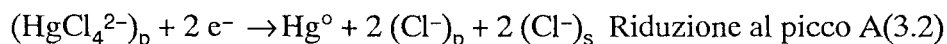


Figura 3.2: Voltammogrammi ciclici registrati in una soluzione di HgCl_4^{2-} 0.5 mM in NaCl 0.5 M, tampone acetico 0.1 M (pH 4.5): sull'elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex; (b) sull'elettrodo di grafite vetrosa non modificato. Velocità di scansione 20 mV/s.

L'osservazione al microscopio dell'elettrodo polarizzato a -800 mV ed emerso dalla soluzione ha rivelato in entrambi gli elettrodi la formazione di un deposito di goccioline di mercurio metallico. Inoltre il diffrattogramma a raggi X, illustrato in Figura 3.3a ed ottenuto sull'elettrodo polarizzato a -800 mV ed emerso dalla soluzione, è analogo a quello registrato sull'elettrodo modificato (grafite vetrosa + Teflon + Tosflex) prima del suo impiego; ciò indica che nessun prodotto cristallino si è formato a seguito della riduzione suggerendo che il prodotto principale della riduzione sia mercurio metallico amorfo.

Il diffrattogramma ottenuto invece sull'elettrodo modificato in cui questo deposito metallico era stato riossidato a $+300$ mV in un esperimento potenziostatico "double step" (cfr. Figura 3.3b), rivela la comparsa di un picco ad un angolo $2\theta = 28.3$ che corrisponde alla struttura cristallina del calomelano, Hg_2Cl_2 .

Queste evidenze indicano che il mercurio (presente sotto forma di HgCl_4^{2-}), viene efficacemente incorporato nell'elettrodo modificato, quindi ridotto nella scansione catodica e riossidato nella scansione anodica secondo lo schema:



dove i pedici s e p indicano, rispettivamente, le specie in soluzione e quelle incorporate nel polimero.

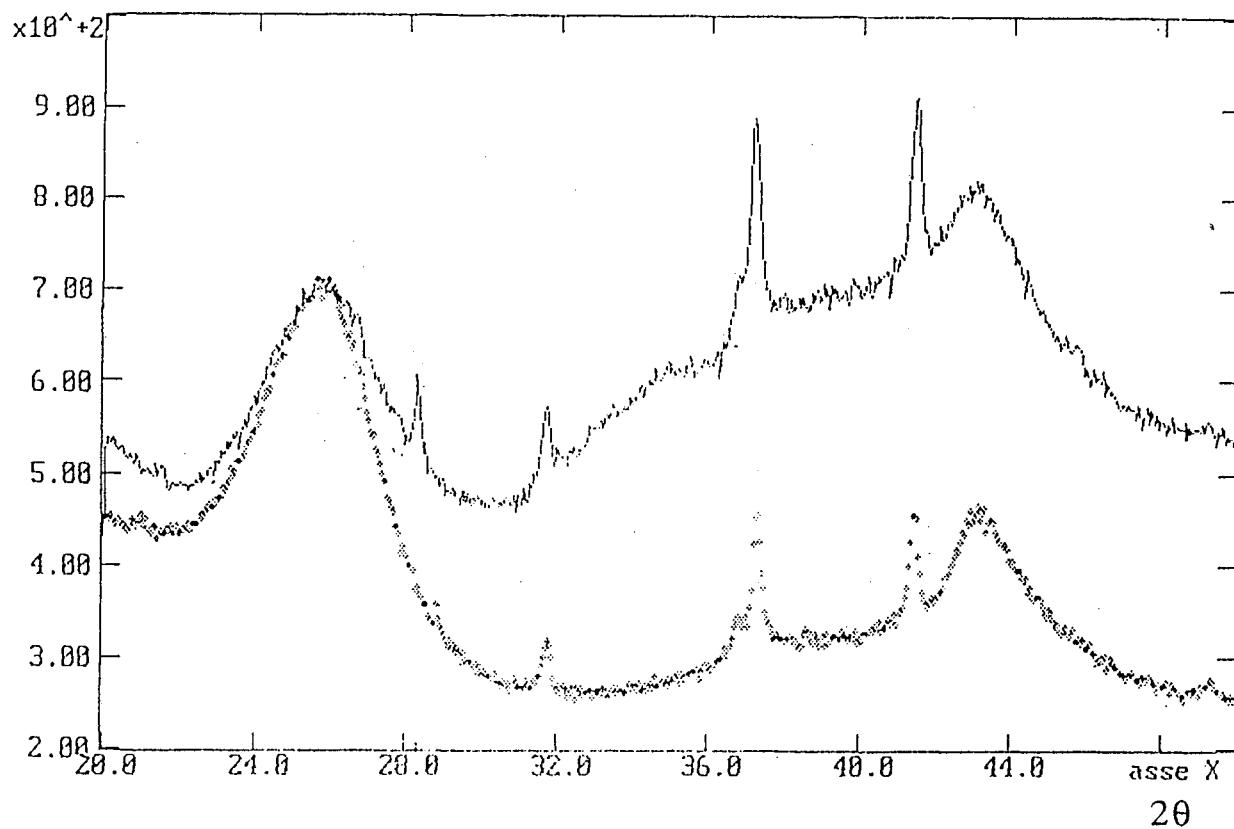


Figura 3.3: Diffrazione RX sulla superficie di un'elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex; (a) dopo uno step di 10 min a -800 mV in soluzione contenente Hg^{2+} 10^{-4} M e NaCl 0.5 M; (b) dopo riossidazione a 300 mV per ulteriori 10 min nella stessa soluzione.

Per quanto riguarda i processi redox 3.2 e 3.3, va notato che essi corrispondono ai processi di riduzione di Hg(II) ad Hg⁰ e ossidazione del mercurio metallico a Hg₂Cl₂ già studiati su elettrodi non modificati [16, 17].

Un esame approfondito del comportamento voltammetrico osservato all'elettrodo modificato al variare della velocità di scansione rivela, però, alcune caratteristiche che non sono in accordo con il semplice schema proposto nella sequenza 3.1–3.3.

Nelle Figure 3.4 e 3.5 sono riportati, rispettivamente, i voltammogrammi e i diagrammi che rappresentano la variazione dei potenziali dei picchi A e B al variare della velocità di scansione. Come illustrato da queste figure, una diminuzione della velocità di scansione provoca un progressivo spostamento anodico del picco di riduzione A ed uno spostamento catodico del picco di ossidazione B. Viceversa, un'aumento della velocità di scansione si riflette in un progressivo spostamento catodico del picco A e anodico del picco B. Inoltre, eseguendo voltammogrammi ciclici utilizzando una forma d'onda a tre segmenti, si osserva che nella seconda scansione catodica il picco A scompare e viene sostituito da un nuovo picco B' localizzato a valori di potenziali meno negativi. Il sistema cato-anodico B–B' (corrispondente alla reazione reversibile 3.3) diventa progressivamente più reversibile al diminuire della velocità di scansione. Va fatto notare che l'effetto della velocità di scansione sulle correnti di picco agli elettrodi modificati non fornisce informazioni significative sui processi redox all'interno del film, dato che variando la velocità di scansione varia il regime di trasporto diffusivo e, come descritto nell'introduzione, si può avere una transizione da una situazione del tipo osservato in una cella a strato sottile ($i = f(v)$), ad una situazione

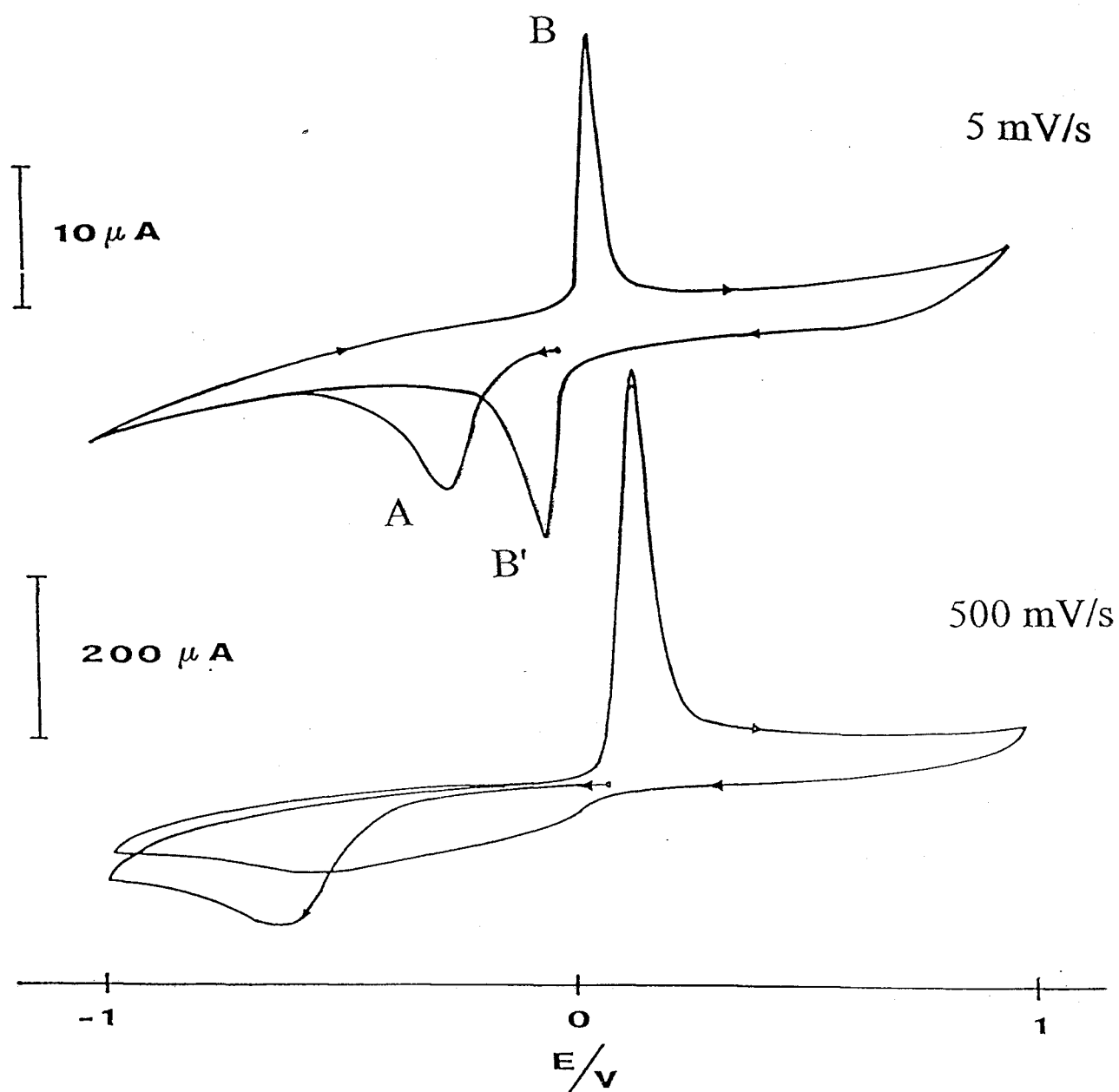


Figura 3.4: Voltammogrammi ciclici registrati su elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex, in soluzione Hg^{2+} $5 \cdot 10^{-5}$ M, NaCl 0.5 M, tampone acetico 0.1 M; velocità di scansione 5mV/s e 500 mV/s.

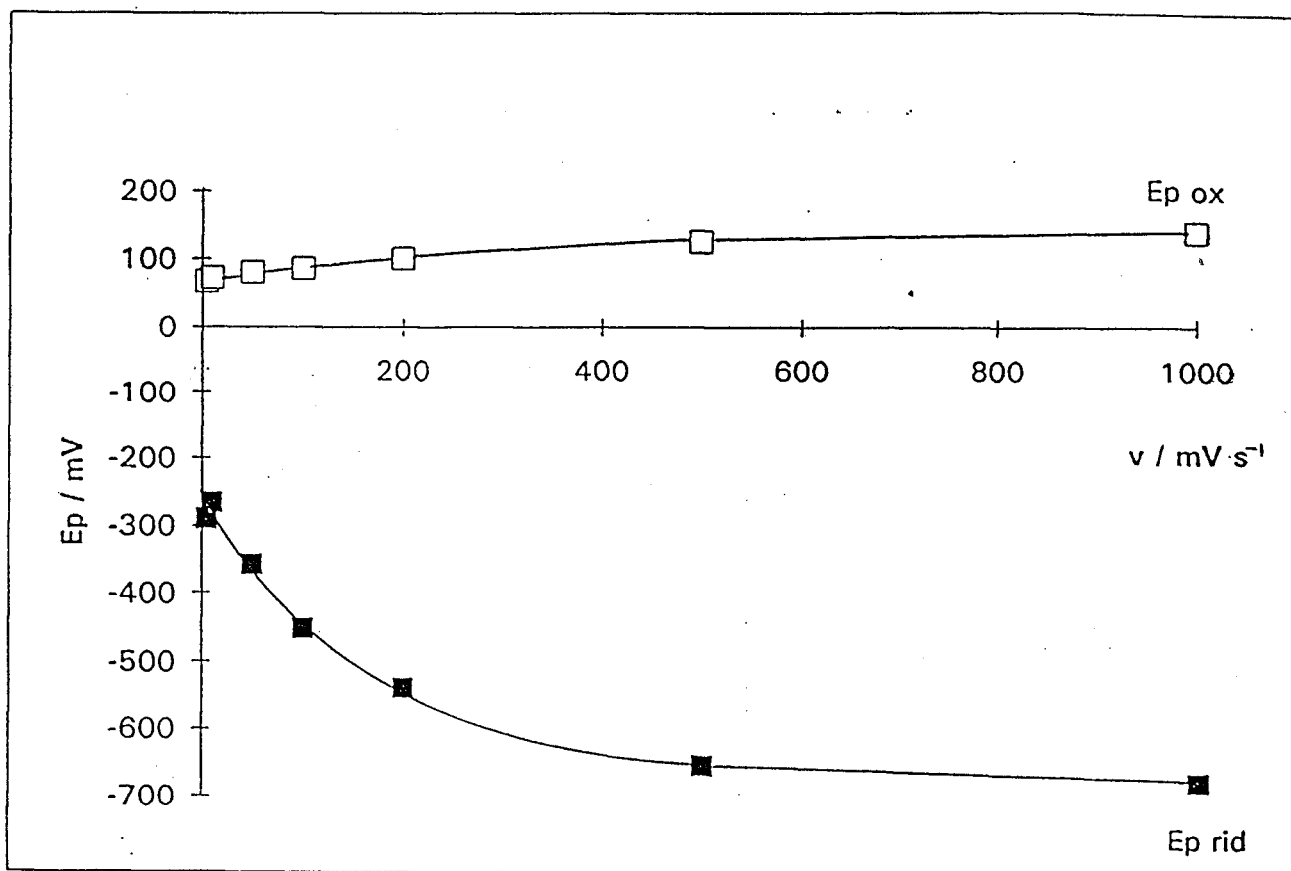


Figura 3.5: Variazione dei potenziali di picco di riduzione e di ossidazione del HgCl_4^{2-} in funzione della velocità di scansione su elettrodo modificato con Tosflex. Altre condizioni come in Figura 3.4.

corrispondente ad un processo controllato dalla diffusione lineare semiinfinita ($i = f(v^{1/2})$). Questo non consente di utilizzare i dati di corrente in maniera quantitativa per studi meccanicistici, nè di impiegare i modelli sviluppati per studi in soluzioni omogenee.

L'esame dell'effetto della variazione della concentrazione dell'analita in soluzione sui voltammogrammi registrati con l'elettrodo modificato ha rivelato invece altre caratteristiche utili alla definizione di un possibile meccanismo. Come illustrato nelle Figure 3.6 e 3.7, l'aumento della concentrazione di mercurio in soluzione provoca un progressivo spostamento anodico sia del picco di riduzione A che del picco di riossidazione B. Ciò indica che all'aumentare della concentrazione la riduzione del mercurio incorporato risulta via via facilitata, mentre la riossidazione dei prodotti diventa progressivamente più difficile.

La dipendenza del potenziale del picco A dalla concentrazione potrebbe essere spiegata tenendo conto del fatto che il processo catodico considerato corrisponde alla riduzione a mercurio metallico del tetracloromercurato incorporato nel Tosflex (cfr. eq. 3.2). Il potenziale formale apparente relativo a questa riduzione è dato dall'equazione:

$$(E_p^f)_{app} = E^o + RT/2F \ln [HgCl_4^{2-}]_p / [Cl^-]_p^2 [Cl^-]_s^2 \quad (3.4)$$

dove E^o è il potenziale formale e le attività ioniche sono state sostituite dalle rispettive concentrazioni.

L'equilibrio di scambio ionico:

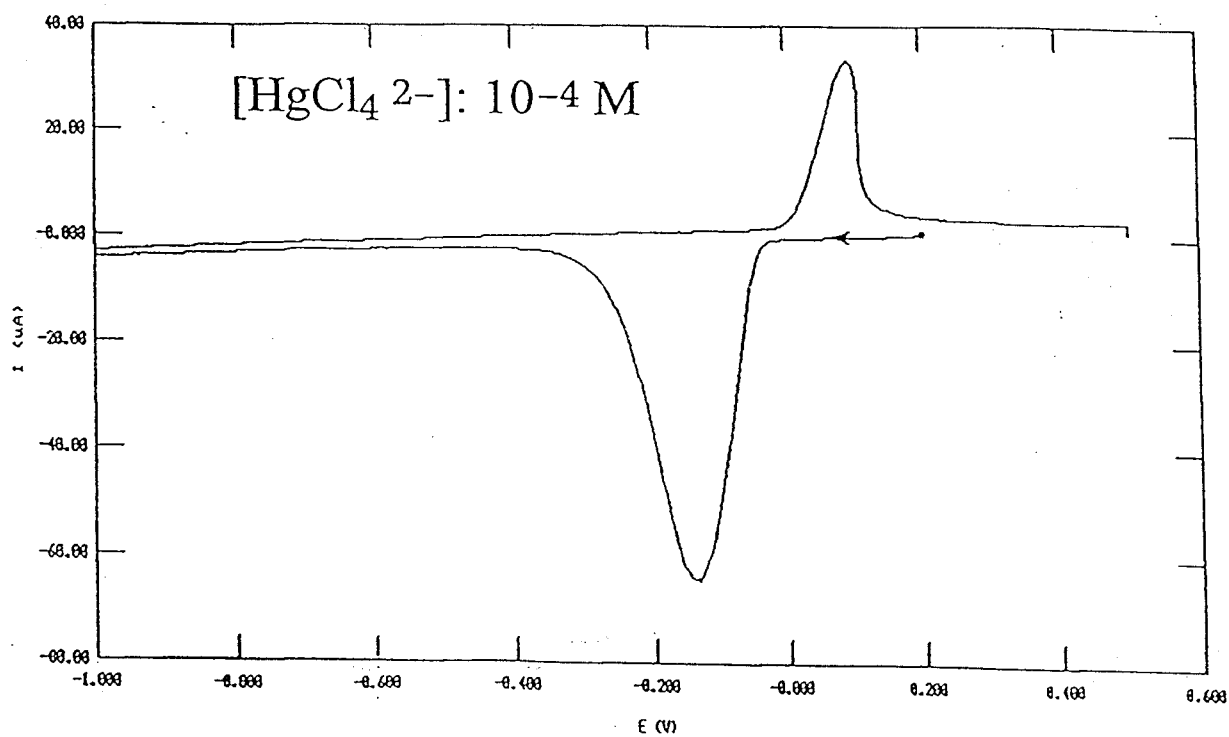
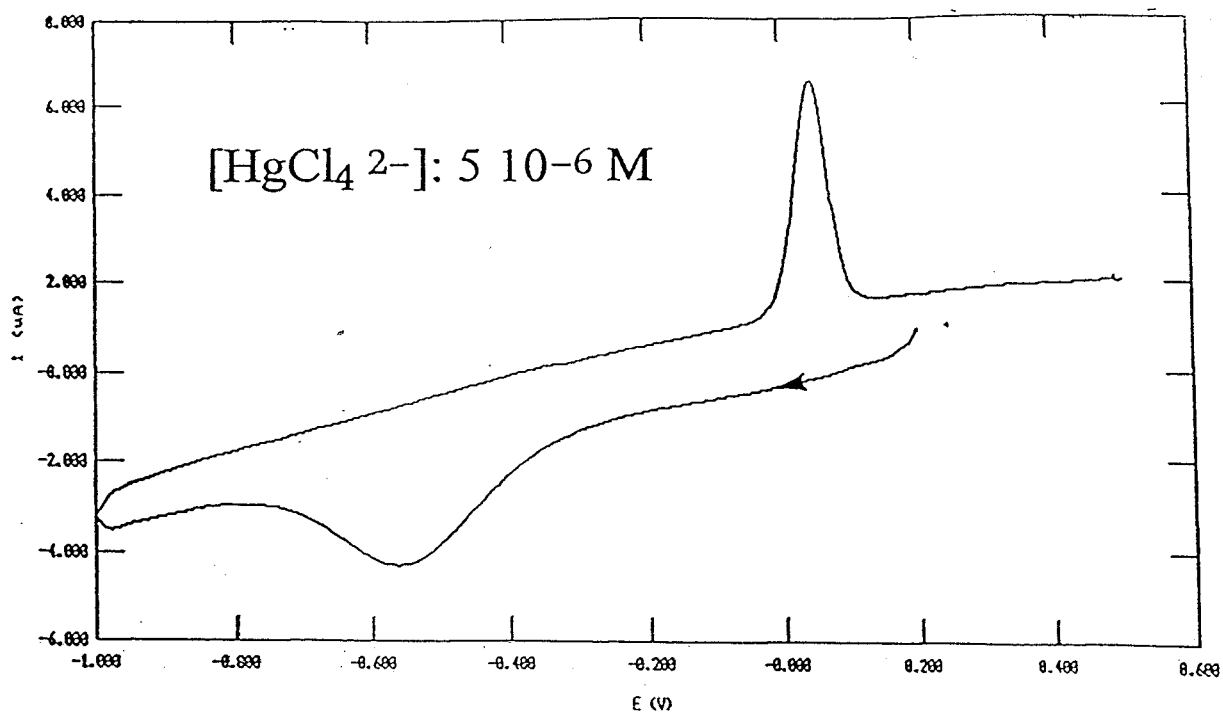


Figura 3.6: Voltammogrammi ciclici registrati con elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex, in soluzioni contenenti varie concentrazioni di Hg^{2+} , in NaCl 0.5 , tampone acetico 0.1 M (pH 4.5); velocità di scansione 5 mV/s.

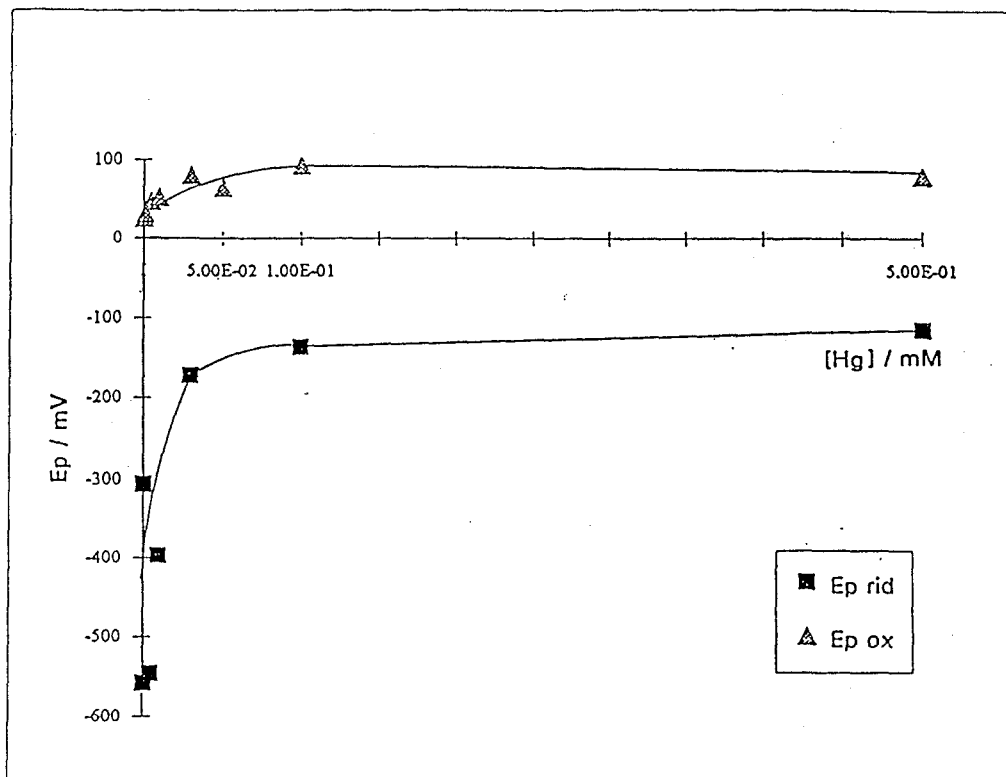
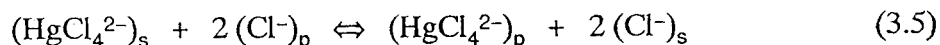


Figura 3.7: Variazione dei potenziali di picchi di riduzione e di ossidazione in funzione della concentrazione di Hg^{2+} su elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex. Altri condizioni come in Figura 3.6.



è regolato dal coefficiente di selettività:

$$K_c^{\text{HgCl}_4^{2-}/\text{Cl}^-} = \frac{[\text{HgCl}_4^{2-}]_p [\text{Cl}^-]_s^2}{[\text{HgCl}_4^{2-}]_s [\text{Cl}^-]_p^2} \quad (3.6)$$

Se C è la concentrazione dei siti di scambio ionico all'interno del film polimerico, l'equazione 3.6 può essere scritta come:

$$K_c^{\text{HgCl}_4^{2-}/\text{Cl}^-} = \frac{[\text{HgCl}_4^{2-}]_p [\text{Cl}^-]_s^2}{[\text{HgCl}_4^{2-}]_s (C - [\text{HgCl}_4^{2-}]_p)^2} \quad (3.7)$$

Per misure eseguite a concentrazioni molto basse di mercurio, ovvero nel caso in cui la frazione dei siti di scambio ionico interagenti con HgCl_4^{2-} sia trascurabile rispetto al totale, l'equazione 3.7 può essere semplificata:

$$K_c^{\text{HgCl}_4^{2-}/\text{Cl}^-} = \left(\frac{[\text{HgCl}_4^{2-}]_p}{[\text{HgCl}_4^{2-}]_s} \right) \left(\frac{[\text{Cl}^-]_s^2}{C^2} \right) \quad (3.8)$$

Sostituendo 3.8 nell'equazione 3.4 si ottiene l'equazione 3.9:

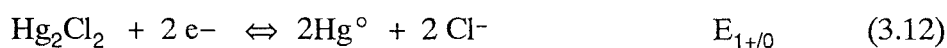
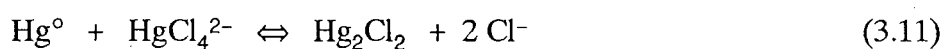
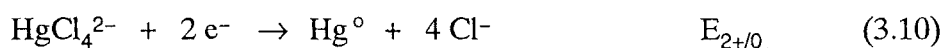
$$(E_p^f)_{\text{app}} = E^0 + 0.059/2 \log K + 0.059/2 \log [\text{HgCl}_4^{2-}]_s - 0.059 \cdot 2 \log [\text{Cl}^-]_s \quad (3.9)$$

Tale equazione permette di prevedere che, operando a concentrazioni costanti di cloruro in soluzione, ad una variazione di concentrazione di HgCl_4^{2-} in soluzione di un'ordine di grandezza (all'interno dell'intervallo di

concentrazione dove valgono le approssimazioni utilizzate) dovrebbe essere associato un anticipo anodico del potenziale di circa 30 mV.

Come illustrato in Figura 3.7, variando la concentrazione di mercurio in soluzione da $5 \cdot 10^{-6}$ M a $5 \cdot 10^{-5}$ M si osserva in realtà un anticipo del picco ben più consistente e pari a 270 mV. È evidente quindi che la sola formazione di Hg metallico non è sufficiente a spiegare un effetto così vistoso.

