

MINAS DE GRAFITO STAEDTLER® COMO ELECTRODO DE TRABAJO DESCARTABLE PARA VOLTAMETRIA DE REDISOLUCION ANODICA

Chacón E. ⁽¹⁾; Montoya E. ⁽¹⁾

(1) Dirección General de Promoción y Desarrollo Tecnológico – IPEN / Lima, Perú

RESUMEN

Se describe el uso de minas de grafito recubiertas electrolíticamente con mercurio, como electrodos descartables de trabajo para el análisis de plomo y cadmio en muestras de agua mediante voltametría inversa de onda cuadrada. Al emplear solución tampón $\text{CH}_3\text{COONa} - \text{CH}_3\text{COOH}$ 1.13 M de $\text{pH} = 4,7$ como electrolito soporte, se observó una linealidad en el rango de 0 a 150 ppb con coeficientes de correlación de 0.9997 y 0.9991 para plomo y cadmio respectivamente. Los límites de detección determinados ($P = 95\%$) fueron de $3 (\pm 1)$ ppb para plomo y $5 (\pm 2)$ ppb para cadmio. Empleando solución de KNO_3 0.1M como electrolito de soporte, se observó una linealidad en el rango de 0 a 50 ppb con coeficientes de correlación de 0.9999 y 0.9997 para plomo y cadmio respectivamente. Los límites de detección determinados ($P = 95\%$) fueron de $0.7 (\pm 0.2)$ ppb para plomo y $1.1 (0.4)$ ppb para cadmio. La desviación estándar relativa de la mediciones fue de hasta 4% en el rango de 20 a 150 ppb para los analitos estudiados. El electrodo propuesto es fácil de elaborar y de bajo costo.

INTRODUCCIÓN

La voltametría de redisolución anódica es una técnica electroanalítica empleada en la determinación de trazas de metales pesados (Pb y Cd). Debido a que incluye el paso de la preconcentración de los analitos en la superficie del electrodo, alcanza límites de detección de 10^{-9} M [1, 2]; y el hecho de emplear un barrido de onda cuadrada en el paso de la redisolución incrementa la sensibilidad y rapidez de la técnica [3, 4].

Los electrodos de trabajo que se aplican en las técnicas voltamétricas por redisolución, se clasifican en dos grandes grupos: a) los electrodos de mercurio de goteo y de gota colgante, y b) los electrodos sólidos inertes. Los primeros se utilizan frecuentemente

porque presentan amplios intervalos de potencial catódico y por su geometría (casi esférica), ya que en ellos la relación superficie / volumen juega un papel importante en la sensibilidad del análisis.

A mediados de 1970, Florence desarrolló los electrodos de película de mercurio (MFE), que fueron estudiados electroquímicamente por Lund y Salberg [5]. El electrodo consiste en depositar in situ sobre un soporte inerte una capa muy delgada de mercurio. El electrodo ofrece una gran relación superficie / volumen que permite una amplia concentración de amalgama durante la etapa de depósito, y puede ser empleado bajo condiciones de agitación intensa de la solución [6].

A lo largo de las últimas décadas se han realizado diversos estudios avocados a encontrar electrodos indicadores alternativos a La gota colgante de mercurio, como el realizado por Samuel S. Lord y L.B. Rogers [7], en el que se compara el uso de diversos electrodos indicadores en estado sólido (grafito, oro y platino) para voltametría, debido a que estos pueden ser usados a potenciales anódicos más intensos que el electrodo de gotas de mercurio tradicional, no existiendo variaciones en el área del electrodo, evitando el ruido capilar y evitando el empleo de volúmenes considerables de mercurio líquido; el grafito ofreció excelentes resultados en las pruebas realizadas. Recientemente, Mikkelsen y Schröder [8] han propuesto un electrodo de amalgama dental, para la determinación de Zn, Pb y Cd en vinos y TI en brandy, a niveles de ng/ml.

El grafito empleado normalmente en voltametría es carbón vitrificado de grado espectrográfico [9, 10] y se impregna de cera [11] para cubrir las porosidades existentes en su estructura. Algunos autores han propuesto recubrir la superficie del electrodo con Nafión que es un polímero intercambiador de iones que evita la adsorción de componentes,

potencialmente interferentes, de la matriz de la muestra, permitiendo que el analito llegue al electrodo. [12, 13].