Tale notevole effetto potrebbe trovare invece spiegazione nel fatto che la reazione non proceda solo attraverso un semplice trasferimento di carica, ma che a tale trasferimento siano associate una o più reazioni chimiche, successive al trasferimento di carica stesso e coinvolgenti il prodotto della riduzione stessa e l'analita di partenza. Una reazione simile potrebbe essere la reazione di comproporzione di Hg^{2+} e Hg° per dare Hg_2Cl_2 [18] il cui coinvolgimento porterebbe a modificare il processo di riduzione secondo lo schema:



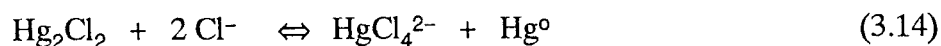
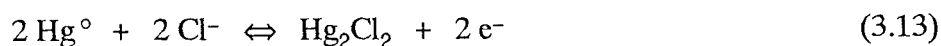
dove $E_{1+/0} > E_{2+/0}$.

Meccanismi di questo tipo, in cui una reazione chimica omogenea è interposta a due trasferimenti di carica vengono chiamati meccanismi ECE. Nel nostro caso, il coinvolgimento di un meccanismo di questo tipo è in accordo con le seguenti evidenze sperimentali:

- (1) il prodotto finale della riduzione è in ogni caso mercurio metallico;
- (2) E_p di riduzione diventa progressivamente meno catodico all'aumentare della concentrazione di tetracloromercurato in soluzione; questo perchè lo svolgimento della reazione 3.11, sottraendo il prodotto della riduzione stessa rende il processo energeticamente più facile [19];
- (3) l'elettronicità globale del processo è in ogni caso 2;
- (4) il potenziale del picco B' (riduzione 3.12) è meno negativo del potenziale del picco A (riduzione 3.10) e quindi al potenziale del picco A l'eventuale Hg_2Cl_2 formato nella reazione 3.11 viene effettivamente ed istantaneamente ridotto.

Per quanto riguarda il picco di riossidazione B, al fine di chiarire la natura delle reazioni coinvolte è stato utile esaminare la variazione delle aree dei picchi A e B al variare della concentrazione di mercurio. Da misure sperimentali si è verificato che quando la concentrazione di $HgCl_4^{2-}$ in soluzione è di $1 \cdot 10^{-5}$ M il rapporto tra le aree dei picchi A e B è di 1.96, mentre tale rapporto scende ad 1.1 quando la concentrazione di tetracloromercurato in soluzione viene abbassata a $5 \cdot 10^{-7}$ M. Questo suggerisce che l'elettronicità del processo di riossidazione diminuisce al diminuire della concentrazione di tetracloromercurato.

Questo dato, unito alle evidenze sperimentali circa la formazione di calomelano e dello spostamento anodico del picco di ossidazione al crescere della velocità di scansione, suggerisce che il processo di ossidazione relativo al picco B avvenga secondo lo schema:



Un meccanismo di questo tipo (reazione chimica, C, successiva al trasferimento di carica, E), viene definito come meccanismo EC. La reazione 3.14, il cui coinvolgimento porta ad una ossidazione bieletttronica, avviene quando il rapporto tra le concentrazioni di Cl^{-} e Hg(II) all'interno del film è molto alto, ovvero, al diminuire la concentrazione di mercurio mantenendo costante $[\text{Cl}^{-}]$. Si deve notare che il Tosflex incorpora molto efficacemente lo ione Cl^{-} , il che genera una sua elevata concentrazione locale all'interno del film.

Viceversa, quando il rapporto tra le concentrazioni di cloruro e di mercurio è basso, la reazione 3.14 non avviene e la riossidazione risulta essere monoletttronica.

Ugualmente, un'elevata velocità di scansione impedisce lo svolgimento della reazione 3.14, provocando uno spostamento del potenziale di ossidazione a valori più positivi.

Questi dati coincidono con le osservazioni sperimentali sopra descritte e riguardanti la dipendenza del potenziale del picco B dalla concentrazione di HgCl_4^{2-} e dalla velocità di scansione oltre che con la sopra citata dipendenza dell'eletronicità del processo dal rapporto di concentrazioni Hg/Cl .

Infine, va notato che l'operatività di questo schema di riossidazione è avvalorata anche da osservazioni sperimentali sulla rigenerazione degli elettrodi. Infatti, quando l'elettrodo modificato con Tosflex viene impiegato per preconcentrare e rivelare concentrazioni molto basse di mercurio, la semplice

scansione di riossidazione anodica consente la completa rigenerazione dell'elettrodo modificato che può essere utilizzato in maniera riproducibile per più misure consecutive. Quando invece la concentrazione di mercurio sale a valori $\geq 10^{-5}$ M, lo stesso elettrodo modificato può essere utilizzato per una sola analisi a causa di una sua evidente passivazione. Secondo lo schema proposto (cfr. reazioni 3.13–3.14) tale passivazione è da imputare alla formazione di un deposito insolubile di calomelano la cui ridissoluzione secondo la reazione 3.14 è impedita in questo caso dallo sfavorevole rapporto $[\text{Cl}^-]/[\text{HgCl}_4^{2-}]$.

3.3.b) Caratteristiche di scambio ionico. Determinazione dei coefficienti di distribuzione e di selettività.

Per la valutazione quantitativa dei coefficienti di distribuzione (k_D) e di selettività ($K_{\text{Cl}^-}^{\text{HgCl}_4^{2-}}$) relativi all'equilibrio 3.5, analogamente a quanto già descritto nel Capitolo 2, da misure sperimentali si è ricavata l'isoterma di ripartizione riportata nella Figura 3.8. Tale grafico è stato ottenuto misurando la concentrazione degli ioni HgCl_4^{2-} incorporati nel film polimerico mediante integrazione coulometrica del picco A registrato a bassa velocità di scansione (5 mV/s) al variare della concentrazione di HgCl_4^{2-} presente in soluzione. Dalla pendenza iniziale dell'isoterma di ripartizione, nota la concentrazione totale di siti ionici nel film (cfr. Capitolo 2) è stato ottenuto un coefficiente di ripartizione

$$k_D = [\text{HgCl}_4^{2-}]_p / [\text{HgCl}_4^{2-}]_s = 3000$$

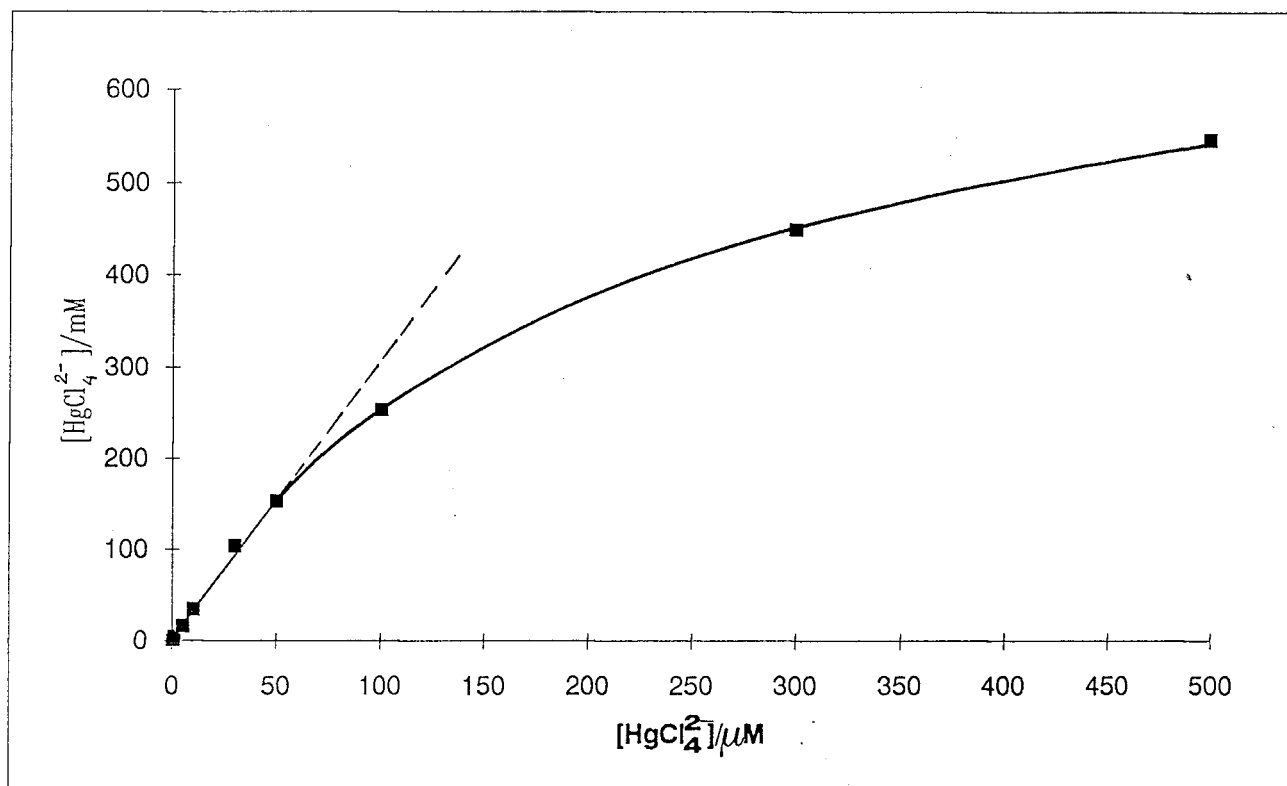


Figura 3.8: Isoterma di ripartizione dell'equilibrio di scambio ionico del HgCl_4^{2-} con elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex, ottenute mediante voltammetria ciclica nelle condizioni sperimentali della Figura 3.2 a), ma ad una velocità di scansione di 5 mV/s.

ed un coefficiente di selettività

$$K_{\text{Cl}^-}^{\text{HgCl}_4^{2-}} = \chi_{(\text{HgCl}_4^{2-})} [\text{Cl}^-]_s^2 / \chi_{(\text{Cl}^-)}^2 [\text{HgCl}_4^{2-}]_s = 1500$$

Questi valori indicano che all'elettrodo modificato è operativo un processo molto efficiente di preconcentrazione per scambio ionico, superiore a quello che si verifica, ad esempio, per lo ione CuCl_2^- , presentato nel capitolo precedente.

Anche al fine di esaminare l'influenza della presenza di altri anioni sull'efficienza della preconcentrazione per scambio ionico, si è studiato l'effetto dell'aggiunta degli anioni nitrato, solfato e perclorato a soluzioni di Hg^{2+} e Cl^- . La Figura 3.9 mostra ad es. i voltammogrammi ciclici registrati su elettrodi modificati con Tosflex immersi in soluzioni di Hg^{2+} $5 \cdot 10^{-5}$ M, NaCl 0.5 M in presenza di solfato 0.5 M o di perclorato 0.35 M.

Innanzitutto va osservato che la presenza di tali anioni provoca una diminuzione dei segnali voltammetrici relativi ad HgCl_4^{2-} . L'entità di questo effetto suggerisce che per il film di Tosflex i coefficienti di selettività diminuiscano secondo la sequenza:

$$K_{\text{Cl}^-}^{\text{HgCl}_4^{2-}} > K_{\text{NO}_3^-}^{\text{HgCl}_4^{2-}} > K_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{HgCl}_4^{2-}} > K_{\text{ClO}_4^-}^{\text{HgCl}_4^{2-}}$$

Quest'ordine dei coefficienti di selettività è d'altra parte in accordo con i dati riportati in letteratura relativi alla selettività di altre resine anioniche per gli anioni esaminati [20].

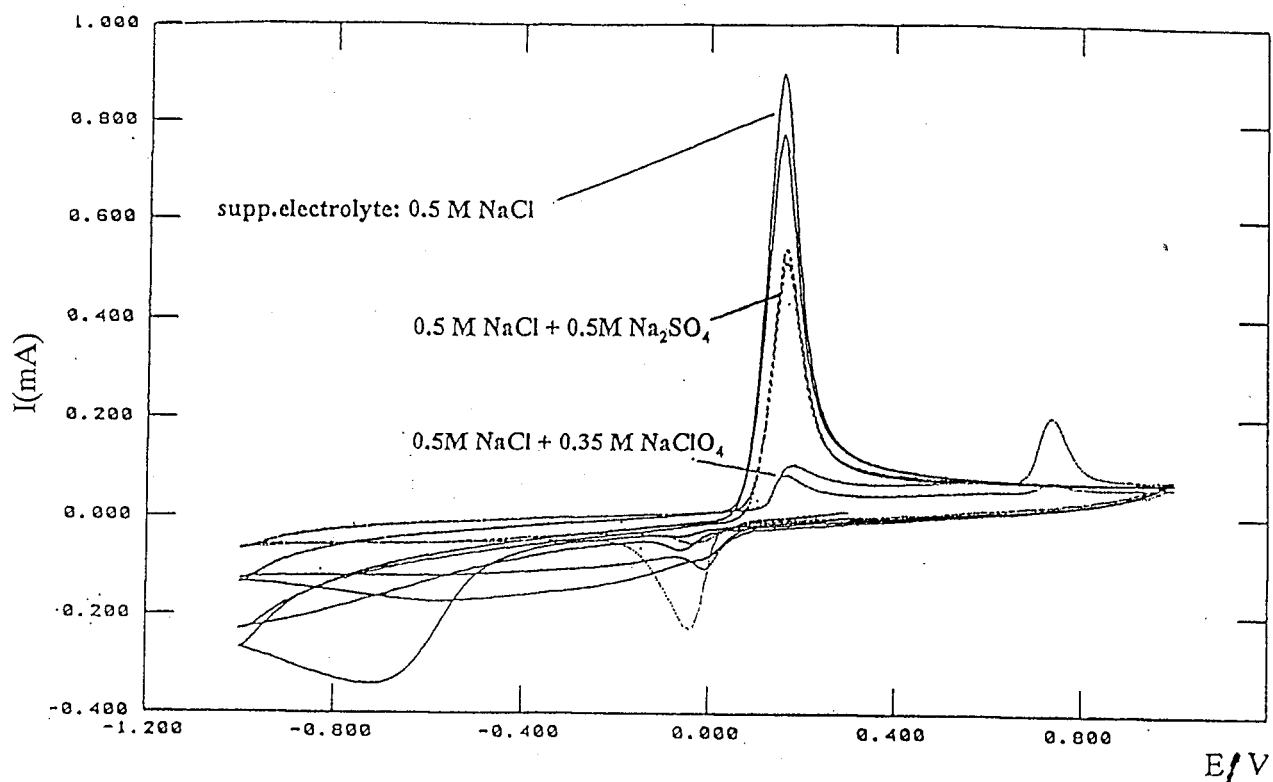


Figura 3.9: Voltammogrammi ciclici registrati su elettrodi di grafite vetrosa modificati con Tosflex in soluzione di Hg²⁺ 5 · 10⁻⁵ M a velocità di scansione 500 mV/s, tampone acetico 0.1 M (pH 4.5) e: (a) NaCl 0.5 M; (b) NaCl 0.5 M + Na₂SO₄ 0.5 M; (c) NaCl 0.5 M + NaClO₄ 0.35 M.

Va notato che la presenza di NaClO_4 , oltre che la drastica diminuzione della corrente del picco A' provoca anche la comparsa di un nuovo picco di riossidazione a ca. 750 mV, che potrebbe corrispondere all'ossidazione di Hg(I) ad Hg(II).

3.3.c) Studio del comportamento elettrochimico del mercurio su elettrodo a disco rotante modificato con Tosflex

L'impiego di elettrodi a disco rotante modificati permette di controllare il flusso di reagente dalla soluzione all'elettrodo variando la velocità di rotazione dell'elettrodo. Le condizioni di stato stazionario idrodinamico fanno sì che la corrente limite sia correlata alla velocità di rotazione dell'elettrodo secondo l'equazione di Levich, che, a 25 °C, risulta:

$$I_{\text{Lev}} = 0.620 n F A D^{2/3} \nu^{-1/6} C \omega^{1/2} \quad (3.15)$$

dove D = coefficiente di diffusione della specie in soluzione (cm^2/s), ν = viscosità cinematica della soluzione (cm^2/s^2), C = concentrazione della specie nel bulk della soluzione e ω = velocità angolare di rotazione dell'elettrodo e gli altri simboli hanno il loro usuale significato.

Il coinvolgimento di un possibile stadio limitante, dovuto alla presenza del film polimerico, cui è associata una corrente I_F , fa sì che agli elettrodi modificati la corrente limite osservata sia data dall'equazione di Koutecky-Levich [21]:

$$1/I_{lim} = 1/I_F + 1/I_{Lev} \quad (3.16)$$

dove:

I_F = corrente associata al trasporto di carica attraverso il film polimerico e indipendente dalla velocità di rotazione,

I_{Lev} = corrente associata al trasporto di massa dalla soluzione all'interfaccia polimero/soluzione e che obbedisce all'equazione 3.15 (dipendente quindi da $\omega^{1/2}$).

E' chiaro che in questo caso, un diagramma di I_{lim}^{-1} contro $\omega^{-1/2}$ sarà una retta di intercetta pari a I_F^{-1} e pendenza pari a $(0.620 n F A D^{2/3} \nu^{-1/6} C)^{-1}$.

Come illustrato in Figura 3.10, i voltammogrammi registrati ad elettrodo a disco rotante modificato con Tosflex immerso in soluzioni di Hg^{2+} e Cl^- , presentano un profilo sigmoideale (tipico di una misura su elettrodo a disco rotante non modificato) cui è sovrapposto un picco iniziale associabile al contributo di corrente derivante da $HgCl_4^{2-}$ incorporato nel film. Va notato che all'aumentare della velocità di rotazione il picco tende progressivamente ad abbassarsi. Questo perchè il contributo derivante dalla diffusione e proporzionale a $\omega^{1/2}$, tende a prevalere sul contributo derivante dalla specie preconcentrata nel film (indipendente da ω). Il fatto che il picco non scompaia neppure a 2500 rpm suggerisce che, nel nostro caso, il contributo della specie incorporata nel film non diventi mai completamente trascurabile. Come illustrato in Figura 3.11, il diagramma di Levich risulta lineare con intercetta zero. Lo stesso andamento viene osservato nel diagramma di Koutecky-Levich (cfr. Figura 3.12). In quest'ultimo caso il fatto che l'intercetta sia nulla indica che, in questo tipo di elettrodi modificati, I_F^{-1} tende a zero, ovvero che la

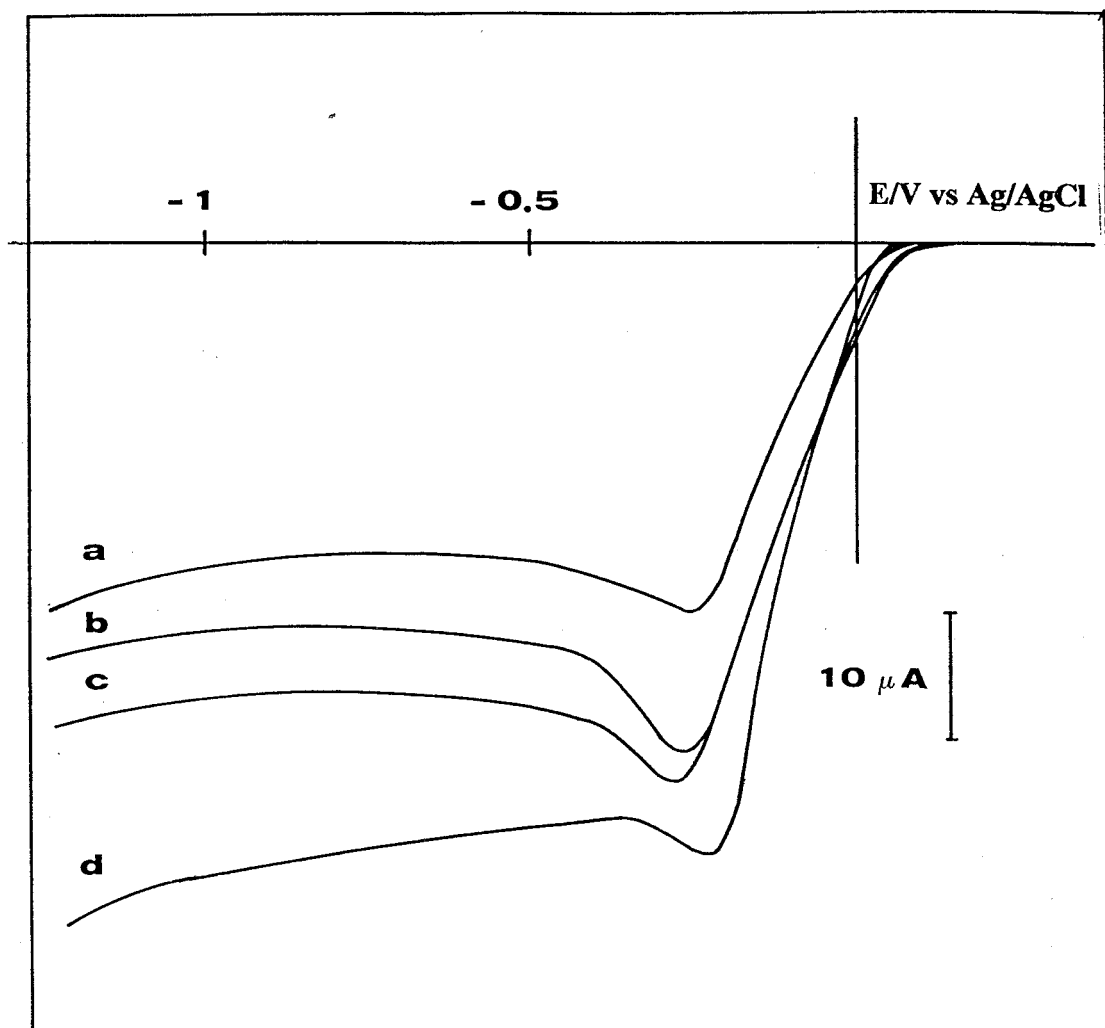


Figura 3.10: Curve corrente-potenziale registrate nella riduzione di $Hg^{2+} 10^{-4}$ M, su elettrodo a disco rotante modificato con Tosflex, in NaCl 0.5 M, tampone acetico 0.1 M (pH 4.5), velocità di scansione 5 mV/s; velocità di rotazione: (a) 750 rpm; (b) 1000 rpm; (c) 1500 rpm; (d) 2500 rpm.

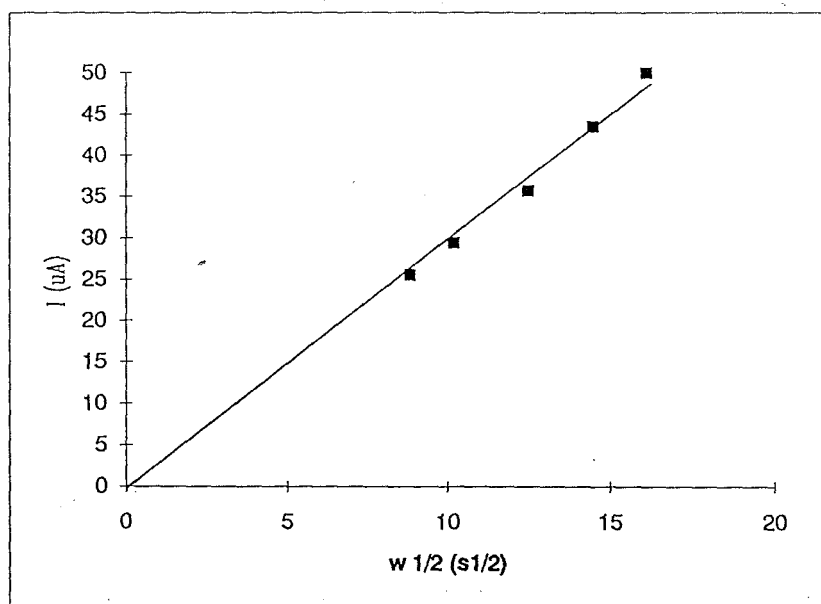


Figura 3.11: Diagramma di Levich relativo alla riduzione di HgCl_4^{2-} su elettrodo a disco rotante modificato con Tosflex. Stesse condizioni della Figura 3.10.

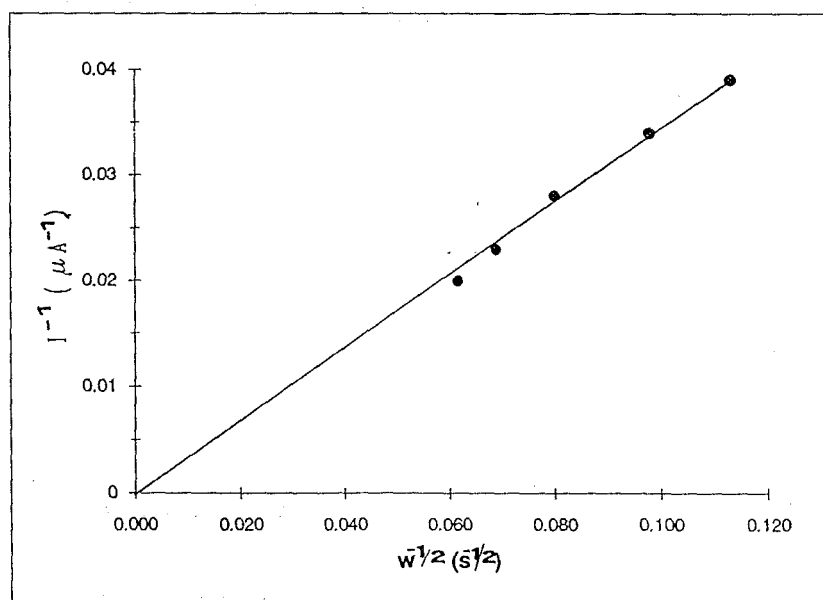


Figura 3.12: Diagramma di Koutecky–Levich relativo alla riduzione del HgCl_4^{2-} su elettrodo a disco rotante modificato con Tosflex. Stesse condizioni della Figura 3.10.

resistenza del film al trasporto di massa e di carica non costituisce un reale fattore limitante.

Interessanti osservazioni possono essere fatte confrontando il voltammogramma di un elettrodo a disco rotante modificato con quello di un elettrodo a disco rotante non modificato immerso nella stessa soluzione e rotante alla stessa velocità angolare (Cfr. Figura 3.13 curva continua e curva tratteggiata, rispettivamente).

Innanzitutto esaminando i diagrammi nel tratto controllato dalla diffusione ($E < -700$ mV), il fatto che entrambe le correnti limite tendano asintoticamente allo stesso valore conferma che la corrente di Levich all'elettrodo modificato è la stessa di quella relativa all'elettrodo non modificato. Un'altro aspetto interessante consiste nel fatto che la crescita iniziale della corrente all'elettrodo modificato (zona a forma di picco) avvenga a valori di potenziale molto meno negativi che all'elettrodo non modificato. Ad esempio, il potenziale di mezza onda per l'elettrodo modificato è di -125 mV, mentre per l'elettrodo non modificato questo valore passa a -390 mV. Questa situazione trova corrispondenza nell'anticipo del potenziale di picco collegato alla presenza del film polimerico descritta nel paragrafo 3.3a) relativo a misure in voltammetria ciclica.

Per spiegare tale anticipo è utile riprendere l'equazione 3.4. Il confronto tra questa equazione e l'equazione che dà il potenziale formale ad un elettrodo non modificato:

$$(E_s^f)_{app} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[HgCl_4^{2-}]_s}{[Cl^-]_s^4} \quad (3.17)$$

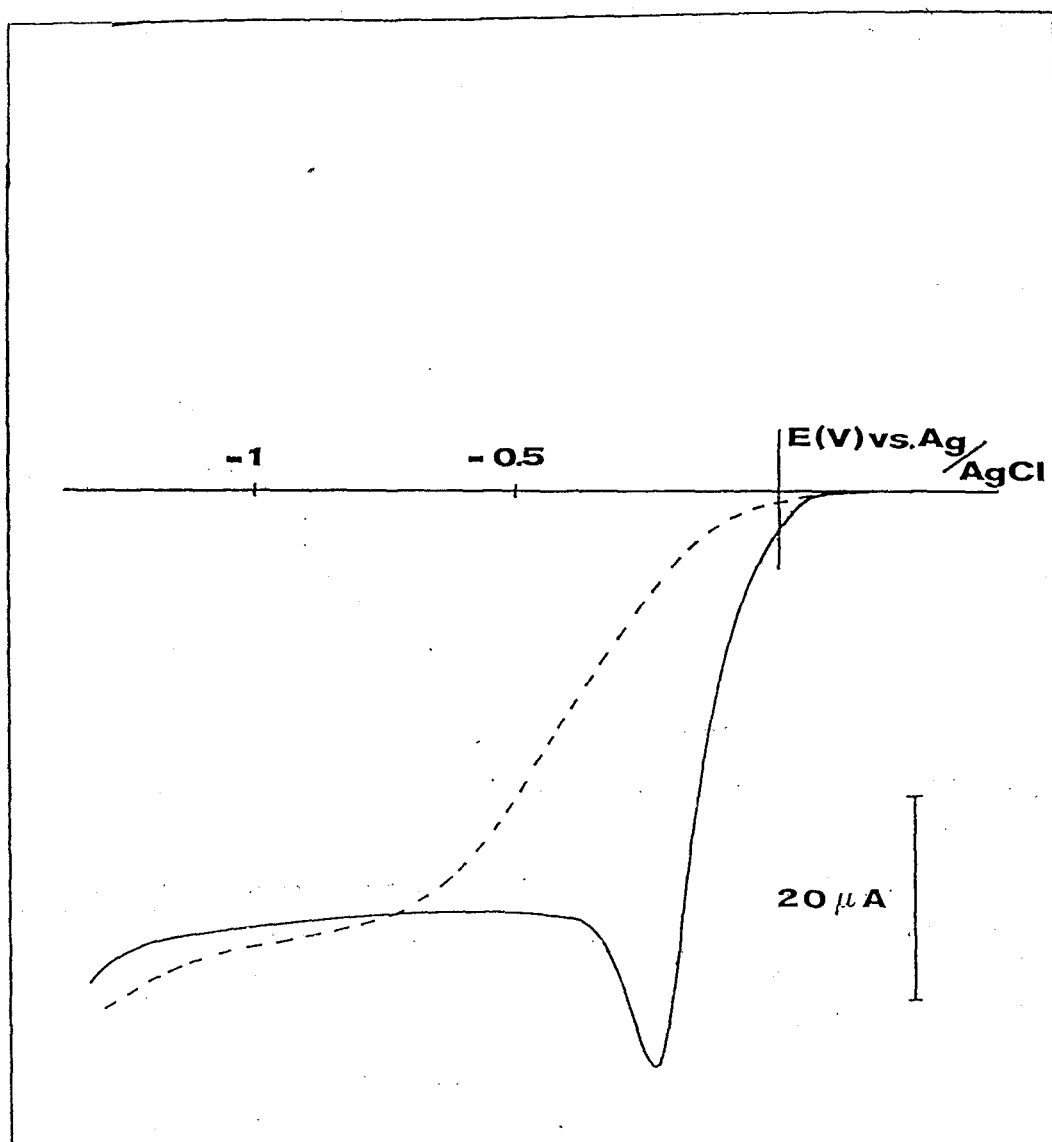


Figura 3.13: Curves corrente potenziale nella riduzione di HgCl_4^{2-} 0.1 mM su un'elettrodo rotante di grafite vetrosa a 2000 rpm: (—) elettrodo modificato con Tosflex; (---) elettrodo di grafite vetrosa non modificato. Elettrolita di supporto NaCl 0.5 M, tampone acetico 0.1 M (pH 4.5); velocità di scansione 5 mV/s.

indica che, quando $[\text{HgCl}_4^{2-}]_p \gg [\text{HgCl}_4^{2-}]_s$ e $[\text{Cl}^-]_s = \text{cost.}$, il picco di riduzione registrato sull'elettrodo modificato dovrebbe essere spostato nella direzione positiva di un valore che, a 25 °C, è dato dall'equazione 3.18:

$$\Delta E = (E_p^f)_{\text{app}} - (E_s^f)_{\text{app}} = 0.059/2 \log K_c^{\text{HgCl}_4^{2-}/\text{Cl}^-} \quad (3.18)$$

dove $K_c^{\text{HgCl}_4^{2-}/\text{Cl}^-}$ rappresenta il coefficiente di selettività del HgCl_4^{2-} rispetto a Cl^- nel film di Tosflex, espresso secondo l'equazione 1.10, ovvero, per il nostro caso, come:

$$K_c^{\text{HgCl}_4^{2-}/\text{Cl}^-} = [\text{HgCl}_4^{2-}]_p [\text{Cl}^-]_s^2 / [\text{HgCl}_4^{2-}]_s [\text{Cl}^-]_p^2 \quad (3.19)$$

Applicando la relazione 1.11 si ottiene un valore di $K_c = 750$. Sostituendo tale valore nell'equazione 3.18, risulta che lo spostamento anodico del potenziale dovuto al processo di preconcentrazione per scambio ionico è di 85 mV. Il fatto che il valore osservato sperimentalmente risulti circa tre volte più grande è imputabile al coinvolgimento delle reazioni 3.10–3.12 che contribuiscono appunto ad un ulteriore spostamento anodico dell'onda di riduzione sull'elettrodo modificato.

3.3.d) Ottimizzazione delle condizioni di preconcentrazione e dei parametri voltammetrici

Allo scopo di abbassare il limite di rivelabilità del mercurio e aumentare la sensibilità del metodo, è stato studiato l'effetto delle condizioni

sperimentali e dei parametri voltammetrici sull'ottimizzazione del risultato analitico. A tal fine, sono state fatte misure operando in diverse condizioni e usando tecniche diverse di rivelazione (voltammetria ciclica, voltammetria a scansione lineare del potenziale e voltammetria differenziale impulsata), con elettrodo statico e rotante, a diversi tempi di deposizione. Con i risultati ottenuti sono state costruite le relative curve di calibrazione e calcolati i corrispondenti limiti di rivelabilità, in base ai quali sono state scelte le condizioni sperimentali ottimali.

Come mostra la Figura 3.14, entrambe i picchi di riduzione e di riossidazione ottenuti in voltammetria ciclica con l'elettrodo modificato statico danno curve di calibrazione lineari, con un intervallo dinamico esteso fino a 10^{-5} M, valore che corrisponde alla parte lineare iniziale della isoterma di ripartizione mostrata nella Figura 3.8. Comunque, si è osservato che i dati ottenuti a partire dal picco di riossidazione sono caratterizzati da una maggiore sensibilità e da una migliore riproducibilità. Per questo motivo la discussione che segue, riguardante l'ottimizzazione del metodo ai fini analitici, si riferisce solamente ai dati corrispondenti al picco di riossidazione (B in Figura 3.2).

La Tabella I presenta i principali dati statistici riguardanti le curve di calibrazione ottenute dal cambiamento del regime di trasporto di massa durante lo step di preconcentrazione (elettrodo statico vs. elettrodo rotante) e della tecnica elettroanalitica usata nella scansione anodica di rivelazione (scansione lineare vs. voltammetria differenziale impulsata).

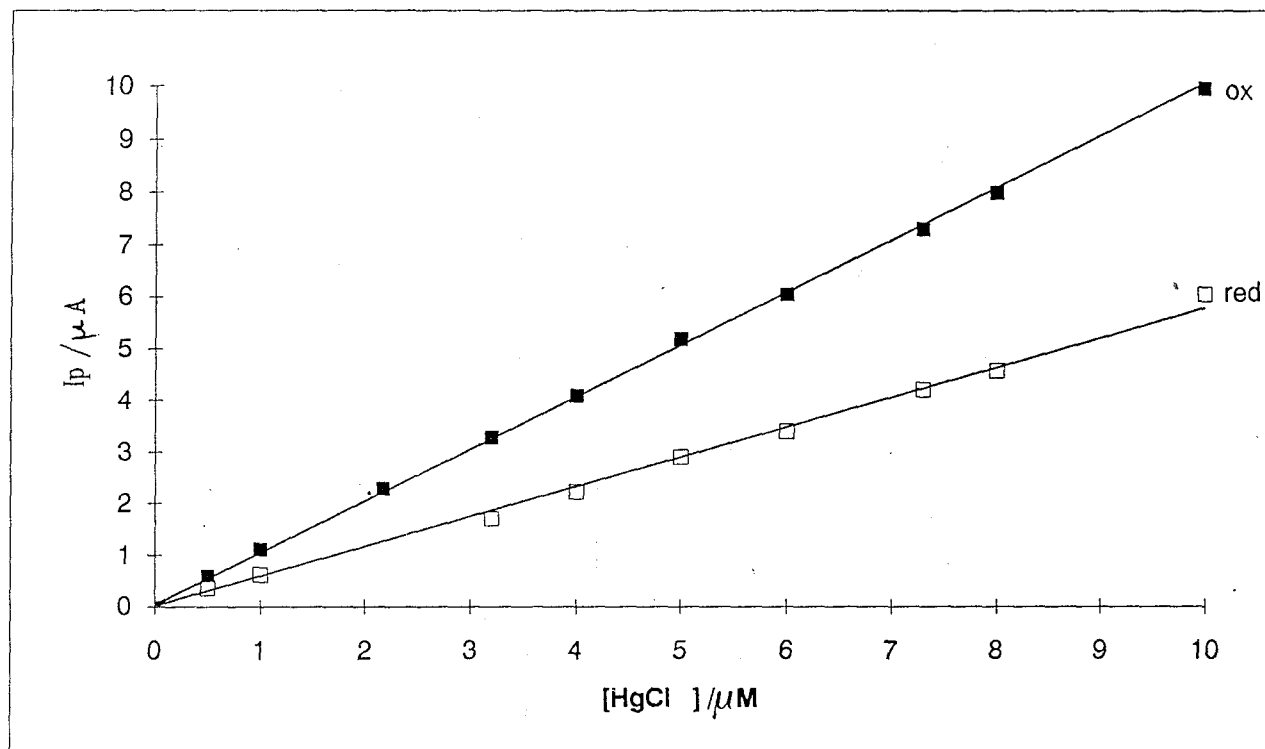


Figura 3.14: Curve di calibrazione ottenute in voltammetria ciclica con elettrodo modificato con Tosflex, (a) nella riossidazione e (b) nella riduzione del $HgCl_4^{2-}$. Elettrolita di supporto: NaCl 0.5 M, tampone acetico 0.1 M (pH 4.5); velocità di scansione 5 mV/s.

Tabella I. Dati statistici riguardanti le curve di calibrazione ottenute in diverse condizioni sperimentali.

tecnica di rivelazione	parametri di scansione	condiz. ^a di precon.	m ^b (μA/μM)	coeff. di correlaz.	S _b ^c	DL (M) ^e
LSV	v ^h = 5 mV/s	0 rpm	0.983	0.999	0.023	7.0 10 ⁻⁸
LSV ^f	v=500 mV/s	0 rpm	88.78	0.994	0.930	3.1 10 ⁻⁸
LSV	v=500 mV/s	2000 rpm	301.95	0.999	0.930	9.0 10 ⁻⁹
DPV ^g	sec ^g	2000 rpm	200.50	0.998	0.010	1.5 10 ⁻¹⁰
DPV	sec ^g	2000 rpm	200.50	0.998	0.003 ^d	4.0 10 ⁻¹¹

^a Altri parametri di preconcentrazione: potenziale applicato = -0.700 V, tempo di riduzione = 5 min;

^b m = pendenza;

^c S_b = deviazione standard dei bianchi calcolato da dieci determinazioni indipendenti della corrente di fondo registrate con nuovi elettrodi modificati;

^d come ^c, ma riguardante dieci determinazioni indipendenti della corrente di fondo registrate sullo stesso elettrodo modificato rigenerato;

^e DL = limite di rivelabilità, calcolato come 3S_b/m;

^f LSV = voltammetria a scansione lineare del potenziale;

^g DPV = voltammetria impulsata differenziale con i seguenti parametri: altezza dell'impulso = 50 mV, tempo = 0.5 s, incremento di potenziale = 5 mV, velocità di scansione = 10 mVsec⁻¹;

^h v = velocità di scansione.

La preconcentrazione è stata eseguita in due stadi: un primo stadio di preconcentrazione per scambio ionico in condizioni di circuito aperto per 15 minuti; seguito da un secondo stadio in cui all'elettrodo modificato viene applicato un potenziale di riduzione di -700 mV per 5 minuti. Va notato che da test preliminari tale intervallo di tempo risultava sufficientemente lungo da permettere la riduzione completa a Hg⁰ di tutto il mercurio incorporato nel film sotto forma di HgCl₄²⁻. Il confronto tra i risultati presentati nella prima e nella seconda riga della Tabella I mostra che usando la voltammetria a scansione lineare del potenziale nello step di rivelazione, si ottengono i risultati migliori quando si opera ad elevata velocità di scansione. La terza riga indica che sia la sensibilità che il limite di rivelabilità del metodo

migliorano se, durante lo step di preconcentrazione-riduzione, l'elettrodo viene ruotato a 2000 rpm.

Come già descritto dall'equazione 3.16, introdotta per lo step di riduzione, è da aspettarsi che, anche in queste condizioni sperimentali la corrente di riossidazione sia il risultato della somma di due contributi, che sono, rispettivamente: 1) la corrente relativa alla riossidazione di quella parte di mercurio metallico generato dalla riduzione di HgCl_4^{2-} incorporato in condizioni di equilibrio di scambio ionico; 2) la corrente di riossidazione di quella parte di mercurio generato dalla riduzione di HgCl_4^{2-} proveniente dalla soluzione a seguito della rotazione dell'elettrodo.

Questi due termini corrispondono alla somma della corrente di picco di riossidazione osservata ad un'elettrodo modificato statico e della corrente di picco osservata ad un'elettrodo di grafite vetrosa non modificato rotante a 2000 rpm durante il processo di preconcentrazione-riduzione.

Esperimenti realizzati per verificare tale ipotesi hanno dimostrato che le correnti misurate ad un'elettrodo modificato ruotante durante il processo di preconcentrazione-riduzione risultano più di due volte maggiori della somma delle correnti registrate all'elettrodo modificato statico più le correnti registrate all'elettrodo non modificato ruotato durante lo step di preconcentrazione-riduzione (cfr. Figura 3.15). Questo aumento nella efficienza della riduzione all'elettrodo modificato ruotante è analogo agli effetti osservati da altri autori nell'elettrodeposizione di argento e di piombo su elettrodi modificati con miscele di Nafion ed eteri corona [22 e 23]. Allo stato di conoscenza attuale è difficile trovare una spiegazione per questo effetto, anche perchè non si conosce ancora che influenza possa avere la

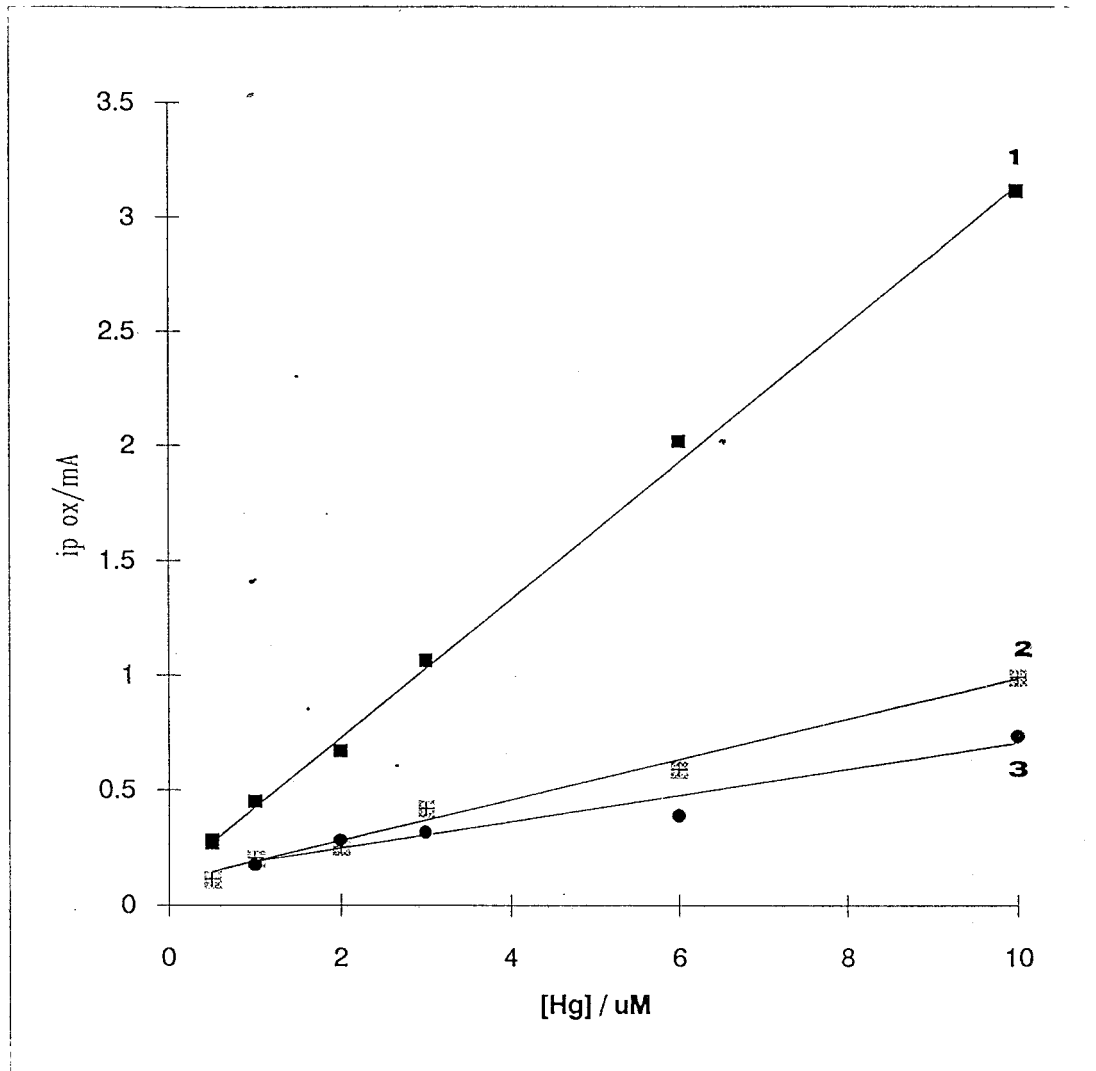


Figura 3.15: Variazione della corrente di picco di riossidazione del mercurio registrata con elettrodo di grafite vetrosa, in funzione della concentrazione di mercurio, in soluzione NaCl 0.5 M, tampone acetico 0.1 M (pH 4.5), dopo 5 minuti di riduzione a -700 mV nelle seguenti condizioni: (1) elettrodo modificato, riduzione a 2000 rpm; (2) elettrodo modificato, riduzione con elettrodo statico; (3) elettrodo non modificato, riduzione a 2000 rpm.

formazione di depositi metallici sui processi di trasferimento di carica che avvengono negli elettrodi modificati con film polimerici (ad es. "electron hopping").

Come si osserva dai dati della quarta riga della Tabella I, usando la voltammetria impulsata differenziale si raggiungono i migliori limiti di rivelabilità e le più elevate sensibilità; in tale caso si ottiene un limite di rivelabilità pari a $1.5 \cdot 10^{-10}$ M.

Tutti i risultati sopra descritti, compresa la valutazione del rumore di fondo (cfr. sesta colonna nella Tabella I) riguardano misure eseguite usando, ad ogni misura, un nuovo elettrodo modificato. Questa procedura è stata seguita per assicurare l'assenza di effetti memoria sui risultati ottenuti; questa metodologia però presenta lo svantaggio di essere influenzata negativamente dall'inevitabile irriproducibilità della procedura manuale di applicazione del film polimerico da noi adottata. A questo proposito va notato che sono stati osservati effetti di memoria solo per misure eseguite a valori di concentrazione di mercurio superiori a 10^{-7} M. Come anticipato nel paragrafo precedente, questo fenomeno è spiegato dalla formazione di un film di calomelano il quale passiva l'elettrodo e inibisce la riossidazione totale del mercurio depositato, impedendo una completa pulizia e rigenerazione dell'elettrodo prima della nuova misura. Come già descritto, tali problemi di memoria e di riutilizzazione dello stesso elettrodo non esistono comunque nel caso di analisi di mercurio a livelli di concentrazione più bassi, ad es. dell'ordine di 10^{-9} - 10^{-10} M; operando in tale zona di valori di concentrazione è quindi possibile utilizzare e rigenerare più volte lo stesso elettrodo.

Nella ultima riga della Tabella I sono riportati i dati ottenuti a bassi livelli di concentrazione usando varie volte lo stesso elettrodo modificato. Questi risultati mostrano che adottando tale procedura operativa è possibile raggiungere un limite di rivelabilità di $4.5 \cdot 10^{-11}$ M.

Al fine di ottimizzare anche il tempo di deposizione, sono state infine eseguite alcune misure adottando diversi tempi di deposizione, compresi nell'intervallo tra 5 e 40 minuti. I risultati indicano che quando il tempo di deposizione è superiore ai 20 minuti, sia la riproducibilità che il campo di linearità della curva di calibrazione corrispondente peggiorano progressivamente, anche se la pendenza della retta di calibrazione aumenta. Il migliore compromesso è raggiunto per tempi di deposizione intorno ai 15 minuti. Ad esempio, ripetendo le misure DPV nelle stesse condizioni di quelle della ultima riga della Tabella I ed adottando un tempo di deposizione di 15 min, si raggiunge un limite di rivelabilità di $1.7 \cdot 10^{-11}$ M.

3.3.e) Influenza della presenza di rame

Lo ione rameico costituisce l'interferente più comune nella determinazione elettrochimica del mercurio. Come già accennato nel paragrafo 3.1, questo catione è presente nelle acque naturali ad una concentrazione molto più elevata di quella del mercurio; inoltre, il metallo ridotto è caratterizzato da una bassa solubilità nel mercurio [10]. Questi fatti, uniti all'evidenza che Cu^{2+} si riduce a potenziali prossimi a quelli di Hg^{2+} , fanno sì che il rame si codepositi con il mercurio originando diverse fasi,

oltre all'amalgama Hg-Cu, che vengono "strippate" a potenziali diversi dando origine a complicati quadri voltammetrici di scarsa utilità analitica.

Il confronto dei voltammogrammi di stripping anodico mostrati nella Figura 3.16, in presenza di un eccesso di rame di cento volte, mostra che l'effetto della presenza di questo metallo è molto meno drammatico sull'elettrodo modificato con Tosflex (Figura 3.16a) che sull'elettrodo non modificato (Figura 3.16b). Questo fenomeno può essere correlato alla limitazione dell'accesso del rame alla superficie dell'elettrodo a causa della repulsione elettrostatica tra lo ione rameico e il film polimerico. Comunque, dal punto di vista dell'ottimizzazione del risultato analitico sarebbe auspicabile ridurre ulteriormente l'effetto di questa interferenza.

Un modo per raggiungere questo obiettivo è quello di eseguire la deposizione del mercurio a valori di potenziale il meno negativi possibile, cioè dove il mercurio è l'unica fase metallica depositata. All'elettrodo non modificato, nelle nostre condizioni sperimentali, il rame metallico comincia a depositarsi ad un potenziale di -260 mV (cfr. Figura 2.7), mentre il mercurio si riduce a mercurio metallico già a -300 mV (cfr. Figura 3.2). La prossimità di questi valori impedisce che sia possibile separare per elettrodeposizione questi due metalli. All'elettrodo modificato invece questa separazione è fattibile in quanto la presenza del rivestimento di Tosflex provoca un notevole anticipo del potenziale di inizio della riduzione del mercurio (cfr. sezioni precedenti) ad un valore di -200 mV, mentre il potenziale di riduzione del rame(I) a rame metallico viene spostato a -350 mV. Il diverso effetto del film polimerico su queste due specie porta ad una differenza maggiore nei potenziali di riduzione (ca. 150 mV), per cui, operando in

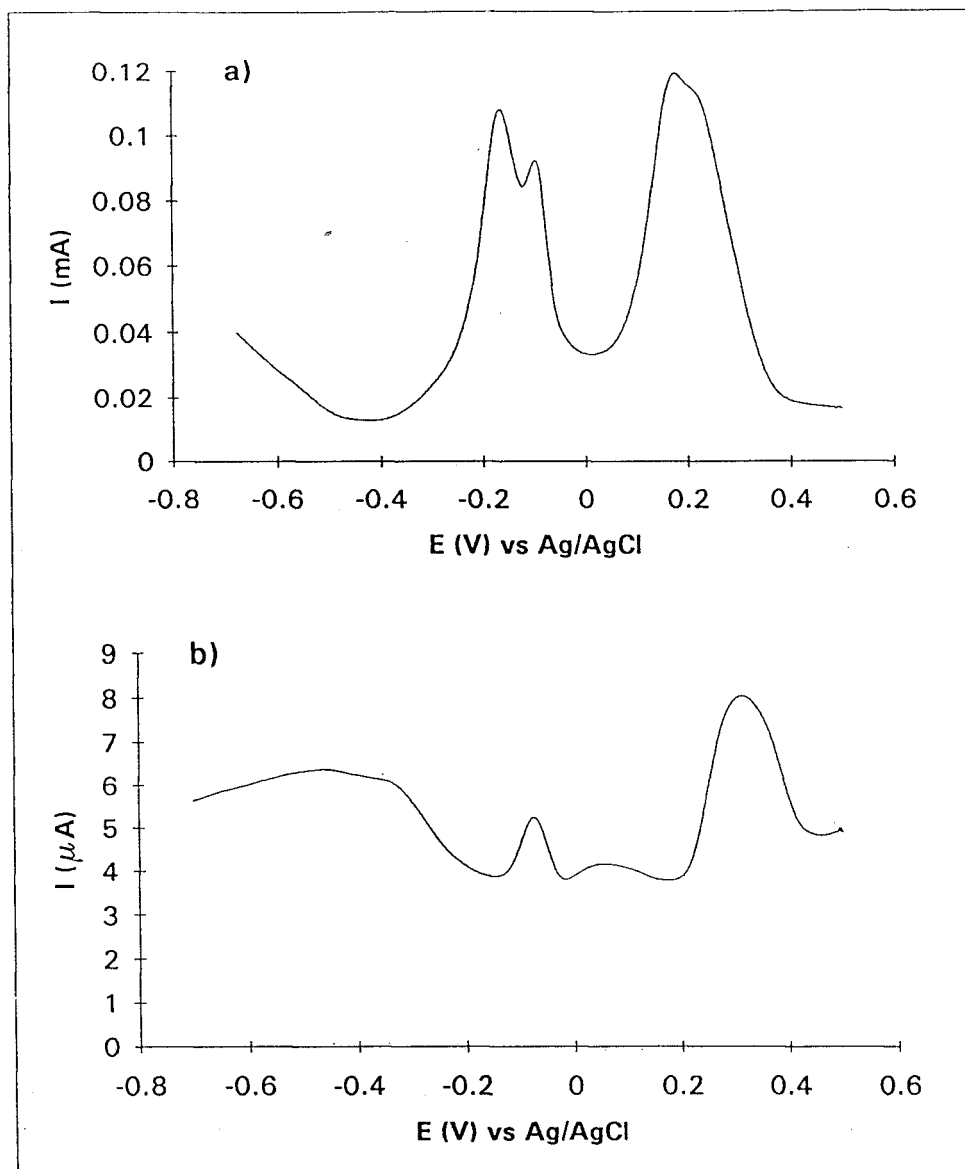


Figura 3.16: Voltammogrammi DPV registrati in soluzione Hg^{2+} $0.5 \mu\text{M}$, Cu^{2+} $50 \mu\text{M}$, NaCl 0.5 M , tampone acetico 0.1 M (pH 4.5); (a) su elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex; (b) su elettrodo di grafite vetrosa non modificato. Preconcentrazione per 10 min a -700 mV e 2000 rpm ; riossidazione a 0 rpm , altezza dell'impulso 25 mV , velocità di scansione 10 mV/s ; ampiezza dell'impulso 5 mV .

opportune condizioni sperimentali, è possibile depositare il mercurio metallico senza avere nel contempo, la codeposizione del rame.