Como alternativa al empleo del carbón vítreo de grado espectrográfico se propone el uso de repuestos de lápices automáticos comerciales como electrodos indicadores sólidos, descartables, de bajo costo y sin otro recubrimiento que una película de mercurio, para el análisis de metales pesados a nivel de trazas por voltametría inversa.

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumentación

Se empleó un prototipo de analizador voltamétrico elaborado y construido en los laboratorios de Instrumentación y Desarrollo Electrónico [14]; el control del experimento y la adquisición de datos se realizó empleando un programa elaborado en el sistema de desarrollo LabWindows CVI[®] V5.0 de NATIONAL INSTRUMENTS[®]. El pH se midió empleando un Potenciómetro Orión 920 EA.

Electrodos

El electrodo de trabajo utilizado se diseñó de manera que sea intercambiable; este electrodo consta de una barra de grafito de

0.5 mm de diámetro, obtenida comercialmente como minas de repuestos para lápices automáticos, la marca empleada fue STAEDTLER[®] 0.5 HB. La barra de grafito se coloca dentro de una punta de micropipeta a presión (figura 1); luego se uniformiza la superficie empleando papel lija N° 2500, procediendo por último a pulir manualmente la superficie del electrodo en forma circular con papel brillante.

Se empleó un electrodo combinado de Ag/AgCl (saturado con KCl) como electrodo de referencia y alambre de platino como electrodo auxiliar.

Reactivos

Soluciones estandar de cadmio (10 000 ug ml⁻¹) y plomo (1000 ug ml⁻¹) fueron obtenidas de MERCK[®]. La solución de plateado Hg⁺¹ 1x10⁻³ g mL⁻¹ se preparó a partir de HgNO₃.H₂O (MERCK[®] grado analítico), HNO₃ cc (grado suprapuro). Los electrolitos de soporte empleados fueron: a) Solución tampón CH₃COONa – CH₃COOH de concentración global de 1.13M y pH = 4.7; b) Solución de KNO₃ 0.1M. El oxígeno presente en el electrolito de soporte fue purgado por un tiempo de 10 minutos antes de realizadas las mediciones, empleando nitrógeno gaseoso PRAXAIR[®] de alta pureza.

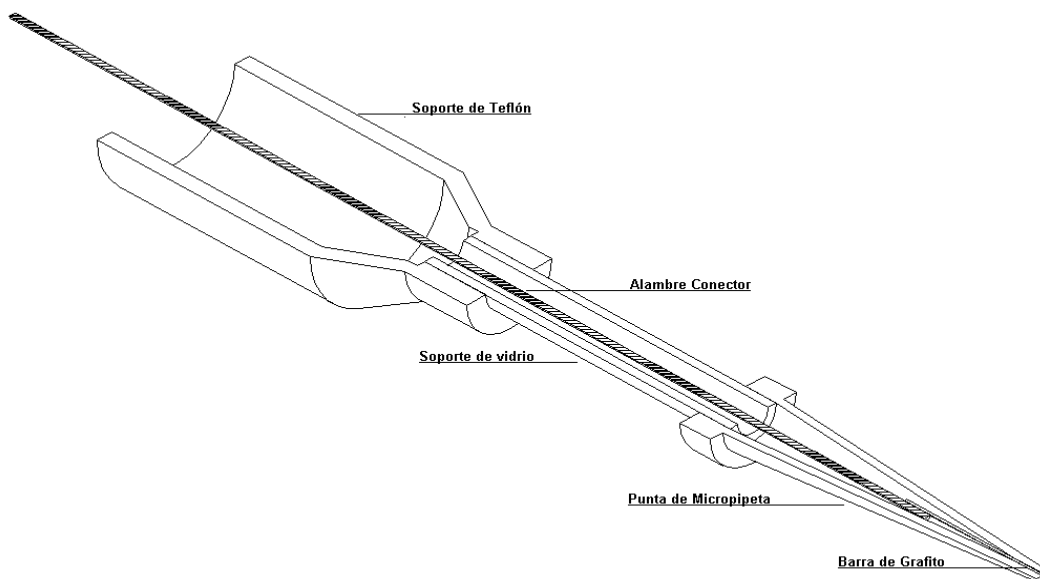


Figura 1. Vista de la sección transversal completa del electrodo de grafito de 0.5mm de diámetro.