Eseguendo la preconcentrazione all'elettrodo modificato ad un potenziale di -200 mV, il quadro voltammetrico risultante è quello mostrato nella curva 1 della Figura 3.17. Il picco B corrisponde alla riossidazione del Hg° elettrodepositato, mentre il picco C, localizzato ad un potenziale di 230 mV, corrisponde alla riossidazione monoelettronica del complesso CuCl_2^- elettrogenato nello step di riduzione (Cfr. Capitolo 2). Questa evidenza conferma effettivamente che a -200 mV Hg° è l'unica fase metallica che si deposita. Il fatto che il rapporto tra le correnti di picco $I_p(\text{B})/I_p(\text{C})$ sia molto più elevato del rapporto tra le concentrazioni delle specie in soluzione, indica inoltre che il metodo è molto più sensibile al mercurio che al rame, come d'altra parte aspettato dal confronto dei coefficienti di selettività del Tosflex per CuCl_2^- ($K = 72$) e HgCl_4^{2-} ($K = 1500$).

La selettività dell'analisi può essere ulteriormente aumentata usando un'elettrodo modificato rotante invece di un'elettrodo modificato statico. Come illustrato in Figura 3.17, nella scansione anodica eseguita dopo la deposizione ad un'elettrodo modificato rotante, il picco B del mercurio aumenta drasticamente, mentre il picco C di riossidazione del CuCl_2^- cala. Questo effetto può essere spiegato considerando che il rame viene preconcentrato nel film sotto forma della specie anionica CuCl_2^- , che può allontanarsi dal film per diffusione, mentre il mercurio, preconcentrato sotto forma metallica, non può allontanarsi. La "driving force" che permette a CuCl_2^- di uscire dal film viene dall'elevato gradiente di concentrazione di questa specie tra film e soluzione: infatti la concentrazione di CuCl_2^- in

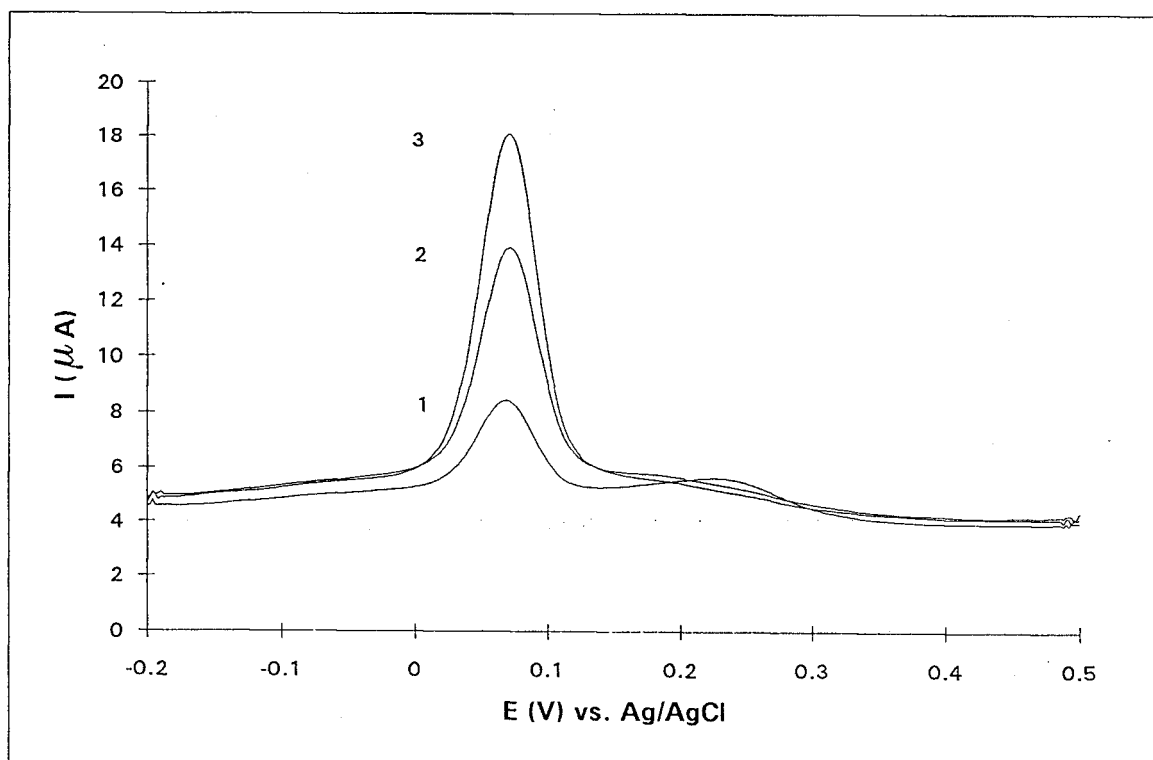


Figura 3.17: Voltammogrammi DPV registrati con elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex. Preconcentrazione a -200 mV con le seguenti velocità di rotazione: (1) 0, (2) 500, (3) 1500 rpm. Le altre condizioni come in Figura 3.16.

soluzione è nulla essendo questa specie elettrogenata solo all'interfaccia polimero/elettrodo.

In presenza di un eccesso di rame, si è osservato che le prestazioni degli elettrodi modificati per l'analisi di ultratracce di mercurio risultano migliorate quando la misura è preceduta da uno step di attivazione. Tale attivazione viene eseguita polarizzando l'elettrodo modificato per 5 minuti a -700 mV, ed eseguendo poi una scansione anodica da -200 mV a 500 mV; la scansione anodica va eventualmente ripetuta fino alla completa scomparsa di tutti i picchi di stripping. Dopo questa "attivazione" si esegue la vera fase di preconcentrazione del mercurio a -200 mV seguita dalla scansione anodica finale di rivelazione. In questo modo si raggiunge un limite di rivelabilità di $2.1 \cdot 10^{-11}$ M. Probabilmente questa attivazione pulisce microscopicamente la superficie dell'elettrodo, rendendola più atta alla nucleazione dei depositi di mercurio durante lo step di preconcentrazione.

Per quanto riguarda altre possibili interferenze, la presenza dei cationi Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , non provoca nessun effetto negativo, anche quando essi sono presenti in eccesso di 100 volte rispetto al mercurio. Ciò è in accordo con il fatto che questi cationi vengono respinti dal rivestimento policationico; inoltre, nell'intervallo di potenziale da noi adottato, questi cationi non vengono elettrodepositati sull'elettrodo.

Infine, per quanto riguarda la presenza in acqua di mare di anioni che possono competere con $HgCl_4^{2-}$ nello scambio ionico, in linea di principio qualche effetto potrebbe derivare dallo ione solfato. Come illustrato in Figura 3.10, tale anione, presente in acqua di mare a concentrazione circa 0.03 M [15] può competere con $HgCl_4^{2-}$ per i siti di scambio ionico del Tosflex.

Prove realizzate in presenza di concentrazioni crescenti di SO_4^{2-} , mantenendo la concentrazione di Cl^- costante a 0.5 M, hanno indicato che la presenza di solfato diminuisce effettivamente la corrente del picco di riossidazione del mercurio, ma solo quando SO_4^{2-} è presente a concentrazioni superiori a 0.1 M, e cioè a livelli molto più elevati dei valori di concentrazione presenti normalmente in acque marine.

3.4 Conclusioni

La voltammetria di scambio ionico con elettrodi modificati con Tosflex si rivela una tecnica applicabile con successo anche alla preconcentrazione e determinazione di tracce di mercurio in soluzioni contenenti cloruro.

La presenza di un film polimerico migliora notevolmente la selettività e la riproducibilità della preconcentrazione, riducendo il tempo di analisi.

L'ottimizzazione del processo di scambio ionico ha richiesto lo studio approfondito del meccanismo di riduzione/ossidazione del mercurio nel film polimerico. Nel corso di questo studio sono stati messi in evidenza anche alcuni nuovi aspetti riguardanti il processo di incorporazione per scambio ionico e di rivelazione voltammetrica di bassi livelli di concentrazione di specie elettroattive e/o del prodotto metallico della loro riduzione. Sono stati osservati, ad es., un notevole anticipo del potenziale di riduzione ed un aumento inusuale nella quantità di metallo depositato legato alla rotazione dell'elettrodo modificato durante lo step di elettrodeposizione. Sebbene non

sia stato possibile chiarire completamente i meccanismi chimico-fisici che sovrintendono tali effetti, ci è stato utile sfruttare questi effetti per migliorare le prestazioni analitiche degli elettrodi modificati con Tosflex.

L'ottimizzazione dei parametri voltammetrici ha consentito di minimizzare possibili effetti di interferenza del rame, normalmente presente in largo eccesso rispetto al mercurio nei campioni naturali. Con il metodo sviluppato è stato possibile raggiungere limiti di rivelabilità dell'ordine di $2 \cdot 10^{-11}$ M.

Bibliografia

- (1) Y. Israel, *Anal. Chem.*, 31 (1959) 1473.
- (2) L. Luong and F. Vydra, *Electroanal. Chem.*, 50 (1974) 379.
- (3) R. Fukay and L. Huynh-Ngoc, *Anal. Chim. Acta*, 83 (1976) 375.
- (4) L. Sipos, H. W. Nurnberg., P. Valenta and M. Branica, *Anal. Chim. Acta*, 115 (1980) 25.
- (5) I. Gustavsson, *J. Electroanal. Chem.*, 214 (1986) 31.
- (6) P. Friemann and D. Schmidt, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 313 (1982) 200.
- (7) L. Sipos, P. Valenta, H. W. Nurnberg and M. Branica, *J. Electrochemical Chem.*, 77 (1977) 263.
- (8) J. Wang, *Stripping Analysis Principles Instrumentation and Applications*, VCH Publishers, Florida (1985) Chap. 4.
- (9) K. N. Bruland, in *Chemical Oceanography*, Eds. J. P. Riley and R. Chester, 2nd ed., Vol 8, Chap. 45, Academic Press, London (1983).

- (10) F. Vydra, K. Stulik, E. Julakova, *Electrochemical Stripping Analysis*, Ellis Horwood Limited, England, Cap. 2, (1976) p.59.
- (11) R.W.Murray, in *A.J.Bard (Ed); Electroanalytical Chemistry*, vol 13, M.Dekker, New York, (1984).
- (12) J.Wang, in *A.J.Bard (Ed); Electroanalytical Chemistry*, vol 16, M.Dekker, New York, (1989).
- (13) X.Cai, K.Kalcher, W.Diewald, C.Neuhold, R.J.Magee, *Fresenius Z.J.Anal.Chem.*, 345 (1993) 25.
- (14) I.Turyan and D. Mandler, *Nature*, 362 (1993) 703.
- (15) W.Stumm, J.J.Morgan, *Aquatic Chemistry*, 2nd ed; John Wiley; New York, (1981) Cap. 9.
- (16) G. Torsi and G. Mamantov, *J.Electroanal.Chem.*, 32 (1971) 465.
- (17) M. Stulikova, *J. Electroanal. Chem.* 48 (1973) 33.
- (18) F.A.Cotton and G.Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Wiley, New York, (1988).
- (19) A.J.Bard and L.R.Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Wiley, New York (1980).
- (20) F.Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York (1962).
- (21) Oyama and F.C.Anson, *Anal Chem.* 52 (1980) 1192.
- (22) S.Dong and Y.Wang; *Anal.Chim.Acta*, 212 (1988) 341.
- (23) S.Dong and Y.Wang; *Talanta*, 35 (1988) 819.

Capitolo 4

APPLICAZIONI DELLA VOLTAMMETRIA DI SCAMBIO IONICO A STUDI DI SPECIAZIONE E ALL'ANALISI DI ULTRATRACCE DI MERCURIO IN ACQUE MARINE

4.1 Introduzione

Lo studio ed il controllo dei parametri chimico fisici che determinano la qualità delle acque marine sono stati oggetto di notevole attenzione negli ultimi anni e lo sviluppo di metodi di analisi di acque marine sempre più sensibili e accurati, oltre che più veloci e semplici, è stato lo scopo di numerosi studi recenti.

Considerando i particolari problemi e i rischi ambientali che gravano sulla Laguna Veneta e sul mare Adriatico, abbiamo applicato i metodi analitici da noi sviluppati e presentati nei capitoli precedenti a studi di speciazione ed all'analisi del mercurio in campioni di queste acque.

Il mare Adriatico fa parte del bacino del Mediterraneo ed è localizzato tra la costa est dell'Italia e la costa ovest della ex-Yugoslavia e dell'Albania (cfr.Figura 4.1); è un mare praticamente chiuso nel quale sfociano alcuni fra i più importanti fiumi italiani (Po, Adige, Brenta, Piave, Tagliamento e Isonzo). Sulle sue rive grava il 44% degli insediamenti abitativi ed il 65% di quelli produttivi dell'intera nazione, senza contare le intense attività agricole della pianura padana e delle zone rivierasche. Tutto questo provoca, evidentemente un'immissione di elevate quantità di sostanze inquinanti. I fenomeni fisici che

presiedono al mescolamento delle acque costiere dell'Adriatico con quelle del restante bacino Mediterraneo portano ad un tempo di turnover di circa sei anni [1]. Inoltre, il gioco delle correnti trascina preferenzialmente verso le coste italiane, basse e sabbiose, gli inquinanti sversati, che vi si accumulano con maggiore facilità. Ricerche compiute via satellite hanno altresì potuto appurare che esiste nei pressi delle coste Adriatiche italiane una zona di gradiente termico, con un massimo ben individuato nei mesi invernali, che rende difficile il rimescolamento delle grandi masse d'acqua fra zone costiere e mare aperto, per cui gli inquinanti rimangono sotto costa e vengono trasportati dalle correnti in direzione nord-sud.

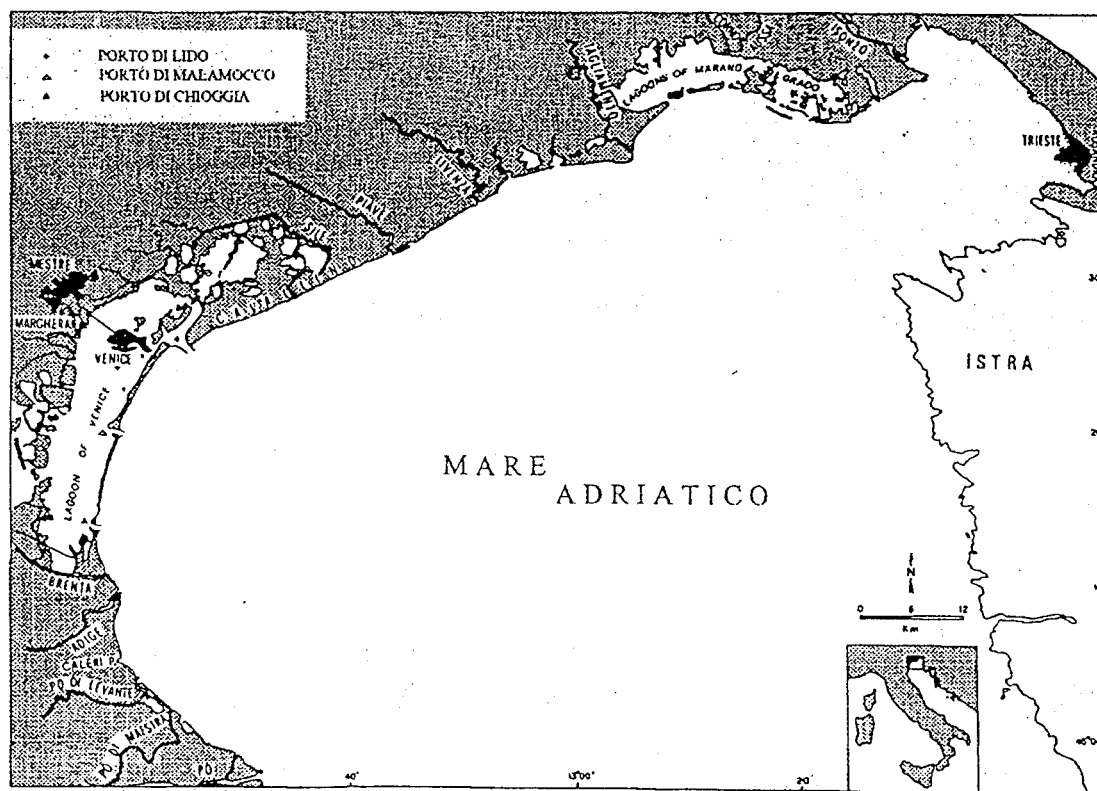


Figura 4.1: Laguna di Venezia e Mare Adriatico.

In questa prospettiva, si comprende la situazione critica dal punto di vista dell'inquinamento della costa Adriatica dell'Italia centro-settentrionale, che può essere considerata un corpo recettore degli scarichi provenienti dalle più disparate attività, per cui l'analisi degli inquinanti assume particolare rilevanza ai fini della valutazione dello stato globale di inquinamento di questo mare e dei provvedimenti per il controllo della sua qualità.

Si è già rivolta attenzione in modo particolare alla ricerca dei metalli pesanti, la cui pericolosità risiede soprattutto nell'intrinseca tossicità e nella non degradabilità. I metalli pesanti, come molti altri inquinanti, si possono accumulare negli organismi marini passando attraverso i vari livelli trofici. E' ben noto altresì, che molti metalli, tra cui rame, zinco, cadmio e molibdeno, possono agire da biocatalizzatori, contribuendo così anche indirettamente al fenomeno eutrofico. Una notevole mole di ricerche è stata rivolta allo studio dei metalli nei sedimenti marini, ed ha rivelato che l'accumulo dei metalli nei sedimenti localizzati in prossimità di scarichi industriali ha raggiunto valori molto elevati rispetto ad aree non interessate allo scarico. E' poi da tener presente che i sedimenti stessi possono agire da "serbatoi" dai quali il metallo può essere ceduto, anche per un tempo molto prolungato dopo che sia cessato il versamento inquinante.

Sebbene siano già stati svolti molti studi che riguardano i metalli pesanti presenti sia nei sedimenti che nelle acque del mare Adriatico solo un piccolo numero di questi lavori affronta il problema della determinazione del mercurio [1-3]. In particolare nella zona del nord Adriatico esistono notevoli fonti di versamento di questo metallo; ad esempio, il fiume Isonzo che trasporta i residui dei depositi di cinabro della regione di Idria, in Slovenia, fino alla

laguna di Marano, nella quale fra l'altro giungono le acque di scarico di un impianto di cloro-soda; la laguna di Venezia che riceve le acque della zona industriale di Porto Marghera con impianti di produzione di cloro-soda e di acetaldeide (per la cui sintesi si utilizza mercurio come catalizzatore) che per parecchi anni hanno versato il mercurio in queste acque. Va notato che la maggior parte delle informazioni disponibili riguardanti il mercurio nel mare Adriatico si riferiscono soprattutto a dati sui sedimenti [4-8].

Per quanto riguarda le acque, Ferrara et al [3] nel 1990 hanno condotto una campagna di campionamento nel mare Adriatico volta a valutare la distribuzione del mercurio disciolto e le frazioni presenti nel particolato, nel plancton e nel sedimento. Il mercurio disciolto è stato determinato usando la spettroscopia di fluorescenza atomica dopo preconcentrazione per adsorbimento su oro. Questi autori hanno trovato valori di concentrazione di mercurio relativamente bassi nell'Adriatico meridionale (2.96 ± 0.71 ng/l) che risultano paragonabili ai limitati dati disponibili nella letteratura per altre aree del bacino Mediterraneo [9-12]. La concentrazione di mercurio disciolto cresce verso nord fino ad un valore medio di 4.07 ± 1.00 ng/l. Tale aumento può essere una conseguenza della degradazione e solubilizzazione del materiale particolato dell'estuario, dalla risospensione dei sedimenti e della presenza di fonti locali di mercurio naturali o antropogeniche. I valori più alti sono stati trovati alla "bocca" del fiume Isonzo e nella laguna di Marano.

Horvat et al [2] hanno usato la spettroscopia di assorbimento atomico senza fiamma per determinare la concentrazione totale di mercurio nelle acque superficiali di diverse parti dell'Adriatico settentrionale, analizzando campioni di acqua non filtrata. Il mercurio determinato dopo la sola riduzione con cloruro

stannoso è stato chiamato "mercurio reattivo" o facilmente riducibile, mentre quello ottenuto dopo lo stesso trattamento preceduto da reazione con agenti ossidanti o radiazioni UV costituisce il "mercurio totale". I valori di concentrazione di mercurio totale trovati nelle acque della zona costiera della Dalmazia variano da 5.4 ± 2.4 ng/l a 32 ± 3 ng/l. I valori più elevati corrispondono a regioni ad alto contributo antropogenico, sia di origine urbana che industriale. Va notato che Mikac et al [13] hanno trovato che più del 85% del mercurio totale è mercurio reattivo.

La Laguna di Venezia (Figura 4.1) ha un'area di circa 550 km^2 ed è collegata al mare Adriatico dalle bocche di porto di Lido, Malamocco e Chioggia. La Laguna presenta una profondità media di -0.6 m e una salinità variabile dal 28 al 36‰. Lo scambio giornaliero di acqua tra il mare e la laguna è di circa $3 \cdot 10^8 \text{ m}^3$. Molti canali naturali attraversano tutta l'area della laguna, nella quale sono stati dragati due canali artificiali principali: il Vittorio Emanuele, nel 1926, lungo ~ 4 km e con una profondità di 10–12 m, ed il Malamocco–Marghera, nel 1978, lungo ~ 15 km e con una profondità di 12–14m, allo scopo di permettere il passaggio di grosse navi verso la zona industriale di Porto Marghera. In venti punti localizzati nell'area di gronda lagunare e costituiti da scoline, canali o stazioni di pompaggio arriva un drenaggio agricolo, con un massimo di $650 \text{ m}^3/\text{s}$ di acqua dolce, proveniente da un territorio di circa 2000 km^2 intensamente coltivato. Oltre ai rifiuti industriali ed agricoli, per decenni la laguna ha ricevuto i rifiuti urbani di Venezia (80000 abitanti) e di Mestre (200000 abitanti) e solo negli ultimi anni sono stati sviluppati o sono in corso di sviluppo adeguati impianti di depurazione sia dei reflui urbani che industriali.

Donazzolo et al [14] hanno studiato la distribuzione orizzontale dei metalli pesanti (Hg, Pb, Zn, Cd, Fe, Ni, Co e Cr) nei sedimenti della Laguna di Venezia. I risultati di questo lavoro hanno indicato la zona industriale di Porto Marghera come la fonte principale di questi metalli. Il mercurio sembra essere trasportato principalmente in associazione con il materiale particellato, mentre le specie solubili di Fe, Zn e Cu sono probabilmente responsabili delle elevate concentrazioni di questi metalli nella zona sudovest della laguna, dove si è osservato un'elevato tenore di carbonio organico. In particolare, questi autori hanno verificato che l'acqua della zona maggiormente inquinata è caratterizzata da bassi potenziali redox (da -100 a 200 mV) e da un ampio intervallo di pH (da 6.0 a 8.7). In queste condizioni la maggior parte dei metalli pesanti esiste in forma solubile, mentre il mercurio è presente principalmente sotto forma elementare o come composti insolubili quali HgS o HgO. La formazione di complessi solubili, ad es. HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} o $\text{HgCl}_3\text{Br}^{2-}$ [15], è impedita dalla bassa salinità (0.5 - 15‰) dell'acqua dei canali industriali. Di conseguenza, questo elemento presenta un breve tempo di residenza come fase solubile nel corpo d'acqua ed è facilmente accumulato nel materiale particellato sospeso e nei sedimenti [16]. Altri metalli pesanti come Pb, Zn, Fe e Cu, che possono essere presenti nella laguna sotto forma di specie solubili [17], hanno un lungo tempo di residenza nell'acqua e quindi possono essere trasportati dalle correnti di marea lontano dai punti di emissione.

I risultati della determinazione del mercurio nei pochi campioni da noi finora esaminati e che verranno qui di seguito presentati, non vogliono fornire indicazioni sul grado d'inquinamento e sulla dinamica ed il ciclo del mercurio nell'acqua lagunare e dell'Alto Adriatico, ma sono volti esclusivamente a

verificare l'applicabilità dei metodi da noi sviluppati all'analisi del mercurio in matrici reali. In questa fase, il nostro scopo è unicamente quello di verificare la validità pratica dello strumento analitico da noi messo a punto. La raccolta di un'adeguata mole di risultati atti a valutare effettivamente la distribuzione del mercurio disciolto in tale ambienti riguarderà eventuali ulteriori studi finalizzati a tale scopo.

4.2 Parte sperimentale

Reagenti

I reagenti chimici usati erano di grado suprapur (Merck). Nella preparazione delle soluzioni di elettrolita di supporto è stata usata acqua Milli-Q ulteriormente purificata per passaggio attraverso una colonna riempita con la resina chelante Chelex 100, opportunamente attivata secondo la procedura raccomandata dal produttore [18].

Tecniche sperimentali e strumentazione:

La concentrazione di mercurio nelle acque marine è di norma molto bassa, anche quando risulta rilevante sotto il profilo dell'inquinamento; inoltre il mercurio è un elemento estremamente volatile. Ciò richiede l'adozione di particolari cautela sia nel campionamento, che nella conservazione dei campioni e nell'esecuzione dell'analisi.

Le misure elettrochimiche per l'analisi delle acque marine sono state realizzate in un "clean lab" in camera a flusso laminare classe 100, cortesemente

messaggi a disposizione dal Gruppo di Chimica Analitica Ambientale del Dipartimento di Scienze Ambientali dell'Università di Venezia, prendendo particolari accorgimenti per evitare la contaminazione dei campioni con mercurio derivante dall'ambiente del laboratorio.

Sono state impiegate celle convenzionali con configurazione a tre elettrodi usando un'elettrodo di Ag/AgCl in KCl saturo come elettrodo di riferimento e una spirale di platino come contro elettrodo.

Gli elettrodi lavoranti di grafite vetrosa modificati con film polimerico di Tosflex o di Nafion sono stati preparati con la procedura descritta nel Capitolo 2.

Tutto il materiale usato nelle analisi di mercurio nei campioni di acqua naturali era stato lavato inizialmente con acqua e detersivo, successivamente con HNO₃ 10%, quindi con HCl suprapur 1 : 10 e quindi condizionato in HCl suprapur a 1 : 100 secondo le procedure raccomandate nella letteratura [19].

Prove in bianco eseguite utilizzando gli elettrodi modificati in soluzioni elettrolitiche purificate con Chelex, non rivelavano la presenza di mercurio.

Nelle misure voltammetriche volte allo studio di speciazione si è utilizzato un potenziostato programmabile EG&G PARC Model 273 controllato da un personal computer attraverso un software EG&C PARC M270. Per l'analisi del mercurio nei campioni naturali è stato utilizzato un potenziostato EG&G PAR Model 384. La scelta di questo strumento è stata fatta considerando che i responsi ottenuti sono caratterizzati da un migliore rapporto segnale/rumore rispetto ad altri strumenti utilizzati negli studi presentati nei capitoli precedenti.

Campioni:

Sono stati analizzati due campioni di acqua della Laguna di Venezia e del mare Adriatico.

I campioni di acqua di mare sono stati prelevati vicino ad una piattaforma del CNR, a otto miglia della costa, a 45°18'9" Nord e 2°30'5' Est. I campioni sono stati raccolti a 50 cm di profondità in bottiglie di vetro previamente condizionate.

L'acqua della laguna di Venezia è stata campionata nel bacino di San Marco. I campioni sono stati prelevati di fronte all'isola di S.Giorgio con una pompa sommergibile di Teflon a circa 1 metro di profondità in condizioni di alta marea.

Dopo il prelievo, i campioni sono stati filtrati attraverso una membrana Millex-HV Millipore di 0.45 µm, quindi sono stati addizionati con 2 ml/l di acido cloridrico Suprapur (30 % w/v) e lasciati ad incubare per almeno 48 ore prima dell'analisi.

4.3 Risultati e discussione

4.3a) Studi di speciazione

In una matrice complessa come l'acqua di mare i metalli pesanti possono essere presenti sotto forma di specie anioniche o cationiche; come evidenziato nel Capitolo 2 di questa tesi, confrontando i responsi voltammetrici ottenuti su elettrodi modificati con Nafion o con Tosflex, è

possibile ottenere informazioni riguardanti specie con cariche ioniche di segno diverso. In questo paragrafo riportiamo i risultati preliminari dell'applicazione di questa metodologia alla speciazione del rame e del mercurio in acqua di mare.

Il confronto dei voltammogrammi ottenuti in soluzioni contenenti Cu^{2+} in presenza di NaCl 0.5 M su elettrodi modificati con Tosflex (Figura 4.2, linea continua) e con Nafion (Figura 4.2, linea tratteggiata), mostra che le correnti di picco anodiche sono molto più alte nel caso dell'elettrodo modificato con film di Nafion; ciò è dovuto al fatto che la specie predominante in soluzione è il catione Cu^{2+} . Esso può penetrare nel film polianionico dove viene preconcentrato, mentre il Tosflex, permselectivo agli anioni, impedisce, in parte, l'entrata del catione Cu^{2+} (cfr. Cap. 2).

Nel caso invece dei quadri voltammetrici relativi ad Hg^{2+} in NaCl 0.5 M, su elettrodo modificato con Nafion (Figura 4.3, linea tratteggiata) non si osserva nessun segnale dato che la specie prevalente è l'anione HgCl_4^{2-} che viene respinto dal film polianionico (Nafion). Come già ampiamente illustrato nel Capitolo 3, questa specie viene, invece, fortemente preconcentrata nel film policationico di Tosflex e nella scansione anodica si osserva un picco di strippaggio corrispondente all'ossidazione di Hg^0 ad Hg_2Cl_2 .

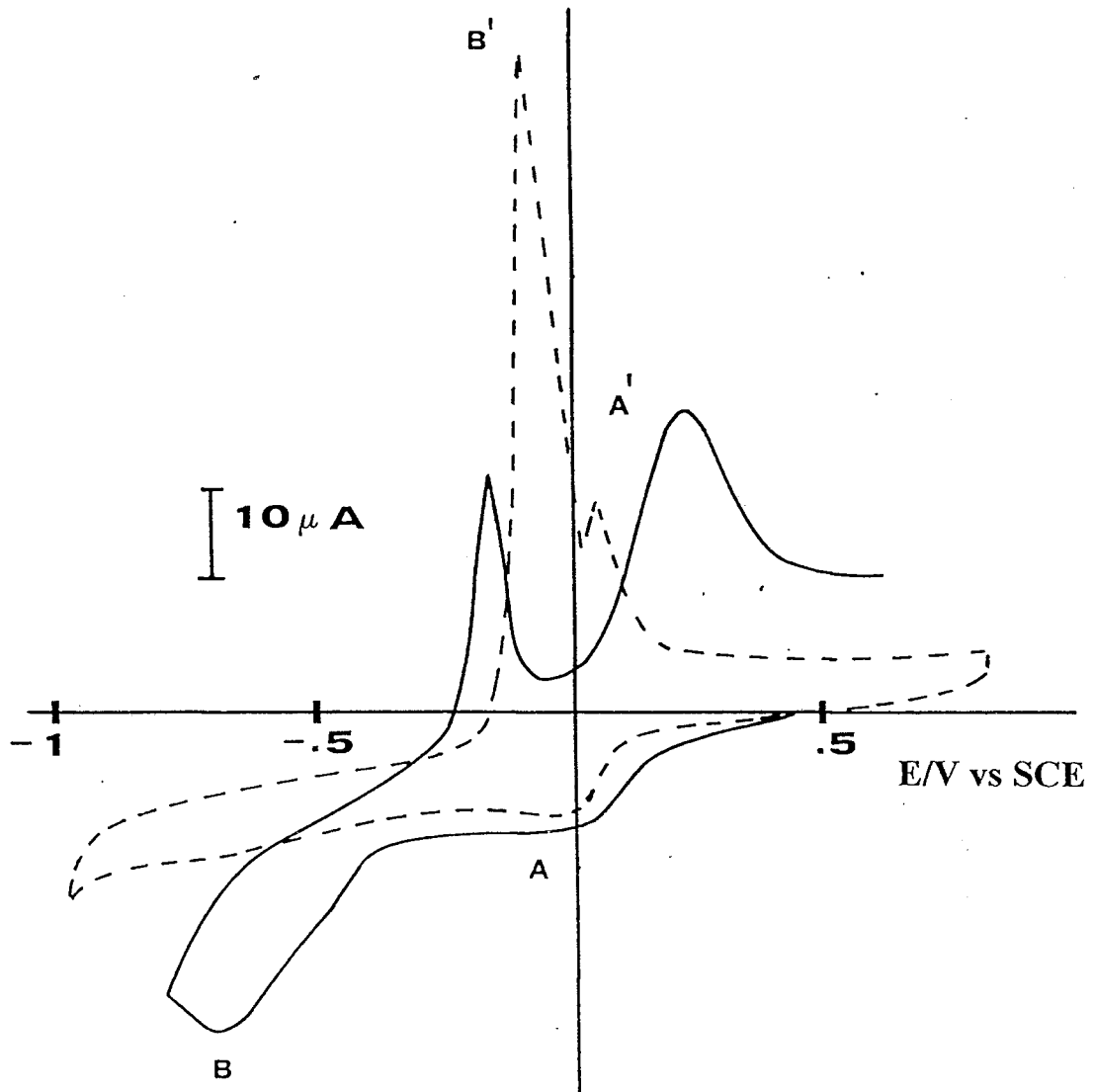


Figura 4.2: Voltammogrammi ciclici registrati in soluzione $\text{Cu}^{2+} 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{NaCl} 0.5 \text{ M}$, tampone acetico 0.1 M ($\text{pH} 4.5$): (---) con elettrodo di grafite vetrosa modificato con Nafion, velocità di scansione 100 mV/s ; (—) con elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex, velocità di scansione 50 mV/s .

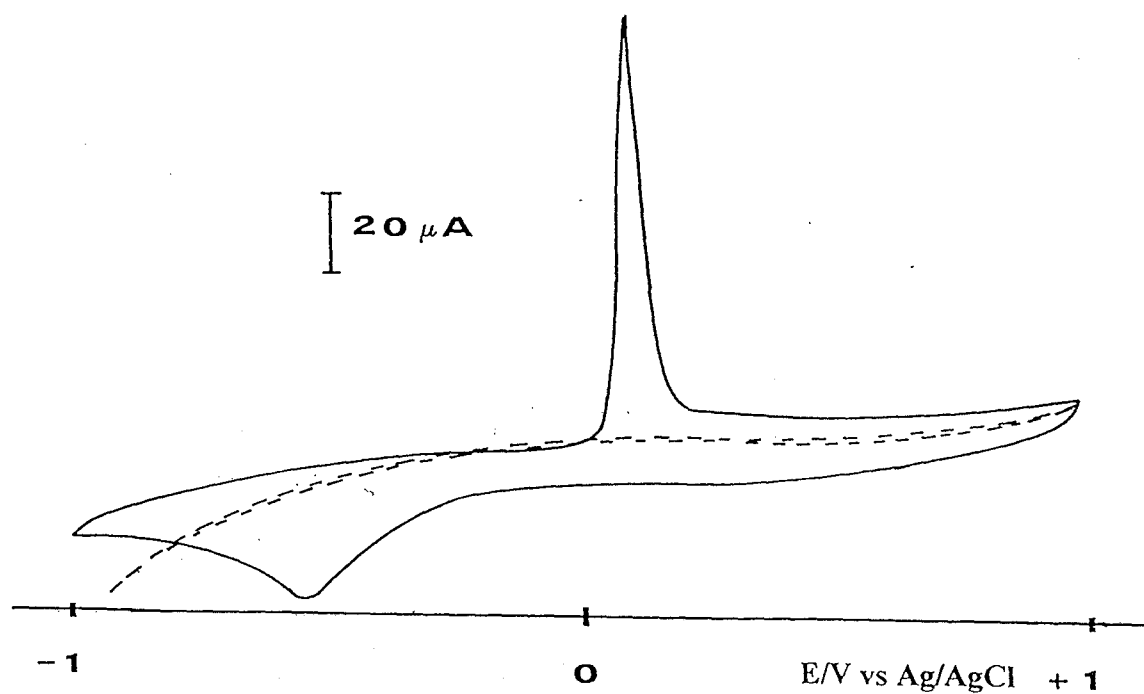


Figura 4.3: Voltammogrammi ciclici registrati in soluzione $\text{Hg}^{2+} 10^{-5} \text{ M}$, NaCl 0.5 M , tampone acetico 0.1 M (pH 4.5): (---) con elettrodo di grafite vetrosa modificato con Nafion, velocità di scansione 50 mV/s ; (—) con elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex, velocità di scansione 50 mV/s .

Tenendo presente questi comportamenti, elettrodi modificati con Tosflex e con Nafion sono stati immersi in un campione di acqua del mare Adriatico addizionata con tampone acetico 0.1 M, pH 4.5; dopo un tempo di 20 minuti di preconcentrazione per scambio ionico, sotto agitazione, e uno step di 600 s di elettrodeposizione a -500 mV (vs Ag/AgCl), sono stati ottenuti i voltammogrammi in DPV riportati in Figura 4.4, per l'elettrodo modificato con Nafion, e in Figura 4.5, per quello modificato con Tosflex.

Il quadro voltammetrico ottenuto sull'elettrodo modificato con Nafion (Figura 4.4) presenta un picco a -438 mV corrispondente all'ossidazione del piombo e un picco a -78 mV per l'ossidazione del rame. Invece sull'elettrodo modificato con Tosflex (Figura 4.5) non è più visibile il picco del piombo, ma compaiono tre nuovi picchi: due sono relativi all'ossidazione del rame in due steps: il primo, a -266 mV, dà origine al CuCl_2^- che viene incorporato al film di Tosflex, e il secondo, a 112 mV, corrisponde all'ossidazione del Cu(I) a Cu(II); un terzo picco a 48 mV, corrisponde all'ossidazione di Hg^0 a Hg_2Cl_2 .

L'esame di tali risultati permette di concludere, in via preliminare, che il piombo può penetrare nel film di Nafion e non in quello di Tosflex, perciò deve essere presente sotto forma di una specie cationica, probabilmente PbCl^+ ; il rame può penetrare in entrambi i film, quindi è più probabilmente presente sotto forma di specie neutra (CuCl_2 o $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), mentre il mercurio, che è stato osservato solo sull'elettrodo modificato con Tosflex, deve essere presente in forma anionica (HgCl_4^{2-}). Nelle condizioni di pH acido da noi adottate è presumibile che i complessi con leganti naturali organici siano dissociati e non influenzino i responsi ottenuti.

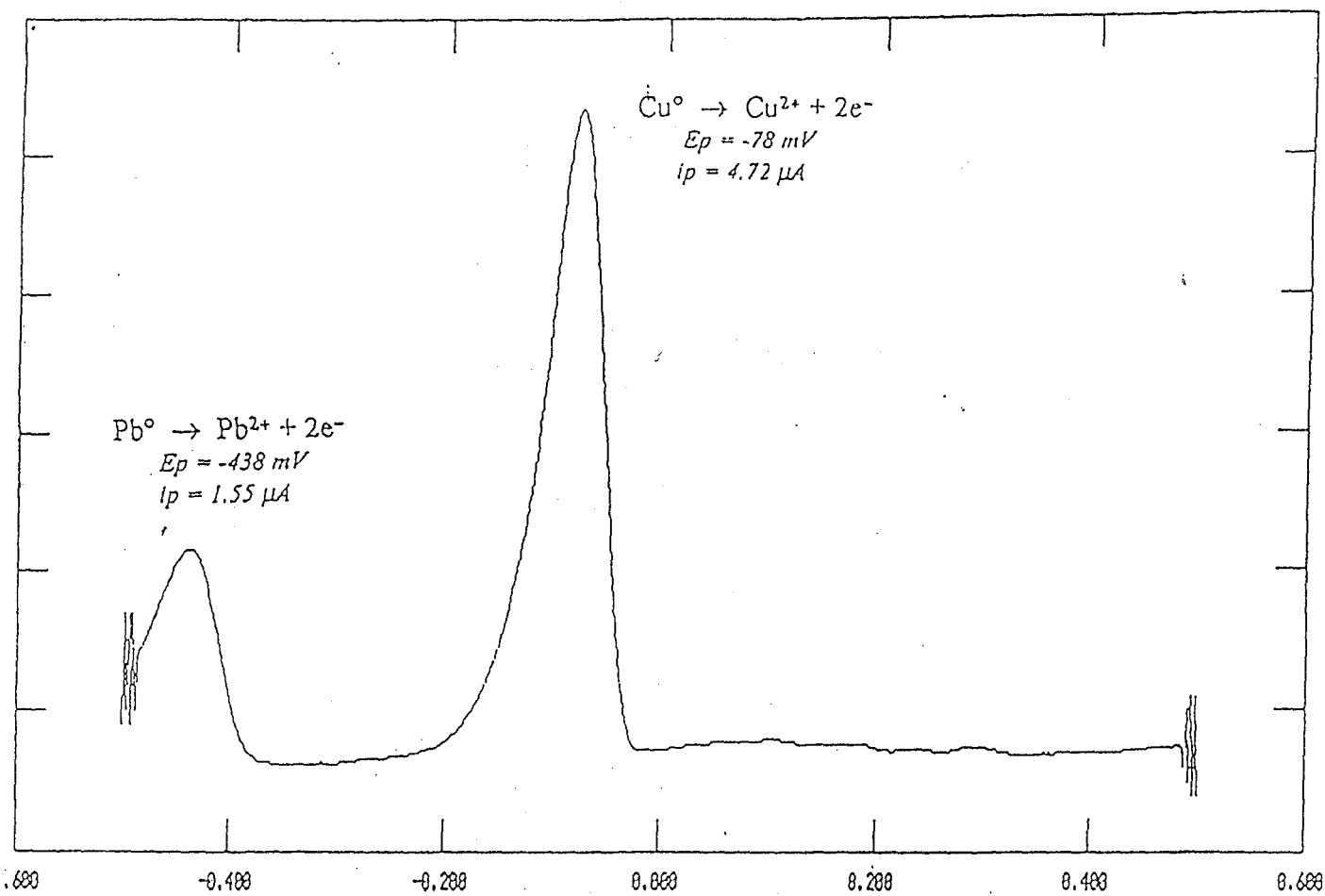


Figura 4.4: Voltammogramma in DPV registrato con elettrodo di grafite vetrosa modificato con Nafion in acqua di mare (tampone acetico 0.1 M pH 4.2), deposizione a -600 mV vs Ag/AgCl durante 600 s, altezza di impulso 25 mV, ampiezza di impulso 25 ms.

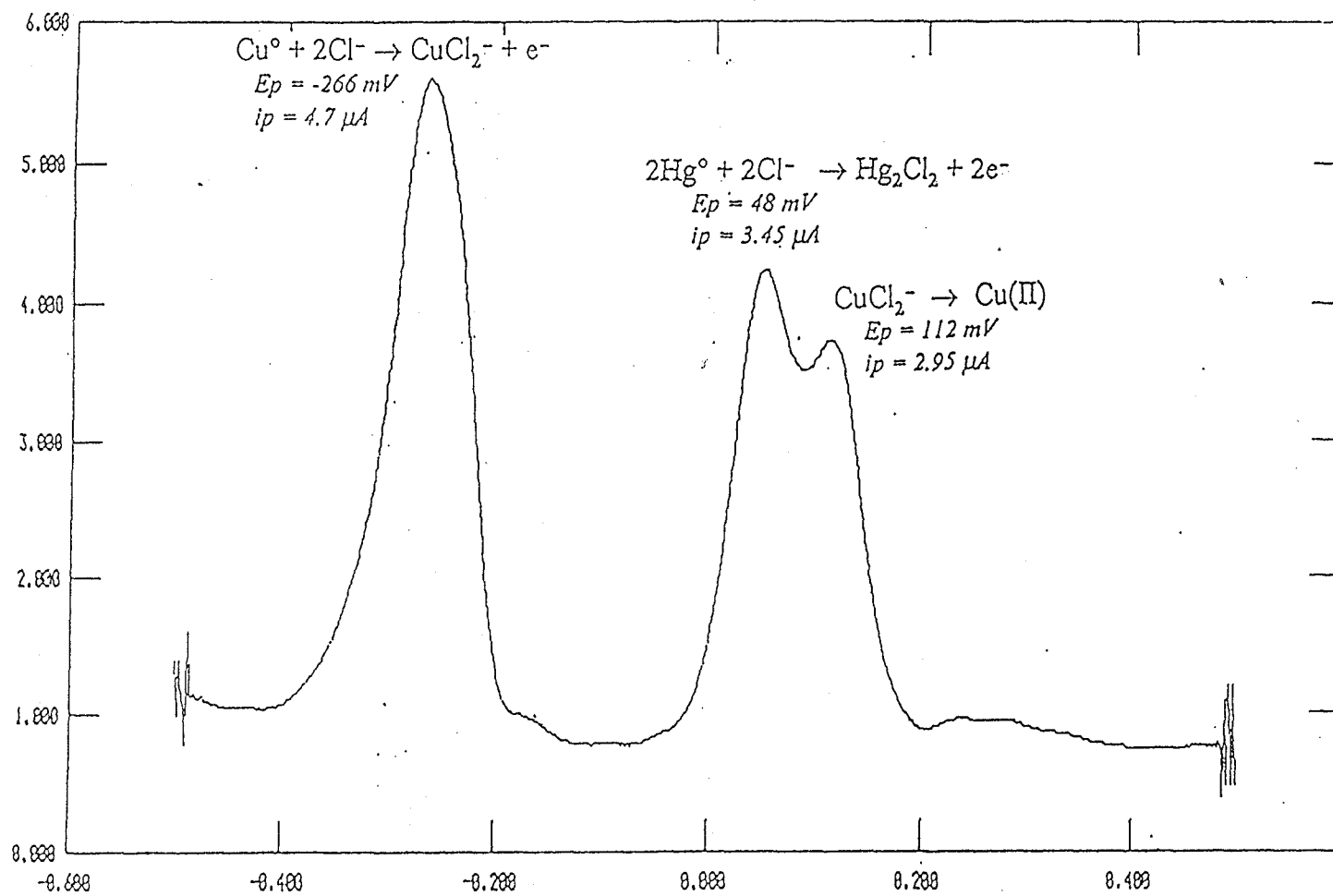


Figura 4.5: Voltammogramma in DPV registrato con elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex in acqua di mare (tampone acetico 0.1 M pH 4.2), nelle stesse condizioni indicate in Figura 4.4.

I risultati di queste prove preliminari di speciazione trovano conferma nella letteratura [21] e ci permettono di proporre la voltammetria di scambio ionico come una tecnica capace di rivelare selettivamente specie elettroattive dello stesso metallo che differiscono per il segno della loro carica ionica. L'applicazione di questo tipo di studio a campioni di acque naturali in opportune condizioni di pH e, con una scelta adeguata del materiale del film potrebbe consentire anche la determinazione quantitativa e la rivelazione selettiva di specie particolarmente tossiche (ad es. HgCH_3^+), anche in presenza di un largo eccesso di interferenti.

4.3 b) Determinazione del mercurio in campioni di Acqua della laguna di Venezia e del mare Adriatico

I risultati ottenuti nello studio del comportamento elettrochimico del mercurio su elettrodi di grafite vetrosa modificati con Tosflex e riportati nel Capitolo 3, uniti alle osservazioni presentate nel precedente paragrafo, hanno consentito la messa a punto di un metodo atto alla determinazione del mercurio disciolto in campioni di acqua della Laguna di Venezia e dell'Alto Adriatico.

La procedura sperimentale adottata è costituita di due fasi: una prima di attivazione dell'elettrodo modificato e una seconda fase di misura vera e propria. Entrambe le fasi sono state condotte direttamente nella soluzione del campione.

1. Fase di attivazione dell'elettrodo:

(a) Polarizzazione dell'elettrodo modificato a -700 mV per 5 min;

(b) scansione anodica in DPV (velocità di scansione 10 mV/s) da -700 mV a +500 mV;

(c) se nella scansione (b) si osservano dei picchi di stripping, si ripetono altre scansioni da -200 mV a +500 mV fino alla completa scomparsa di tali picchi.

2. Fase di misura:

(a) preconcentrazione dell'analita (HgCl_4^{2-}) per scambio ionico sull'elettrodo a disco rotante di grafite vetrosa modificato con Tosflex per 10 minuti a 2000 rpm in condizione di circuito aperto;

(b) deposizione a -200 mV, elettrodo rotante a 2000 rpm per 10 min per l'analisi di acqua della laguna e per 15 min per l'analisi dell'acqua di mare;

(c) step di equilibrizzazione per 10 s a -200 mV, senza rotazione;

(d) scansione anodica di rivelazione in voltammetria a impulso differenziale, senza rotazione, ampiezza dell'impulso 25 mV; step time 0.5 s, scan increment 5 mV, velocità di scansione 10 mV/s.

La concentrazione di mercurio è stata quantificata con il metodo delle aggiunte standard, per estrapolazione dell'intercetta con l'asse x delle rette di calibrazione ottenute [22].

In Figura 4.6 è presentato un tipico voltammogramma DPV, registrato con elettrodo modificato con Tosflex secondo la procedura da noi proposta, relativo a un campione di acqua della Laguna di Venezia, acidificato a pH 2 con HCl Suprapur. Il voltammogramma presenta un picco di riossidazione molto ben risolto, con una corrente di picco di 2.15 μA , ad un potenziale di 55 mV. Mediante aggiunte standard di mercurio al campione è stata ottenuta la curva di calibrazione mostrata in Figura 4.7. Essa presenta una buona linearità,

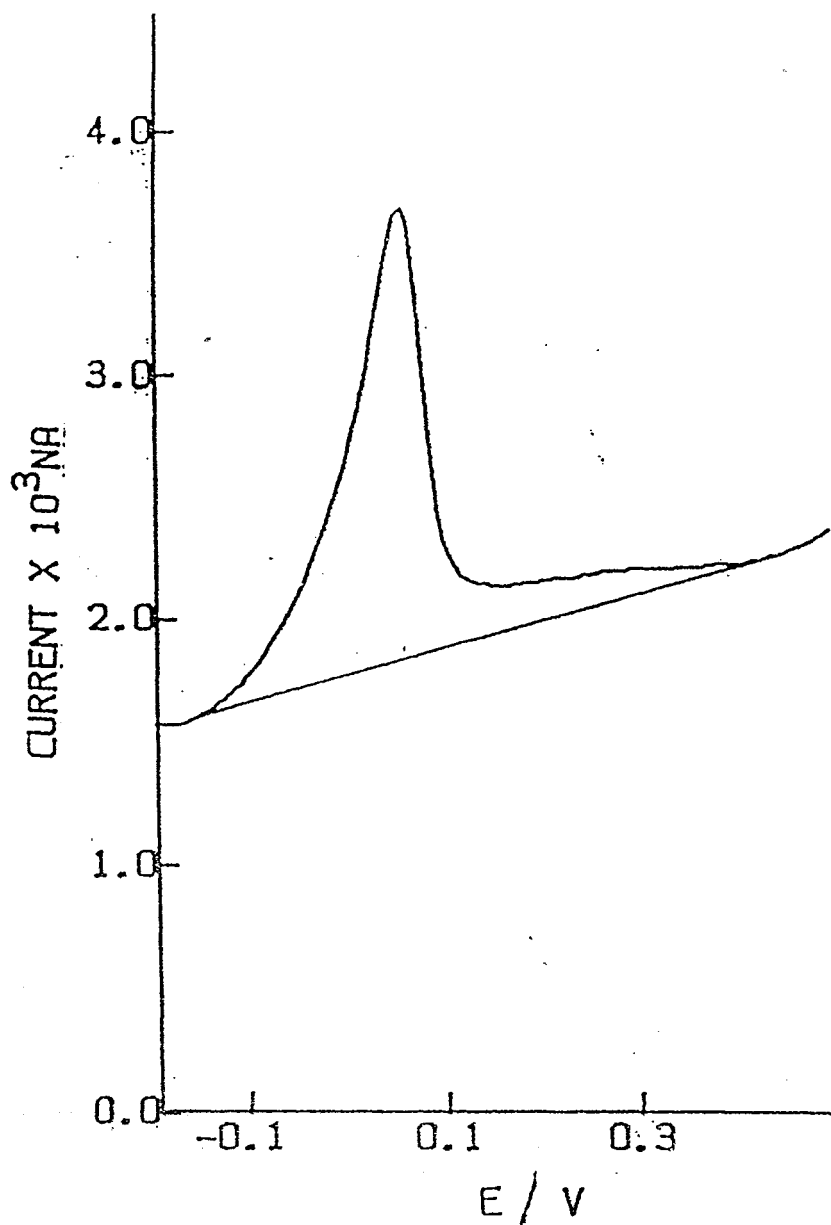


Figura 4.6: Voltammogramma DPV registrato su elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex relativo ad un campione di acqua della Laguna di Venezia acidificato con HCl (pH 2.0); preconcentrazione per scambio ionico: 10 min a 2000 rpm in condizioni di circuito aperto; riduzione: 10 min a -200 mV vs Ag/AgCl a 2000 rpm; stripping a 0 mV, altezza di impulso 25 mV, velocità di scansione 10 mV/s.

almeno nell'intervallo di concentrazione considerato. La concentrazione di mercurio, ottenuta come media di 5 determinazioni indipendenti (\pm deviazione standard), è risultata $4.2 (\pm 1.2) 10^{-10}$ M, pari a $84 (\pm 24)$ ng/l.

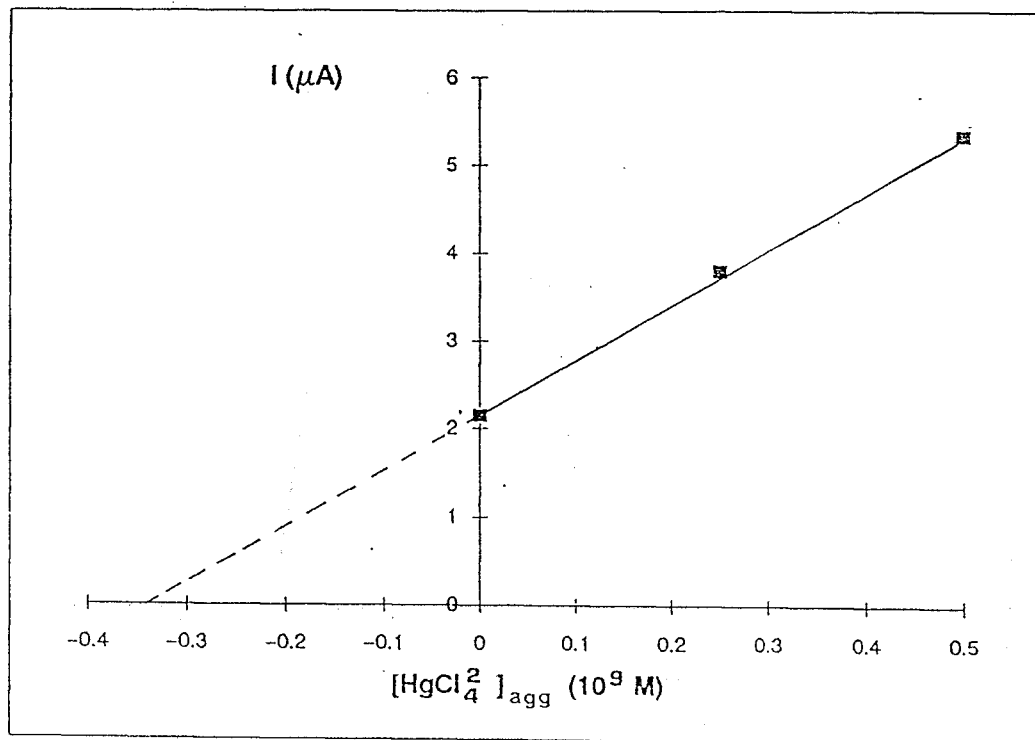


Figura 4.7: Retta di calibrazione ottenuta con elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex per l'analisi di Hg^{2+} relativo ad un campione di acqua della Laguna di Venezia nelle stesse condizioni della Figura 4.6.

In Figura 4.8 è presentato un voltammogramma DPV, ottenuto con elettrodo modificato con Tosflex, relativo ad un campione di acqua del mare Adriatico, acidificato a pH 2 con HCl suprapur. Anche in questo caso si osserva un picco di riossidazione molto ben risolto, con una corrente di picco di 1.88 μ A, ad un potenziale di 38 mV. La curva di calibrazione, ottenuta mediante aggiunte standard di mercurio ed illustrata in Figura 4.9, presenta un ampio intervallo di linearità. Analogamente alla determinazione effettuata nel campione della Laguna, la concentrazione di mercurio è stata ricavata come media di cinque determinazioni indipendenti (\pm deviazione standard) ed è risultata $1.6 (\pm 0.5) 10^{-10}$ M, pari a 32 (± 10) ng/l.

Il confronto tra questi dati indica un aumento di 2.6 volte in concentrazione di mercurio, passando dal mare alla Laguna. Una simile tendenza, osservata anche per altri metalli pesanti [23], è prevedibile se si considera l'input di origine antropogenica di inquinanti nella laguna, sia dalla città di Venezia che dalla vicina zona industriale di Porto Marghera.

La maggior concentrazione di altri metalli pesanti nel campione della Laguna rispetto all'acqua dell'Adriatico risulta evidente anche dal confronto della forma dei voltammogrammi delle Figure 4.6 e 4.8. Infatti, si può osservare che il picco di riossidazione relativo al campione della Laguna presenta una forma più allargata di quello relativo all'acqua dell'Adriatico, con una maggior pendenza della linea di base; inoltre, va notato che la spalla relativa al rame e localizzata ad un potenziale di 230 mV, è molto più marcata nel caso dell'acqua della Laguna.

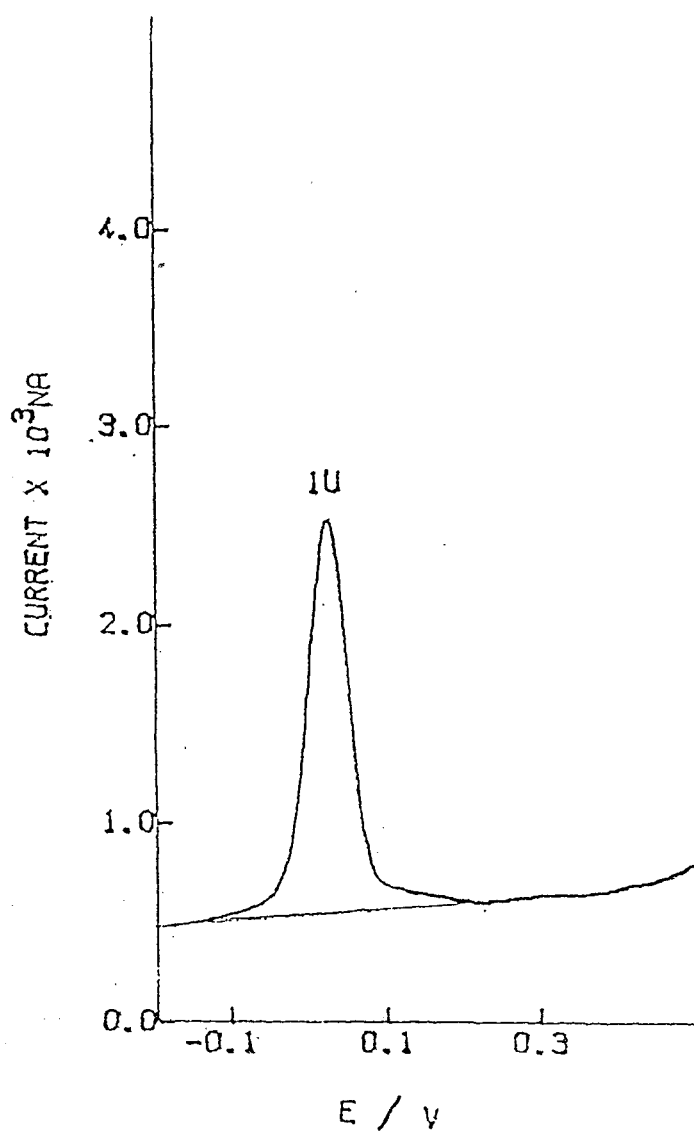


Figura 4.8: Voltammogramma DPV registrato su elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex relativo ad un campione di acqua del mare Adriatico acidificato con HCl (pH 2.0); preconcentrazione per scambio ionico: 15 min a 200 rpm in condizioni di circuito aperto; riduzione 15 min a -200 mV vs Ag/AgCl a 2000 rpm; stripping a 0 rpm, altezza di impulso 25 mV, velocità di scansione 10 mV/s.

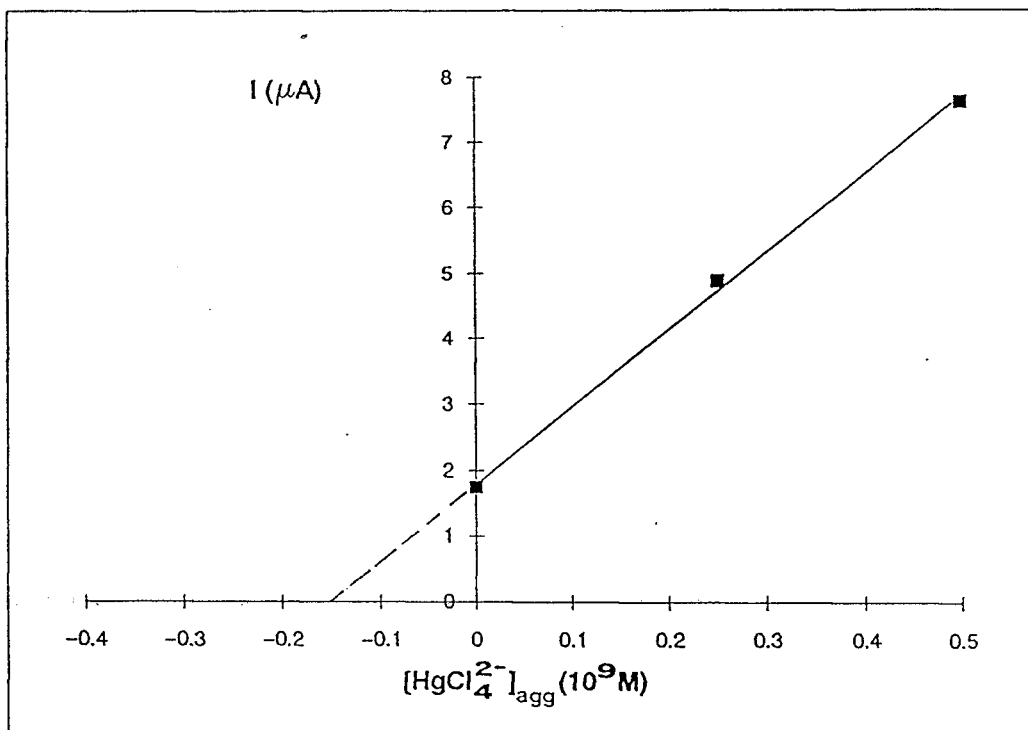


Figura 4.9: Retta di calibrazione ottenuta su elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex per l'analisi di Hg^{2+} nel campione di acqua del mare Adriatico, nelle stesse condizioni della Figura 4.8.

I valori di concentrazione di mercurio risultano abbastanza elevati in entrambi i campioni. Sono, comunque, entro l'ordine di grandezza di altre determinazioni in zone di grande influenza antropogenica, come le acque

costiere dell'Adriatico centrale, versante italiano [1] e dell'Adriatico centro-settentrionale, versante dalmata [2]. E' però da ribadire che i risultati qui presentati, provenienti da due soli campioni, non pretendono di dare indicazioni sul grado di inquinamento legato alla presenza di mercurio in queste acque, ma intendono illustrare la validità della tecnica analitica da noi messa a punto.

Bibliografia

- (1) E.Benetti, A.Bernardini, G.Paoloni, L.Mazzarin, S.Savini and E.Comunian, *Inquinamento*, 1 (1979) 31.
- (2) M.Horvat, T.Zvonaric and P.Stegnar, *Acta Adriat.*, 28 (1987) 59.
- (3) R.Ferrara and B.E.Maserti, *Mar. Chem.*, 38 (1992) 237.
- (4) R.Selli, M.Frignani e P.Giordani, *Atti Conv. Accad. Naz. Lincei*, Roma, 31 (1977) 169.
- (5) R.Donazzolo, O.H. Merlin, L.Menegazzo Vitturi, A.A.Orio, G.Perin e G.Semenzato, *IVes Journées Estud. Pollutions*, CIESM, Antalya, (1979) 245.
- (6) L.Majori, G.Nedoçlan, G.B.Madonutti e F.Daris, *IVes Journées Estud. Pollutions*, CIESM, Antalya (1979) 237.
- (7) P.Stegnar, I.Vukadin, B.Smodis, A.Vakselj and A.Prošenc, *Ves Journées Etud. Pollution*, CIESM, Cagliari, (1980) 595.
- (8) A.A.Orio, *FAO, FIPL/R 325 (Suppl.)* (1986) 125.
- (9) G.Copin-Montegut, Ph.Couran and F.Laumond, *FAO; FILP/R325 (Suppl.)*, (1986), 51.

- (10) R.Ferrara, C.Barghigiani, A.Scritti and A.Petrosino. *Mar. Chem.*, 18 (1986) 227.
- (11) R.Ferrara and B.E.Maserti, *Mar. Pollut. Bull.*, 19 (1988) 387.
- (12) R.Ferrara, B.E.Maserti, M.Morelli and M.A.PAnichi, *Mar. Poll. Bull.*, 21 (1990) 154.
- (13) N.Mikac, Z.Kwokal, K.May and M.Branica, *Mar. Chem.*, 28 (1989) 109.
- (14) R.Donazzolo, A.A.Orio and G.Perin, *Oceanologica Acta*, 1 (1984) 25.
- (15) D.Dyrssen and M.Wedborg, *Equilibrium Calculation of the Speciation of elements in seawater, The Sea: ideas and observation on progress in the study of the sea, ed. E.D.Goldberg, Vol. 4, New York, Wiley Interscience (1974) p.181.*
- (16) R.E.Cranston and D.E.Buckley, *Environ. Sci. Tech*, 6 (1972) 274.
- (17) D.R.Kester, *Chemical Speciation in sea water in: The nature of seawater, ed. E.D.Goldberg, Dahlen Konferenzen, Berlin 17-41 (1975).*
- (18) Bio - Rad, Guide to Ion Exchange, Catalog Number 140-997.
- (19) L.Mart., *Fresenius Z.Anal. Chem.*, 296 (1979) 350.
- (20) J.W.Moore and S.Ramamoorthy, *Heavy metals in Natural Waters: applied monitoring and impact assessment*; Springer-Verlag, New York, (1984) Cap.5 e 7.
- (22) G.W.Ewing, *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, McGraw-Hill, Singapore (1985).
- (21) T. M.Florence, *Analyst*, 111 (1986) 489.
- (23) G.Capodaglio; G.Scarponi; P.Cescon; *In Environmental Contamination*, Ed. A.A.Orio; CEP Consultants, (1988) 405.

Appendice A

PROVE PRELIMINARI PER L'IMPIEGO DELLA VOLTAMMETRIA AD ONDA QUADRA MULTIPLA NELL'ANALISI DI ULTRATRACCE

A.1 Introduzione

Lo sviluppo delle tecniche voltammetriche ad impulso di potenziale, quali la voltammetria normale impulsata (NPV), la voltammetria differenziale impulsata (DPV), da noi utilizzato nella determinazione di mercurio in acqua marine (cfr. Capitolo 4) e la voltammetria ad onda quadra (SWV), che riducono drasticamente il contributo della corrente capacitiva al segnale, hanno migliorato notevolmente la sensibilità, l'accuratezza e la precisione dei metodi elettroanalitici. Al fine di migliorare ulteriormente le già notevoli prestazioni fornite da queste tecniche, in tempi recentissimi sono stati sviluppati nuovi metodi che, impiegando sequenze di impulsi multipli, cercano di ridurre ulteriormente gli effetti negativi dovuti al processo di carica del doppio strato elettrico e di minimizzare i rumori parassiti.

Chevalet e collaboratori [1-3] hanno recentemente messo a punto una nuova tecnica ad impulsi multipli denominata *Multiple Square Wave Voltammetry*, MSWV; i fondamenti teorici di questo nuovo metodo sono riportati in letteratura [1], ne accenniamo qualitativamente qui di seguito.

Come illustrato in Figura A1, in questa tecnica, ad ogni gradino di una staircase viene sovrapposta una sequenza di impulsi quadri. In particolare ΔE_s è l'altezza del gradino di potenziale della staircase e ΔE è l'altezza

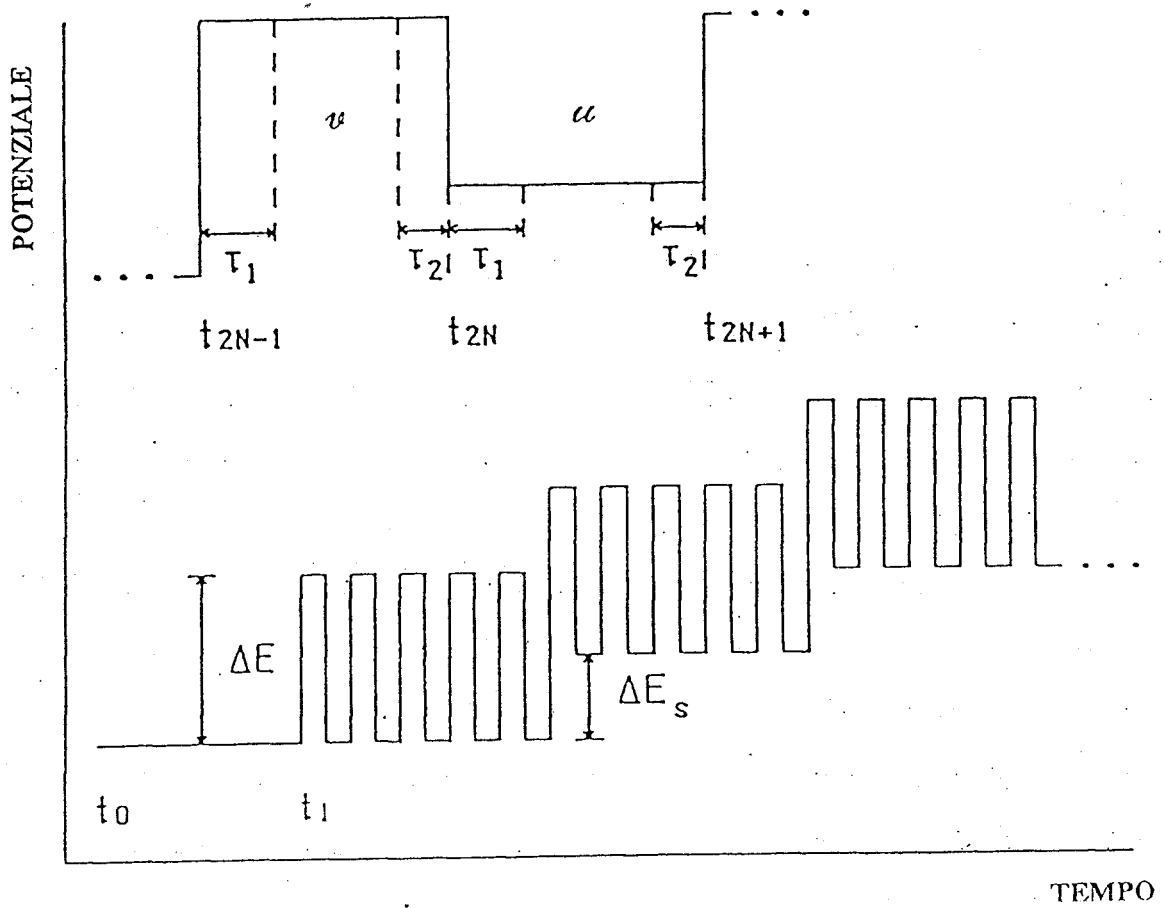


Figura A.1: Forma dell'onda quadra in MSWV.

dell'onda quadra sovrapposta ad ogni gradino della staircase; i semiperiodi pari e dispari dell'onda quadra hanno durata u e v , rispettivamente.

La teoria della MSWV e la sua verifica sperimentale sono state sviluppate sia per la misura di corrente che di carica, risultando quest'ultima più conveniente per misure di bassi livelli di concentrazione. Nel caso in cui la corrente sia il parametro misurato, essa viene campionata al tempo τ_2 di ogni semi-periodo, in modo tale da garantire il decadimento della corrente capacitiva. Nel caso di misure di carica, essa viene campionata nell'intervallo di tempo compreso tra τ_1 e τ_2 di ogni semiperiodo. In entrambe i casi, la somma dei valori assoluti dei responsi registrati su ogni sequenza d'impulsi sovrapposti ad ogni gradino in funzione del potenziale del rispettivo gradino, dà il responso finale. Il responso ha la forma di un picco che risulta simmetrico quando la durata dei semiperiodi u e v è uguale.

Il responso osservato può essere formalmente diviso in due parti: la prima corrisponde al contributo della staircase e la seconda rappresenta il contributo dell'onda quadra sovrapposta ai gradini della staircase. La componente del responso ascrivibile alla staircase varia molto poco con il numero M di periodi applicati ad ogni gradino, mentre l'altra componente varia quasi linearmente con M ; quindi l'influenza della staircase diminuisce all'aumentare di M . Inoltre tale influenza diminuisce all'aumentare del rapporto $\Delta E/\Delta E_s$. Ad esempio, per $M=1$ (caso della semplice SWV) e per $\Delta E = \Delta E_s$ il contributo della staircase è di circa il 30% del responso osservato. Tale contributo risulta inferiore all'incertezza sperimentale per un rapporto $\Delta E/\Delta E_s \geq 10$. Conseguentemente, nella MSWV basta un piccolo numero di

impulsi quadri sovrapposti per far sì che l'influenza della staircase diventi trascurabile.

In base all'analisi teorica e ai responsi ottenuti in diverse condizioni sperimentali, è stato verificato [2, 3] che si ottengono i migliori risultati operando:

- 1) con impulsi dello stesso segno dei gradini dello staircase, cioè, ΔE_s e ΔE hanno la stessa polarità;
- 2) con semiperiodi degli impulsi di uguale durata, $u = v$;
- 3) con τ_1 pari al 22% del semiperiodo dell'impulso ($\tau_1/v = 0.22$);
- 4) con il maggior numero possibile di impulsi per gradino dello staircase.

I valori di ΔE_s sono dell'ordine di 4-10 mV e quelli di ΔE variano tra 10 e 120 mV.

Si fa notare che per valori di $\Delta E/\Delta E_s > 10$ il picco MSWV si situa ad un potenziale pari a $E_{1/2} - \Delta E/2$.

Questa tecnica risulta più sensibile delle altre tecniche impulsive:

- per l'aumentato valore assoluto della corrente o della carica misurata, essendo il risultato finale corrispondente alla somma dei valori assoluti registrati ad ogni impulso della sequenza;
- per effetto della riduzione dei rumori casuali operata dall'operazione di somma succitata;
- a seguito della riduzione dell'influenza della staircase all'aumentare del numero di periodi applicati ad ogni gradino.

Inoltre, operando un'adeguata scelta del tempo di campionamento τ_1 ed essendo la MSWV una tecnica sostanzialmente "lenta", è possibile ridurre

considerevolmente gli effetti della corrente capacitiva e del caricamento del doppio strato elettrico.

A.2 Strumentazione:

Per l'applicazione della tecnica MSWV è stato sviluppato un particolare apparato di misura, concepito, inizialmente, per l'uso con elettrodo a goccia di mercurio. Il dispositivo sperimentale è costituito da tre parti: (i) la cella elettrochimica; (ii) il sistema di controllo dei tempi; e (iii) il sistema contenente il controllo analogico, i circuiti di misura ed il generatore di funzioni.

La cella elettrochimica è un normale elettrodo a goccia di mercurio, costruito con molta cura onde evitare qualsiasi tipo di contaminazione, poichè lo scopo è l'analisi di ultratracce dell'analita. Le gocce di mercurio debbono avere un volume molto ben definito e controllato.

Nei sistemi a impulsi multipli il controllo dei tempi è critico, poichè in questo caso, a differenza dei sistemi a impulso unico, gli errori si accumulano rapidamente: ogni responso è influenzato dall'insieme dei tempi precedenti.

Il cronogramma di un ciclo di operazioni a impulsi multipli di potenziale è illustrato nella Figura A.2, dove sono rappresentati gli eventi successivi che avvengono durante la vita di una goccia di mercurio, relativi sia alle correnti che alle cariche. Nel cronogramma di questa figura si possono distinguere due tipi di segnale: un primo gruppo di segnali si riferisce ai parametri essenziali per l'esecuzione della misura, ad esempio il

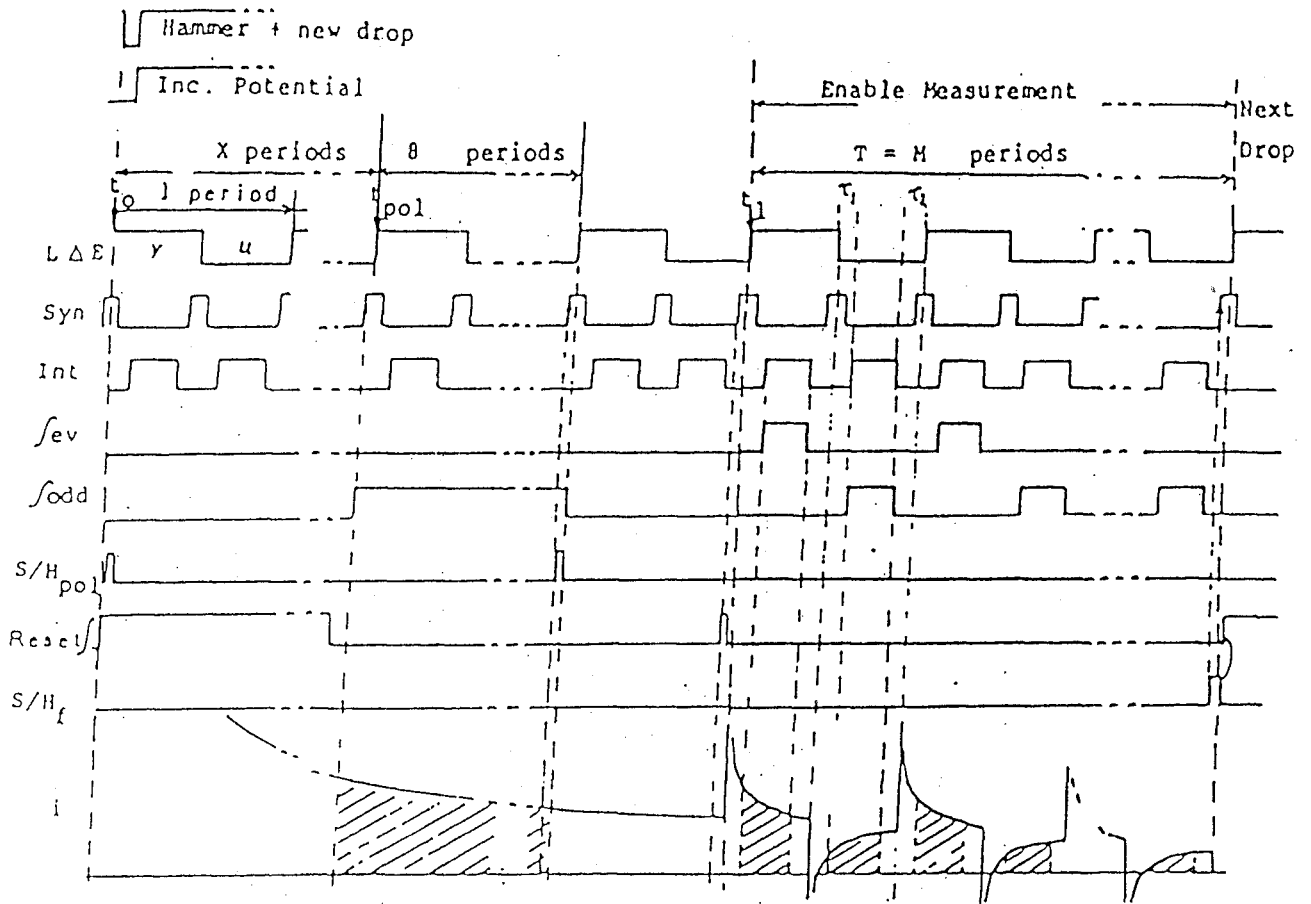


Figura A.2: Cronogramma delle operazioni di controllo dei tempi.

ritardo prima della applicazione della sequenza di impulsi, i tempi dei periodi di integrazione, ecc; un secondo gruppo riguarda le operazioni non legate alla sequenza in tempo reale, ad esempio, l'azzeramento degli integratori, il campionamento dei segnali, il dislocamento della goccia, ecc. La differenza tra questi due tipi di segnali consiste nel fatto che i primi necessitano di un'altissima precisione dei valori dei parametri temporali, mentre per i secondi questa non è una condizione critica. In Figura A.2 si osservano i tempi di campionamento della corrente polarografica, t_{pol} ed i segnali logici, "LAE", "Int" e "Syn", che comandano e sincronizzano la sequenza degli eventi. La massima precisione nel controllo del modulo condizionatore è assicurata dalla sincronizzazione dei segnali logici di comando. Il secondo tipo di segnale è illustrato dal seguente esempio: dopo il passaggio di M periodi e dopo che l'ultima integrazione dispari è stata realizzata, il fronte dell'impulso "Syn" fa partire l'impulso di breve durata destinato al campionamento finale (S/Hf) e la cui parte discendente è utilizzata per riportare a zero l'integratore. Questi due eventi non sono critici, poichè la sequenza successiva viene nuovamente sincronizzata con il successivo segnale "Syn".

Il dispositivo che produce la sequenza di segnali in tempo reale è centrato su un orologio di precisione a quarzo (che presenta un errore relativo di frequenza dell'ordine di 10^{-6}) e di una memoria caricabile sia direttamente sia tramite un computer. I segnali fondamentali vengono memorizzati e quindi "condizionati" per essere presentati nella forma desiderata. Tutti i parametri possono essere modificati entro un largo intervallo di variazione. La sincronizzazione è controllata con la massima precisione grazie alla

possibilità di porre in fase l'orologio con il sistema che azzeri gli eventuali sfasamenti di sincronismo. Poichè il sistema di controllo dei tempi ha un'importanza fondamentale per la misura, tutte queste funzioni sono controllate in tempo reale con l'aiuto di un analizzatore logico rapido. I tempi t_{pol} e i tempi totali di applicazione degli impulsi T, sono ottenuti come multipli del periodo $u + v$.

La parte analogica dello strumento ha come elementi principali un potenziostato ed un convertitore corrente-tensione. Le misure di carica sono ottenute dalla combinazione di due segnali opposti tramite commutatori analogici all'interno dell'integratore. Questi commutatori controllano il campionamento e l'integrazione della corrente, la memorizzazione dell'informazione sommata alla fine di una sequenza e l'azzeramento degli integratori. Due campionatori bloccati permettono la misura del segnale alla fine di ogni sequenza. Un circuito DAC genera i gradini di potenziale, oltre alla polarità e alla durata delle onde scelte. Un'altro circuito è utilizzato per introdurre e modificare l'altezza e la polarità di ΔE e di ΔE_s in funzione del tempo.

In Figura A.3 è presentato uno schema del circuito elettronico della strumentazione. Un'attenzione particolare è stata dedicata alla realizzazione dell'apparecchiatura allo scopo di minimizzare tutti i rumori a livello di circuito e di aumentare la stabilità dell'insieme. In tutto il circuito sono stati usati amplificatori operazionali a bassissimo rumore; nel convertitore corrente-tensione e nell'adattatore d'impedenza dell'elettrodo di riferimento sono stati utilizzati amplificatori a bassa corrente e alta impedenza. L'uso di un'alimentazione a basso rumore di fondo e ad alta stabilità e la separazione

delle linee di terra logiche ed analogiche eliminano le interferenze e contribuiscono largamente ad una migliore prestazione del sistema. I segnali di potenziale e di responso di corrente e di carica sono filtrati attraverso filtri di ordine elevato. Gli elementi di commutazione (semiconduttori) sono caratterizzati da una bassa perdita.

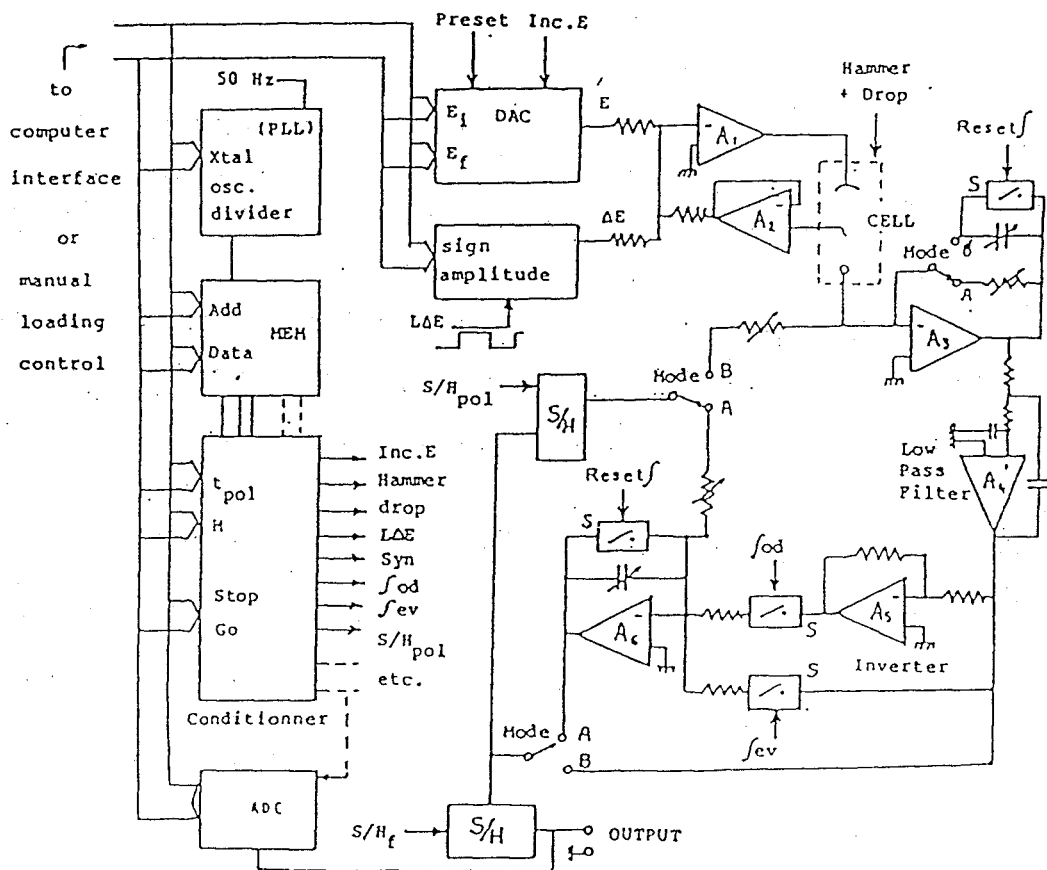


Figura A.3: Diagramma a blocchi dello strumento per MSWV.

A.3 Risultati preliminari e discussione:

Nel lavoro sperimentale realizzato, si è, dapprima verificato il comportamento della MSWV su un'elettrodo solido, utilizzando sia un'elettrodo di grafite vetrosa che un'elettrodo di grafite vetrosa modificato con film di Tosflex. La caratterizzazione preliminare dell'elettrodo è stata eseguita esaminando il comportamento della coppia reversibile $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, in soluzione di KCl 0.1 M.

Innanzitutto è stato necessario modificare l'intervallo di potenziale generato dallo strumento, poichè questo era predisposto per lavorare con elettrodi a goccia di mercurio e quindi a potenziali negativi.

Abbiamo quindi esaminato l'effetto della variazione di alcuni parametri sperimentali, quali il numero e l'altezza degli impulsi, il fattore di guadagno, la sensibilità, ecc., diminuendo nel contempo, la concentrazione dell'analita in soluzione in modo da verificare la sensibilità della MSWV con gli elettrodi modificati da noi adottati.

In Figura A.4 è mostrato un tipico volt-coulogramma MSWV registrato con un'elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex, relativo ad una soluzione di $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ $2.4 \cdot 10^{-3}$ M, in KCl 0.1 M. I parametri della MSWV sono riportati in figura. In questo volt-coulogramma si osserva un picco molto ben definito ad un potenziale di 102 mV, in cui la grandezza misurata è la carica consumata nella riduzione dell'analita.

Il principale effetto negativo dovuto alla presenza del film polimerico è stato un notevole aumento dell'influenza del processo di caricamento del doppio strato. E' stato però possibile neutralizzare tale effetto negativo imponendo un

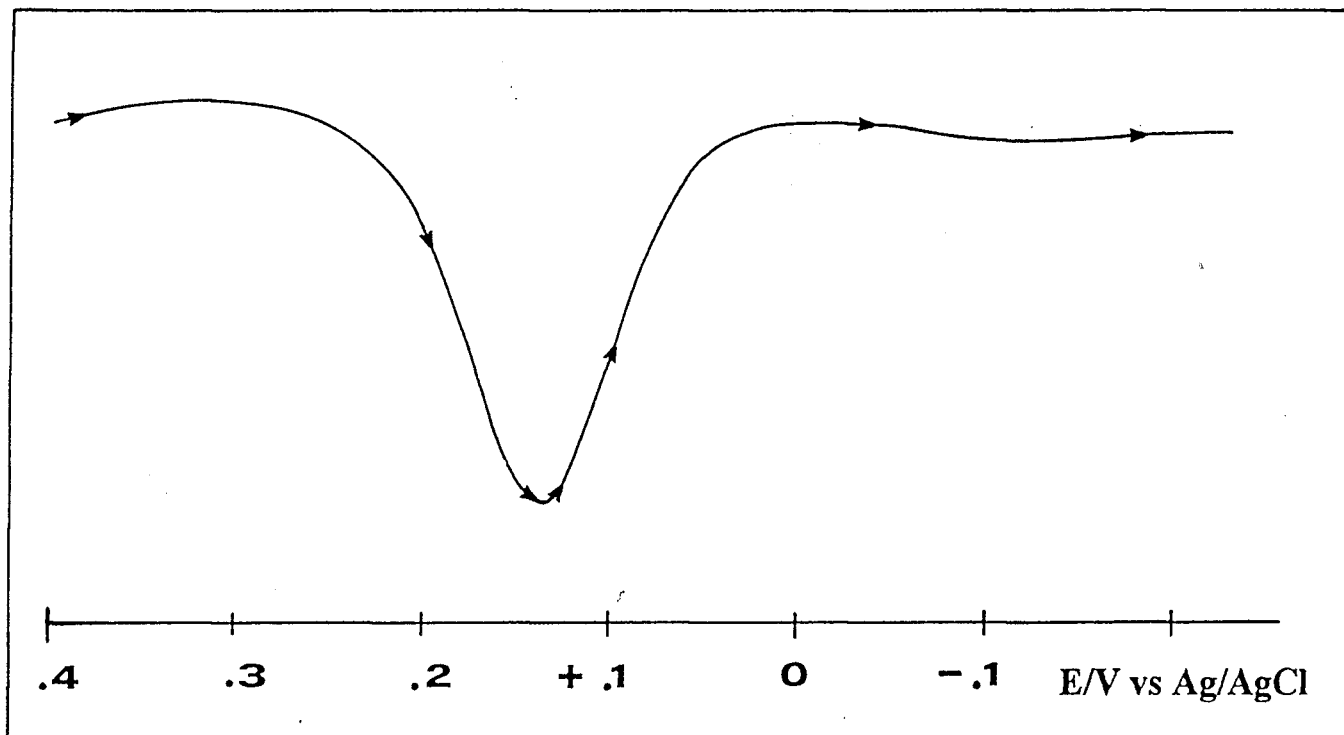


Figura A.4: Volt-coulogramma MSWV registrato con elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex relativo ad una soluzione di $Fe(CN)_6^{3-}$ $2.4 \cdot 10^{-3}$ M in KCl 0.1 M. $M = 24$; $\Delta E = 30$ mV; $\Delta E_s = 4$ mV; $\nu = 32$ ms.

forte pre-impulso di carica prima dell'applicazione di ogni impulso della sequenza di misura. L'adozione di tale strategia provoca la quasi completa scomparsa della componente capacitiva del segnale.

La strumentazione dispone di un'altro modo di campionamento del segnale, denominato "double differential" (DD), il cui scopo è di minimizzare la corrente di fondo. Operando in questo modo, il segnale ottenuto risulta, per sistemi reversibili, simile ad un periodo di una sinusoide centrata intorno all' $E_{1/2}$, mentre per un sistema irreversibile corrisponde ad un semi-periodo di sinusoide. Nel caso di $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, sistema reversibile, con questa tecnica si ottiene il volt-coulogramma mostrato in Figura A.5. In tale figura sono presentati i responsi relativi a tre scansioni successive dalle quali appare evidente un incremento di segnale derivante dalla progressiva incorporazione dell'analita nel film.

Sono stati inoltre studiati gli effetti dovuti alla variazione di alcuni parametri strumentali; ad es., l'aumento del guadagno risulta in un aumento lineare del segnale voltammetrico (cfr. Figura A.6).

In Figura A.7 sono mostrati i volt-coulogrammi registrati su un'elettrodo di grafite vetrosa (A) e su un'elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex (B), immersi in una soluzione di $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ $4.7 \cdot 10^{-12}$ M, in KCl 0.1 M. La presenza di un segnale visibile a questo bassissimo livello di concentrazione, nonostante la non completa ottimizzazione di tutte le condizioni sperimentali, pone in evidenza le grandi potenzialità che risultano dall'associazione della MSWV all'impiego di elettrodi modificati.

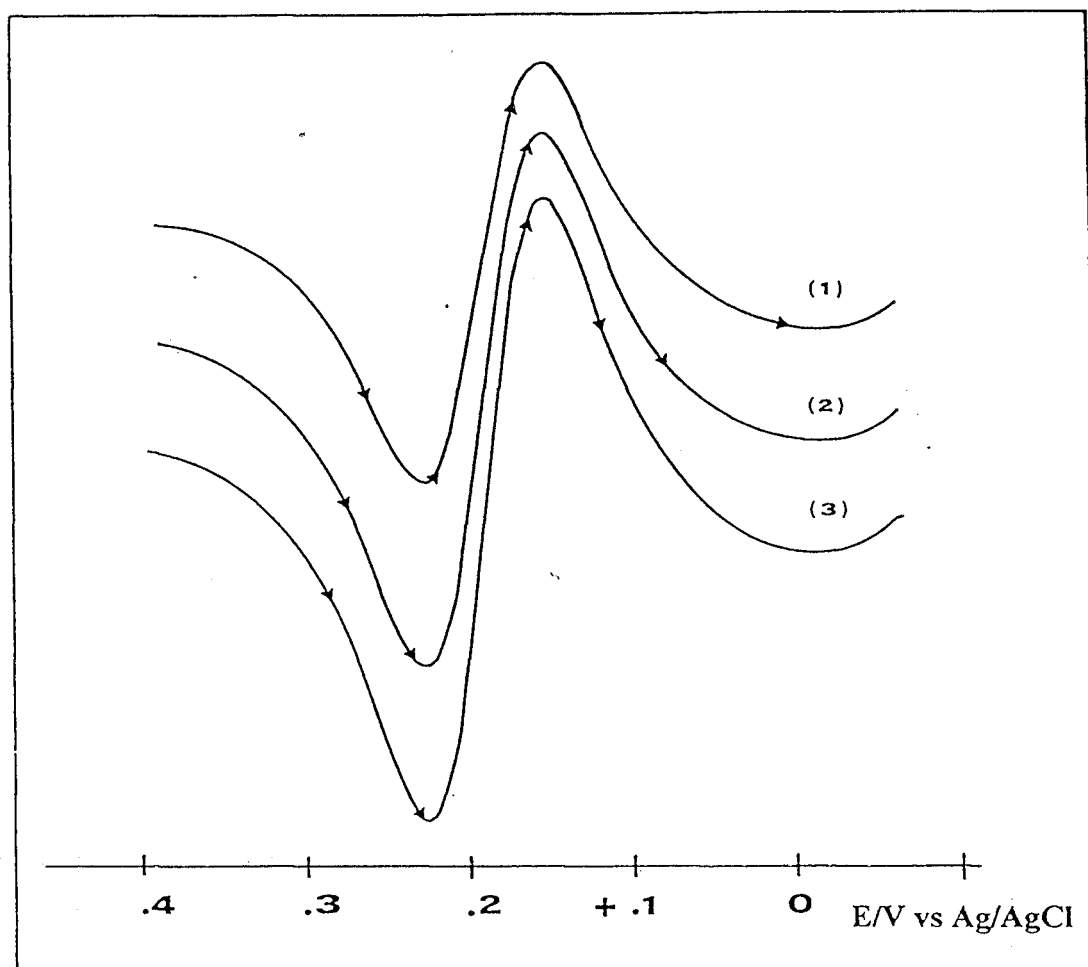


Figura A.5: Volt-coulograma MSWV-DD registrati con elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex relativi ad una soluzione di $Fe(CN)_6^{3-}$ $2.35 \cdot 10^{-10}$ M in KCl 0.1 M. $M = 24$; $\Delta E = 30$ mV; $\Delta E_s = 4$ mV; $\nu = 32$ ms. Scansioni successive: (1), (2), (3).

solution 10 ppt K₃Fe(CN)₆ Sens. 2

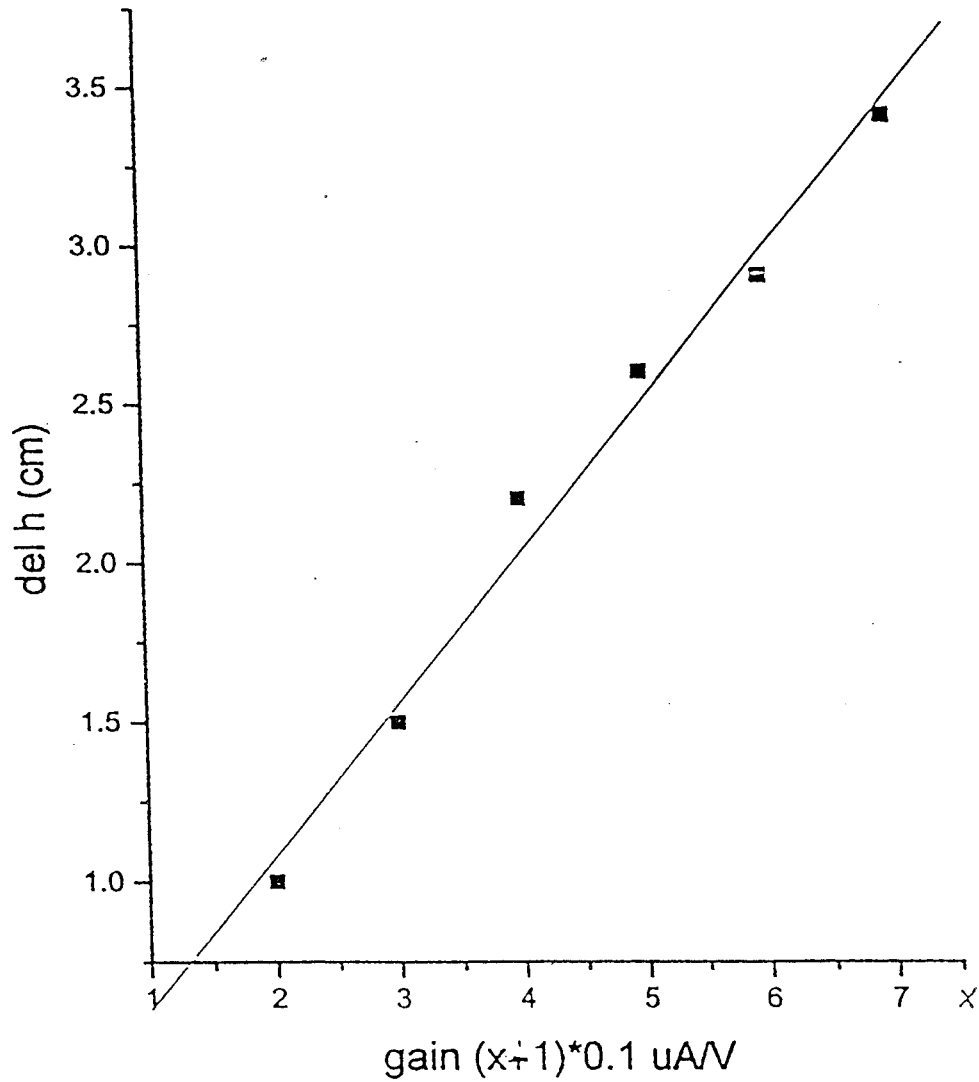


Figura A.6: Effetto della variazione del guadagno nell'altezza del picco di riduzione del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, in soluzione $4.7 \cdot 10^{-11}$ M, KCl 0.1 M. $M = 48$; $\Delta E = 30$ mV; $\Delta E_s = 4$ mV; $\nu = 32$ ms

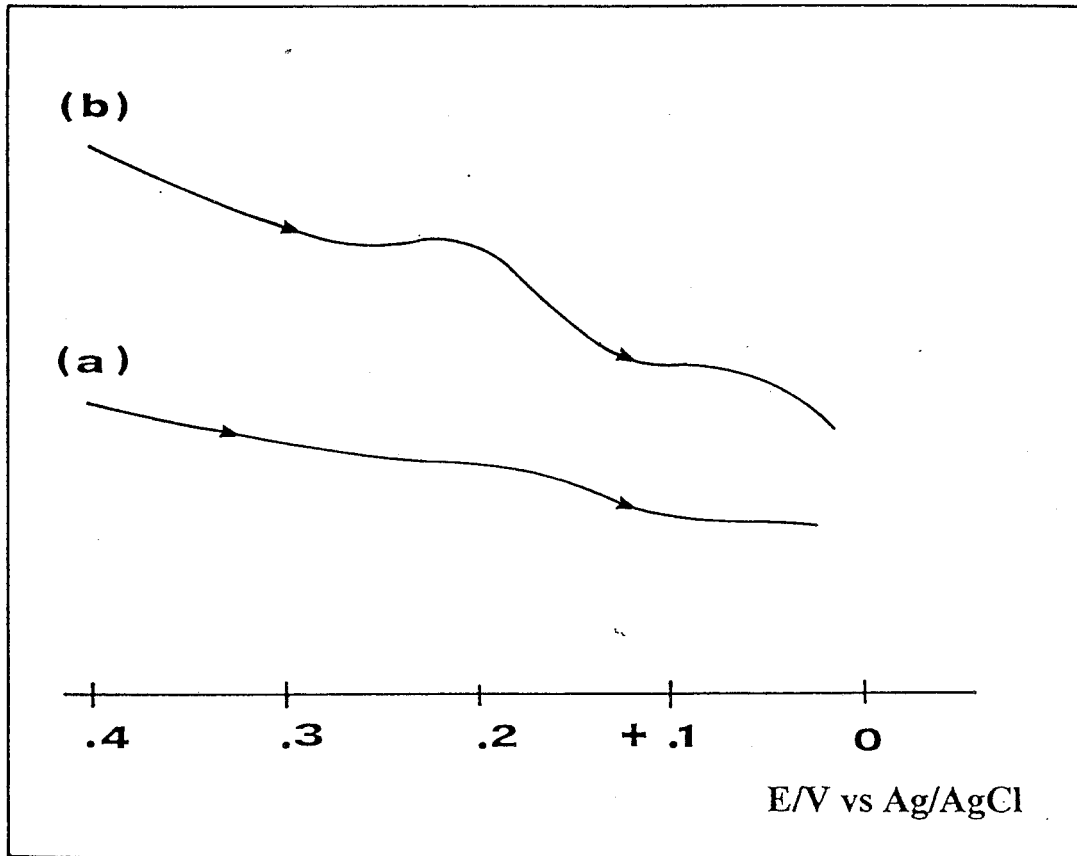


Figura A.7: Volt-coulogrammi MSWV-DD registrati con elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex relativi: (a) ad una soluzione di KCl 0.1 M; (b) dopo l'aggiunta di $Fe(CN)_6^{3-}$ $4.7 \cdot 10^{-12}$ M. Altre condizioni come in Figura A.5.

Dopo questa indagine preliminare volta a verificare le potenzialità offerte da questo tipo di approccio, sono state eseguite alcune prove impiegando la MSWV su elettrodi modificati con Tosflex, nella determinazione del mercurio in acque marine (cfr Capitolo 4). In questo caso, un'ulteriore difficoltà è legata alla formazione sulla superficie dell'elettrodo di un deposito metallico la cui presenza provoca un'ulteriore aumento dell'influenza dei fenomeni di carica del doppio strato. Infatti, è stato possibile registrare segnali sufficientemente risolti dal rumore di fondo solo imponendo un forte pre-impulso di compensazione di tale processo di caricamento.

Dalle prove preliminari realizzate, i risultati più promettenti sono stati ottenuti operando con impulsi di un'altezza di 120 mV (massimo previsto dalla strumentazione), con un numero di impulsi per gradino pari a 48, con un rapporto $\Delta E / \Delta E_s = 30$. Inoltre, per riuscire a registrare la parte iniziale del segnale, è stato adottato un potenziale di deposizione di -500 mV vs Ag/AgCl. In Figura A8, sono illustrati i segnali ottenuti in MSWV-DD, su campione di acqua della Laguna di Venezia acidificato a pH 2 con HCl suprapur, addizionato con 30, 35, 40 e 45 ppt di mercurio. Va notato che il coinvolgimento di un substrato metallico depositato sull'elettrodo (cioè il mercurio ridotto), si riflette nell'ottenimento di un responso DD che corrisponde ad un semi-periodo di sinusoidale. È interessante osservare che il segnale aumenta al crescere della concentrazione di mercurio aggiunta.

Purtroppo la brevità dello stage non ha consentito di far proseguire questa sperimentazione oltre allo stato preliminare sin qui raggiunto.

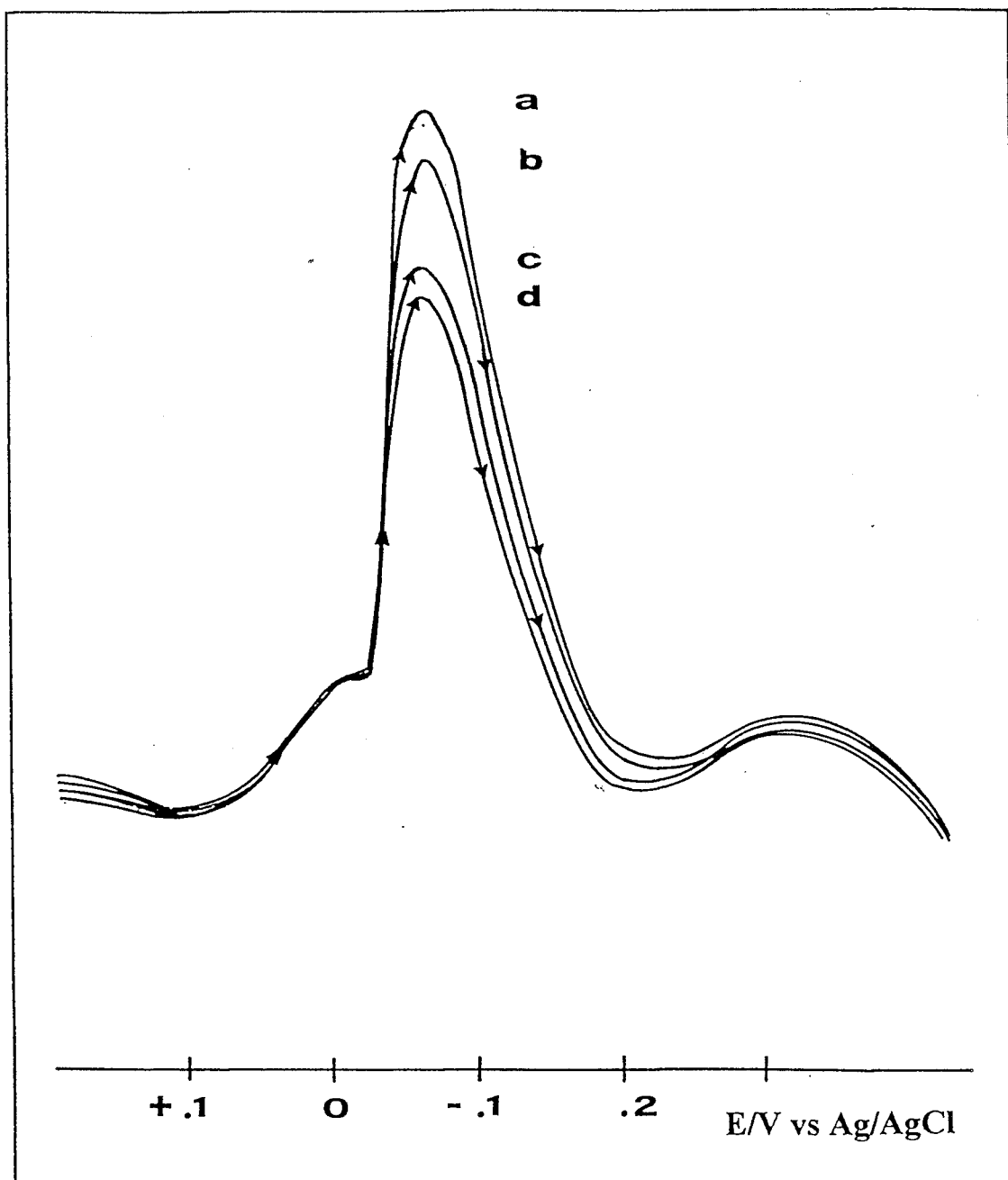


Figura A.8: Volt-coulogramma MSWV-DD registrato con elettrodo di grafite vetrosa modificato con Tosflex, relativo ad un campione di acqua della Laguna di Venezia acidificata a pH 2 con HCl suprapur, con aggiunte standard di Hg^{2+} : (a) 30 ppt; (b) 35 ppt; (c) 40 ppt; (d) 45 ppt.

A.4 Conclusione:

Gli studi preliminari dell'uso della MSWV nell'analisi di ultratracce di Hg^{2+} in acque marine usando elettrodi di grafite vetrosa modificati con Tosflex sembrano molto promettenti. Resta ancora da analizzare l'influenza sul responso dei diversi parametri sperimentali caratteristici di questa tecnica, anche al fine di ottimizzarli per raggiungere un bassissimo limite di rivelabilità e per semplificare le modalità operative di esecuzione delle analisi.

Bibliografia

- (1) J.Chevalet and N.Fatouros; *J.Electroanal.Chem.*, 197 (1986) 17.
- (2) N.Fatouros, J.P.Simonin and J.Chevalet; *J.Electroanal.Chem.*, 213 (1986) 1.
- (3) D.Krulic, N.Fatouros and J.Chevalet, *J.Electroanal.Chem.*, 287 (1990) 215.

Appendice B

CENNI SULLA GEOCHIMICA DEL RAME E MERCURIO

B.1 Rame

Il rame è un elemento largamente diffuso in natura allo stato metallico e in composti come solfuri, arseniati, cloruri e carbonati. Inoltre il rame gioca un ruolo rilevante nei sistemi biologici e molte proteine ed enzimi essenziali alla vita contengono questo elemento. Una grande quantità di rame, sia di origine naturale che antropogenica, viene immessa annualmente nell'ambiente, come mostrano ad es., i dati in Tabella I.

Negli ambienti acquatici il rame può presentarsi in tre forme: particellato, colloidale e solubile. La fase disciolta può contenere sia lo ione rameico libero che i complessi del rame con leganti organici e inorganici. La speciazione del rame nelle acque naturali è determinata dalle caratteristiche chimico-fisiche ed idrodinamiche oltre che dallo stato biologico del corpo idrico.

La concentrazione di rame disciolto in acque dolci varia normalmente tra 0.5 e 1.0 $\mu\text{g/l}$, aumentando fino a livelli anche superiori ai 2 $\mu\text{g/l}$ in aree urbane. Concentrazioni molto più alte (500 - 2000 $\mu\text{g/l}$) sono tipiche delle acque di zone minerarie. Per quanto riguarda le acque marine, si osserva una diminuzione graduale della concentrazione di rame andando dalle regioni costiere al mare aperto. Ad esempio, nell'estuario del fiume Reno sono state trovate concentrazioni di rame disciolto superiori a 15 $\mu\text{g/l}$, mentre nell'attiguo mare aperto questo valore scende a meno di 0.2 $\mu\text{g/l}$. Concentrazioni di rame

nell'intervallo tra 1 e 5 mg/l sono state riscontrate nei mari Baltico e Mediterraneo, come conseguenza diretta dell'intensa attività antropogenica nei territori bagnati da questi mari; negli oceani risultano concentrazioni inferiori a 2 µg/l [1].

Tabella I: Immissioni globali di rame di origine naturale e antropogenica [1]:

Fonte	Produzione globale (10 ⁶ ton/anno)	Immissione globale (10 ³ ton)
<i>Immissioni di origine naturale</i>		
Polveri	500	12.0
Incendi di foreste	36	0.3
Particelle vulcaniche	10	3.6
Vegetazione	75	2.5
Spray marino	1000	0.08
<i>Immissioni di origine antropogenica</i>		
Miniere	16	0.8
Produzione primaria di metalli non ferrosi		
Rame	7.9	19.7
Piombo	4.0	0.29
Zinco	5.6	0.78
Produzione secondaria di metalli non ferrosi	4.0	0.33
Produzione di ferro e acciaio	1300	5.9
Applicazioni industriali		4.9
Combustione di carbone	3100	4.7
Combustione di oli e benzina	2800	0.74
Combustione del legno	640	12.0
Incenerimento di rifiuti	1500	5.3
Produzione di fertilizzanti fosfatati	118	0.6

Le piogge trasportano quantità significative di rame. Ad esempio nelle piogge sono state trovate concentrazioni medie di rame di 10 – 116 µg/l in Belgio e di 3 – 23 µg/l nella regione di Firenze. Campioni raccolti nella zona

del Lago Michigan presentano una concentrazione di rame compresa tra 3 e 5 $\mu\text{g/l}$.

Elevati livelli di rame nei sedimenti (≥ 1000 mg/kg in peso secco) sono frequentemente associati agli scarichi di miniere. Sedimenti di acque marine e di acque dolci contengono valori molto variabili di rame, come mostrano i dati della Tabella II.

Tabella II: Concentrazioni di rame (mg/kg peso secco) in sedimenti di acque dolci e di origine marina [1]:

Localizzazione	Media (intervallo)	Origine
<i>Sedimenti di acque dolci</i>		
Lago Coeur d'Alene (USA)	115 (90-150)	miniere
Affluenti naturali, Montana (USA)	102 (16-590)	miniere abbandonate
Baia Yellowknife (Canada)	350 (20-1010)	miniere di oro
Fiume Illinois (USA)	19 (1-82)	industriale, urbana
Affluenti Restronguet (UK)	1830 (1350-2350)	miniere
Laghi dell'Artico (Canada)	39 (7-62)	naturale
<i>Sedimenti marini</i>		
Mediterraneo (Libano)	21 (2-195)	industria locale
Fondale continentale (SE, USA)	≤ 2	naturale
Acque costiere, mare del Nord (UK)	8 (2-49)	naturale, industriale
Estuario del San Lorenzo (Canada)	19 (3-76)	naturale
Porto di Los Angeles (USA)	99 (39-148)	industriale
Mare Baltico	- (1-283)	industriale
Sörfjord (Norvegia)	2400 (210-12000)	miniere, fonderie
Mare Adriatico [2]	(2.3-32.2)	industriale, urbana
Laguna di Venezia [3]	(5.2-180)	industriale, urbana

Il rame è altamente tossico per la maggior parte delle piante acquatiche ed è secondo solo al mercurio per quanto riguarda tale parametro. Se presente nell'acqua in concentrazioni ≥ 0.1 mg/l, il rame inibisce la crescita della

maggior parte delle piante acquatiche. I meccanismi di tale azione tossica sono molteplici; ad es. nelle alghe azzurre ("cianoficee") il rame causa l'inibizione della fissazione dell'azoto.

Il rame è altamente tossico anche per molti invertebrati acquatici e pesci dato che sequestra e fa precipitare alcuni acidi carbossilici essenziali. Tale elemento risulta invece relativamente poco tossico per l'uomo; inoltre non ci sono indicazioni che sia cancerogeno o mutagenico.

Tra le diverse forme sotto cui il rame può essere presente in acqua di mare la forma libera (ione metallico idratato) è quella più tossica e la tossicità di questo elemento sembra più correlata all'attività dello ione metallico libero che alla concentrazione totale di metallo [4]. La questione non è però ancora completamente chiara.

La presenza nell'acqua di sostanze complessanti riduce fortemente la tossicità del rame. Tali complessanti possono avere diverse origini, quali ad es., la degenerazione del materiale biologico o la produzione di complessanti da parte di alcune specie di alghe in grado di autoregolare, in tal modo, la concentrazione di rame nel proprio ambiente. La tossicità del rame è generalmente più elevata nelle acque dolci; infatti, in tale mezzo è presente una maggiore concentrazione di rame(II) libero. Inoltre, poichè la frazione di ione rameico libero aumenta al diminuire del pH, la tossicità di questo catione risulta più elevata in acque acide che in acque alcaline.

Per quanto riguarda le acque marine, l'applicazione di modelli matematici atti a simulare la speciazione del rame in acqua di mare indicano che le specie inorganiche predominanti sono i carbonati e gli idrossocomplessi, La stima della distribuzione dei complessi inorganici del rame varia

a seconda dei modelli usati, ma alcuni calcoli [5] indicano che in acqua di mare a pH 8.2, 25 °C con una alcalinità totale di 2.3 mequiv/kg, il rame inorganico si distribuisce nel seguente modo:

CuCO_3°	82%
$\text{CuOH}^+ + \text{Cu}(\text{OH})_2^{\circ}$	6.5%
$\text{Cu}(\text{OH})(\text{CO}_3)^-$	6.3%
Cu^{2+}	2.9%
CuHCO_3^+	1%

A titolo di confronto, in una tipica acqua dolce, più del 90% del rame inorganico è presente come CuCO_3 , anche se è in parte associato a particelle colloidali di ossidi di ferro idratato.

Nelle acque marine costiere, normalmente il 40–60% del rame totale è presente sotto forma di complessi organici inerti; essi sono così stabili che non vengono eliminati neppure per passaggio attraverso colonne caricate con la resina chelante Chelex 100 [1].

In acque di mare non inquinate il rame labile è presente normalmente in una frazione inferiore al 50% del rame disciolto, anche a bassi valori di pH (4.7). Molto del rame inerte è legato organicamente, ma una frazione significativa è inorganica, probabilmente adsorbita sulle particelle colloidali di ossido di ferro idratato, ricoperte con acidi umici. In acque di oceano aperto la concentrazione di rame varia nell'intervallo tra 32 e 381 ng/l [6], mentre nelle acque costiere tale concentrazione è in media circa tre volte più elevata e la frazione labile del rame disciolto risulta del 45% [4].

B.2 Mercurio

In letteratura si trovano più informazioni sui potenziali effetti deleteri del mercurio scaricato nell'ambiente che su qualsiasi altro metallo pesante [7]. L'importanza del mercurio quale serio fattore di rischio ambientale è stata messa in evidenza dopo l'avvelenamento in massa a Minamata - Giappone, nel 1953, dovuto al metilmercurio presente ad alte concentrazioni nei pesci di cui si nutrivano le vittime. Il metilmercurio accumulato nel pesce ha origine nell'alchilazione del mercurio inorganico ad opera del plankton e di altri organismi marini.

Nonostante il mercurio sia uno degli elementi rari sulla crosta terrestre, questo metallo viene facilmente estratto dai minerali che lo contengono ed è stato da secoli largamente usato dall'uomo. Il mercurio è presente in natura in vari minerali, esistenti in abbondanza, ma il più utilizzato a fini estrattivi è il cinabro. E' presente anche in forma liquida nel suo stato elementare e, grazie alla forte affinità e facilità di adsorbimento sulle superfici il mercurio è ampiamente distribuito nelle rocce, nei suoli, nell'aria e nelle acque. Molte rocce ignee e sedimentarie contengono mercurio a concentrazioni minori di 200 ppb. Scisti, ceneri e suoli presentano mercurio a concentrazioni molto variabili, da 30 a 2300 ppb.

L'elevata volatilità del mercurio e di alcuni suoi composti fa sì che esso sia costantemente rilasciato nell'atmosfera dai giacimenti minerali, dalla superficie del suolo e da fenomeni vulcanici. Livelli naturali di concentrazione in "aria non inquinata" variano generalmente da 1 a 10 ng/m³, ma valori molto più elevati (~20000 ng/m³) sono stati trovati nei pressi di miniere. Evidentemente, l'effetto dei venti e le variazioni di temperatura conducono a

una distribuzione molto variabile della concentrazione di mercurio nell'atmosfera. La maggior parte del mercurio presente nell'aria è adsorbito sul particolato e viene rimosso per sedimentazione del particolato stesso e/o per azione delle piogge. Ciò è confermato dai valori medi di concentrazione di mercurio riscontrate nelle piogge e compresi tra 0.01 e 1 $\mu\text{g/l}$ [8], con i valori massimi in prossimità di zone industriali ed, in particolare, di impianti cloro-soda.

In Tabella III è mostrata una valutazione delle quantità di mercurio presenti sulla Terra, considerandone le diverse origini sia naturali che antropogeniche.

Tabella III: Bilancio globale del mercurio (10^9 gton/anno) [9]:

<i>Depositi</i>	~5-6
<i>Immissioni</i>	
Antropogeniche	~2
Naturali:	
Vulcaniche	~0.06
Altre fonti continentali	~1-2
Fonti oceaniche:	
Pacifico equatoriale	~0.2
Oceani	~2

Il contenuto naturale di mercurio nelle acque dolci superficiali non inquinate è generalmente inferiore a 0.1 $\mu\text{g/l}$, anche se sono stati riscontrati valori molto più elevati (fino a 136 $\mu\text{g/l}$) in fiumi vicini a depositi minerari (cfr. Tabella IV). La facilità con cui il Hg viene adsorbito sul particolato porta ad elevate concentrazioni sia nel particolato sospeso che nei fanghi (cfr. Tabella V).

Tabella IV: Concentrazione di mercurio disciolto ($\mu\text{g/l}$) in acque naturali e in effluenti [1]:

Origine	Media (intervallo)
<i>Acque dolci</i>	
Fiume Reno (FRG)	0.5 (0.2-0.6)
Laghi e fiumi non inquinati (Canada)	0.03 (0.01-0.1)
Capo Ice (Groenlandia)	0.01 (0.009 -0.013)
Fiumi di zone industriali (USA)	< 0.5 (0.0-6.8)
Acque minerali (Toscana)	- (0.01-0.2)
<i>Acque marine</i>	
Mare del Giappone	0.005 (0.004-0.005)
Mare Groenlandia	0.125 (0.016-0.364)
Atlantico nordorientale (superficie)	0.007 (0.002-0.011)
Atlantico centrale (fondo)	1.09 (0.87-1.42)
Baia di Minamata	(1.6-3.6)
Inghilterra (zona costiera)	(0.0034-0.022)
Mare Mediterraneo	(0.0004-0.0023)
Mare Adriatico [10]	(0.002-0.0067)
Adriatico Nord (mare aperto) [11]	(0.0009-0.0014)
Adriatico Nord (zona costiera) [11]	0.0054
Adriatico centrale (zona costiera) [11]	(0.015-0.032)
Adriatico costa orientale [12]	(0.0003-0.003)
Adriatico (costa occidentale) [13]	(0.02-0.05)
<i>Effluenti</i>	
Industria cartiera	(2.0-3.4)
Fonderie	(2.0-4.0)
Rifiuti industriali misti	5440 (1840-12880)
Impianti di fertilizzanti	(2.6-4.0)
Impianti cloro-soda	(80-2000)

Tabella V: Mercurio totale (mg/kg peso secco) nei sedimenti superficiali [84.4]:

Origine	Media (intervallo)	Fonte inquinante
<i>Sedimenti di acqua dolce</i>		
Lago Dufault (Canada)	0.26 (0.07-0,14)	naturale
Lago Maggiore (Italia)	7.65 (0.24-7.49)	industriale
Lago Ontario (USA)	0.66 (0.03-2.1)	industriale
Fiume Albenga (Italia)	(63.5-688)	industriale e urbana
Fiume Senna (Francia)	(9.8-15.8)	industriale e urbana
<i>Sedimenti marini</i>		
Palude salata (USA)	0.6 (0.27-1.7)	impianto cloro-soda
Howe Sound (Canada)	0.49 (0.03-8.8)	industria cartiera
Estuario: fiume Mersey (UK)	2.2 (0.01-14.3)	rifiuti industriali misti
Estuario: fiume Tamigi (UK)	0.1 (0.02-0.49)	industriale
Estuario: fiume Liffey (Eire)	2.1 (0.1-4.6)	industria cartiera
Baia di Minamata (Giappone)	630	impianti chimici
Pacifico est (Hawaii)	0.06 (0.02-0.24)	naturale
Mare Adriatico [10]	2.96 (0.02-8.63)	industriale, urbana
Laguna di Venezia [3]	(0.10-3.46)	industriale, urbana

L'erosione naturale attraverso le ere geologiche ha contribuito a introdurre nell'ambiente circa $1.6 \cdot 10^{10}$ ton di mercurio totale. Circa lo 0.1 % di questo mercurio è accumulato negli oceani, dove è presente con una concentrazione media compresa tra 0.5 e 300 ng/l [14], come mostrato in Tabella IV.

Lo studio della biogeochimica del mercurio in acque marine rappresenta una vera sfida analitica, che negli ultimi anni ha prodotto una crescente quantità di informazioni, sia sulla quantità e la distribuzione di tale elemento nell'acqua di mare, che sulla comprensione degli aspetti fondamentali dei cicli coinvolgenti questo elemento.

E' ben noto che il mercurio si accumula in acque dolci e nel biota marino; molti studi sulle fonti e sui meccanismi di accumulo del mercurio nella catena alimentare marina sono riportati in letteratura [15], ma non tutti i dettagli di questo processo sono stati ancora completamente chiariti.

Nelle acque naturali, il mercurio può essere presente in vari stati di ossidazione e la natura delle specie e la loro distribuzione dipende dal pH, dal potenziale redox e dalla natura e concentrazione degli anioni con i quali il mercurio forma dei complessi stabili. In acque ben aerate ($E_h \geq 0.5$ V) predomina lo stato ossidato, mercurio(II), mentre in condizioni riducenti, prevale il mercurio elementare. La presenza di adeguate concentrazioni di solfuro stabilizza il mercurio bivalente sotto forma di solfuri o di complessi solfidrici, anche a potenziali redox molto bassi.

Per quanto riguarda il mercurio legato a leganti inorganici, va notato che il cloruro forma composti covalenti molto stabili caratterizzati da una costante di formazione pari a 10^{15} . Lo ione mercurico idrolizza, formando differenti composti a seconda del pH e della concentrazione di cloruro in soluzione. La Figura 3.1 mostra la speciazione del mercurio in funzione della concentrazione degli ioni idrogeno e cloruro.

Il mercurio si associa fortemente con i solidi sospesi nelle acque naturali. L'entità di questa associazione è determinata da alcuni parametri di qualità dell'acqua, quali il pH, la salinità, il potenziale redox e la presenza di leganti organici. I coefficienti di ripartizione del mercurio tra i solidi sospesi e l'acqua, determinati sperimentalmente, variano da $1.34 \cdot 10^5$ a $1.88 \cdot 10^5$; quindi, indipendentemente dalla natura dei solidi sospesi, il mercurio si presenta 10^5 volte più associato al particolato che disciolto nella colonna di acqua

circostante. Usando questi coefficienti di ripartizione, è possibile stimare la concentrazione di mercurio nell'acqua misurando la sua concentrazione nei solidi sospesi. Le forze d'interazione dei metalli in tracce con i solidi sospesi (e di conseguenza nei sedimenti) possono variare, da forze deboli di van der Waals a forti legami covalenti. Tali metalli si presentano inoltre co-precipitati con ossidi di ferro e manganese o incorporati in strutture cristalline. Il rilascio del mercurio adsorbito dai sedimenti dipende dai coefficienti di ripartizione, che a loro volta sono funzione delle caratteristiche dei sedimenti stessi e delle condizioni del mezzo, quali il pH, l'Eh, la concentrazione di cloruro e la presenza di agenti chelanti di origine naturale o sintetica.

Il mercurio forma complessi stabili con una grande varietà di leganti organici. I complessi covalenti più stabili sono formati con i leganti contenenti zolfo, quali la cisteina, e composti un po' meno stabili sono formati con amminoacidi e acidi carbossilici. Il mercurio disciolto si fraziona tra i composti organici di peso molecolare variabile tra 500 e 100000 [1]. In acque non inquinate predomina (per il 75%) la frazione a minor peso molecolare (<500), mentre in campioni di acque contaminate con effluenti industriali il 66% del mercurio è stato trovato in frazioni di peso molecolare > 100000. Inoltre, esiste una buona correlazione tra la distribuzione del mercurio e quella del carbonio organico distribuito tra diversi pesi molecolari. L'aumento della salinità dell'acqua ha un'effetto negativo sul complessamento del mercurio da parte di composti organici.

Per quanto riguarda le quantità e la distribuzione di composti organo-mercurici in acqua di mare i dati sono ancora frammentari. Si deve notare che la speciazione del mercurio organico in acqua di mare è molto importante nello

studio dei processi chimico-fisici associati all'uptake biologico di tale elemento.

Esistono forti evidenze di una generazione del metilmercurio sia per via biologica che abiologica, a partire da mercurio elementare o dallo ione mercurico. La metilazione richiede la presenza di una molecola metil-donatrice; molte sostanze di origine biologica comunemente presenti nei sistemi acquatici sono potenziali agenti metilanti. La metilazione biologica può essere enzimatica o non enzimatica. Nel primo caso è necessaria la presenza di organismi attivi metabolizzanti e di almeno tre sistemi enzimatici (metionina sintetasi, acetato sintetasi e metano sintetasi). Il processo non enzimatico, invece, richiede solamente la partecipazione del metil-donatore in un organismo metabolicamente attivo. Sia i batteri aerobi che anaerobi possono metilare il mercurio e l'efficienza di questa metilazione dipende dallo stato metabolico degli organismi, dalla concentrazione di ione mercurico disponibile, ed inoltre dal pH, dall'Eh e dalla presenza di complessanti organici. Il metilmercurio, una volta prodotto, è molto stabile in acqua di mare [16].

Il ciclo biologico e chimico del mercurio nell'ambiente acquatico è un processo complesso che implica molti stadi coinvolgenti reazioni parallele il cui prodotto dipende dalla speciazione iniziale del mercurio, dai parametri chimico-fisici che caratterizzano il sistema acquatico e dallo stato metabolico dei vari tipi di biota. Si è ancora abbastanza lontani da una completa comprensione della dinamica del mercurio nell'ecosistema.

I composti organomercurici possono portare alla cosiddetta "sindrome di Minamata". Il metilmercurio assorbito viene trasportato dal sangue accumulandosi nel fegato, nei reni e nel cervello. Il tempo di dimezzamento

della concentrazione di metilmercurio assorbito nell'organismo è generalmente inferiore a 70 giorni; tutte le forme del mercurio possono essere eliminate attraverso le feci, l'urina e i capelli.

Sono stati riportati molti casi di teratogenesi e embriotossicità per effetto della capacità del metilmercurio di attraversare la placenta. Ad es., molte donne della Baia di Minamata hanno partorito bambini con sintomi di paralisi cerebrale. È stato riscontrato che molte manifestazioni della teratogenesi da mercurio consistono in modifiche della parete intestinale, distensione della cavità del pericardio, fessure nel palato, idrocefalo e malformazioni cardiache.

L'idrargirismo è un'altro tipo di intossicazione da mercurio riscontrato soprattutto in persone che lavorano nell'estrazione di metalli da minerali e nella produzione di mercurio dal cinabro. In questo caso il mercurio entra nell'organismo per via respiratoria come vapore, o per via gastrica come sale.

L'intossicazione prodotta da vapori di mercurio ha un'andamento cronico e provoca eretismo, tremori, stomatiti e gengiviti. Nei casi più gravi, a tali disturbi si aggiungono fenomeni arteriosclerotici che portano ad un decadimento fisico e psichico.

Questo tipo di intossicazione è abbastanza comune tra i lavoratori delle miniere di oro, come nel Nord del Brasile (Amazzonia), dove i cercatori di oro ("garimpeiros") utilizzano il mercurio metallico nella separazione dell'oro dai minerali senza adottare gli accorgimenti necessari ad evitare l'inspirazione dei vapori. In queste zone, inoltre, lo scarico del mercurio nei fiumi introduce il metallo nell'ecosistema portando alla formazione di metilmercurio; quindi agli effetti dell'intossicazione diretta da vapori di mercurio si aggiungono i gravi problemi legati alla diffusione del metilmercurio nell'ambiente.

Bibliografia

- (1) J.W.Moore and S.Ramamoorthy, *Heavy metals in Natural Waters: applied monitoring and impact assessment*, Springer-Verlag, New York (1984)
Cap.5 e 7.
- (2) R.Donazzolo, O.H.Merlin, L.M.Vetturi, A.A.Orio, B.Pavoni, G.Perin and S.Rabitti, *Mar.Poll.Bull.*, 12 (1981) 417.
- (3) R.Donazzolo, A.A.Orio and G.Perin, *Oceanologica Acta*, 7 (1984) 25.
- (4) T. M.Florence, *Analyst*, 111 (1986) 489.
- (5) S.Bubic; L.Sipos and M.Branica, *Thalassia Jugosl.*, 9 (1973) 55.
- (6) K.N.Bruland in *Chemical Oceanography*, Eds. J. P. Riley and R. Chester, 2nd ed., Vol 8, Chap. 45, Academic Press, London (1983).
- (7) S.D.Faust and O.M.Aly; *Chemistry of Natural Waters*; Ann Arbor Science, Michigan (1981) Cap.7.
- (8) National Research Council of Canada, *NRC Publication N° 16739* (1979).
- (9) W.F.Fitzgerald, in *Chemical Oceanography*, eds. J.P.Riley and R.Chester, vol.10, cap.57, Academic Press (1989).
- (10) R.Ferrara and B.E.Maserti, *Mar.Chem.*, 38 (1992) 237.
- (11) M.Horvat, T.Zvonaric and P.Stegnar, *Acta Adriat.*, 28 (1987) 59.
- (12) N.Mikac, Z.Kwokal, K.May and M.Branica, *Mar.Chem.*, 28 (1989) 109.
- (13) E.Benetti, A.Bernardini, G.Paoloni, L.Mazzarin, S.Savini and E.Comunian, *Inquinamento*, 1 (1979) 31.
- (14) P.Friemann and D.Schmidt, *Z.Fresenius Anal.Chem.*, 313 (1982) 200.
- (15) A.J.Carty and S.F.Malone, in *The biogeochemistry of mercury in the environment*, Ed. J.O.Nriagu, Elsevier, New York (1979)

(16) W.Stumm; J.J.Morgan Aquatic Chemistry, 2nd ed; John Wiley; New York,
(1981) Cap. 9.

L'attività di ricerca svolta ha portato alla preparazione delle seguenti memorie, pubblicate su riviste scientifiche o presentate ad alcuni congressi nazionali ed internazionali:

PUBBLICAZIONI SÚ RIVISTE

1. *Ion exchange voltammetry of copper ions in chloride containing media at glassy carbon electrodes with polycationic ionomers*

P.Ugo, L.M.Moretto and G.A.Mazzocchin

Anal. Chim.Acta, 273 (1993) 229-236.

2. *Voltammetric determination of trace mercury in chloride media at glassy carbon electrodes modified with polycationic ionomers*

P.Ugo, L.M.Moretto and G.A.Mazzocchin

Submitted.

3. *Anodic stripping at polymer modified electrodes: influence of film permselectivity on reduction potentials*

L.M.Moretto, P.Ugo and G.A.Mazzocchin

In preparazione.

COMUNICAZIONI A CONGRESSI

1. *Determinazione di specie anioniche elettroattive mediante voltammetria su elettrodi modificati con Tosflex*

Ugo P., Moretto L.M., Mazzocchin G.A.

X Congresso Nazionale Società Chimica Italiana – Divisione di Chimica Analitica, Torino, 16-19 settembre 1991

2. *Ion exchange voltammetry at ionomer modified electrodes*

P.Ugo, B.Ballarín, L.M.Moretto and G.A.Mazzocchin

CISCI 91, Congresso dei Gruppi interdivisionali della Società Chimica Italiana, Chianciano Terme, 6-11 ottobre 1991

3. *Ion exchange voltammetry of copper ions in chloride media at glassy carbon electrodes modified with polycationic ionomers*

Paolo Ugo, Ligia Maria Moretto and Gian Antonio Mazzocchin

4th European Conference on Electroanalysis, Noordwijkerhout, The Netherlands, 31 May– 3 June 1992.

4. *Preconcentration and electrochemical behaviour of mercury and copper complexes at Tosflex modified electrodes in chloride containing media*

L.M.Moretto, D.Rudello, G.A.Mazzocchin and P. Ugo

43rd ISE Meeting – International Society of Electrochemistry, Cordoba, Argentina, September/92.

5. *Determinazione del mercurio in presenza di cloruro mediante voltammetria di scambio ionico*

P.Ugo, L.M.Moretto e G.A.Mazzocchin

XI Convegno Nazionale di Chimica Analitica, Pavia, Settembre/92

6. *Voltammetric determination of mercury at polymer modified electrodes: possible application to seawater analysis*

L.M.Moretto, P.Ugo and G.A.Mazzocchin

Futures in Marine Chemistry – International Symposium, 23–28 May 93, Brijuni, Croatia.

7. *Ion exchange voltammetry as a sensing tool for speciation studies*

L.M.Moretto, P.Ugo and G.A.Mazzocchin

Euroanalysis VIII – European Conference on Analytical Chemistry, Edinburgh UK September/93

8. *Tosflex–modified electrodes as voltammetric sensor for mercury: a mechanistic investigation*

P.Ugo, L.M.Moretto and G.A.Mazzocchin

44th ISE Meeting, International Society of Electrochemistry, Berlin, Germany, September/93

9. *Impiego della voltammetria di scambio ionico in studi di speciazione*

P.Ugo, L.M.Moretto, S.Daniele e G.A.Mazzocchin

Giornata dell'Elettrochimica Italiana, Società Chimica Italiana, Trieste 25-28

Ottobre 93.

Desidero ringraziare in modo speciale il Prof. Paolo Ugo, che mi ha seguito con assiduità e notevole impegno durante tutto il periodo di Dottorato, per il proficuo scambio di idee, i suggerimenti e la revisione critica del lavoro.

Ringrazio, inoltre:

-Tutto il gruppo di Elettroanalitica del Dipartimento di Chimica Fisica dell'Università di Venezia, per l'amichevole accoglienza riservatami e per la collaborazione prestata; in particolare, il Sig. Danilo Rudello per la valida assistenza tecnica, e il Prof. Salvatore Daniele e la Dott.ssa Maria Antonietta Baldo per l'aiuto prestatomi in numerose occasioni;

- Il Prof. G.C.Battaglin, il Prof. G.Capodaglio ed il Prof. S.Enzo per la collaborazione e suggerimenti prestatimi nel corso dello svolgimento di alcune parti del lavoro.

Un grazie anche agli enti brasiliani che hanno permesso e sostenuto l'espletamento di questo corso di Dottorato: la CAPES (Coordenação de Apoio aos Professores do Ensino Superior), l'IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) e l'UCS (Universidade de Caxias do Sul). Muito obrigada!

Ringrazio, infine, l'Institut de Recherche d'Hydro-Quebec e il Dr. G.Y.Champagne per l'opportunità offertami di realizzare uno stage di studio presso i suoi laboratori di ricerca.