Procedimiento

La lámina de mercurio se obtiene por electrodeposición la siguiente manera: se coloca una solución de $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ Hg}_2^{+2}$ al interior de la celda polarográfica, y se mantiene el potencial del electrodo a -0.9 V por un tiempo de 20 minutos; luego esta solución se cambia por 15 ml de la solución de electrolito de soporte y el potencial se lleva a $+0.1 \text{ V}$ por un tiempo de 10 minutos.

Las curvas de calibración mostradas en las figuras 6 – 9, fueron obtenidas por adiciones sucesivas de cantidades apropiadas, de soluciones estándar con una concentración inicial de 1000 ppb de los iones plomo y cadmio, obteniéndose

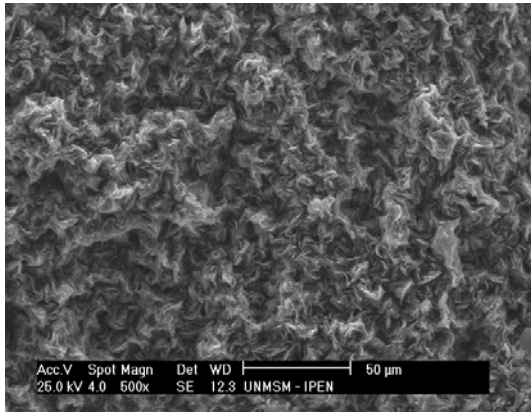
luego voltamogramas como los mostrados en las figuras 4 y 5.

Las condiciones para la electrodeposición fueron: un potencial de -0.9 V vs. Ag/AgCl durante 5 minutos, el plomo y el cadmio fueron redissueltos por SWASV empleando un barrido anódico, con una velocidad de barrido 2 mV/s , 25 mV de altura de pulso, con un tiempo de pulso de 0.15 segundos.

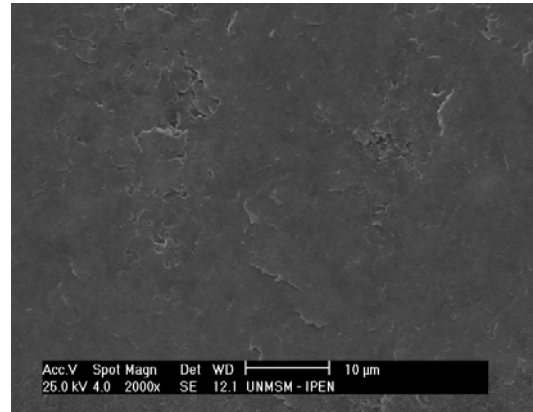
El cálculo de los resultados fué realizado por un programa de macros en Excel®. Las incertidumbre de todas las mediciones fueron determinadas con un nivel de confianza del 95%, de acuerdo a los procedimientos recomendados por la Organización Internacional de Estandarización [15].

Tabla 1. Rectas de Calibrado para los iones Pb(II) y Cd(II) por Voltametría de Redisolución Anódica (SWASV). Electrolito de Soporte KNO_3 0.1M.

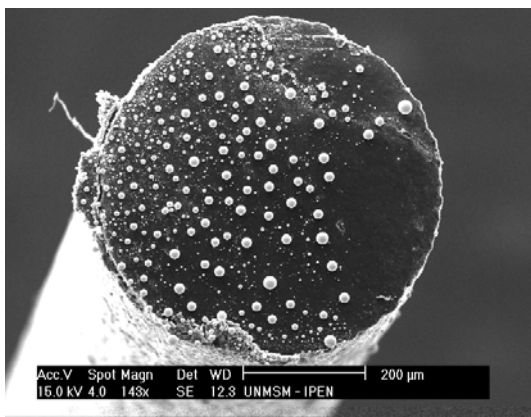
Elemento	Recta de Calibrado	Margen de Linealidad	Límite de Detección	r^2
Plomo	$I_p(\mu\text{A}) = -0.001 + 0.0203x$	$2.42 \times 10^{-7} - 4.83 \times 10^{-8} \text{ M}$	$5.3 \times 10^{-9} \text{ M}$	0.9997
Cadmio	$I_p(\mu\text{A}) = 0.003 + 0.0198x$	$4.45 \times 10^{-7} - 4.8 \times 10^{-8} \text{ M}$	$6.2 \times 10^{-9} \text{ M}$	0.9999



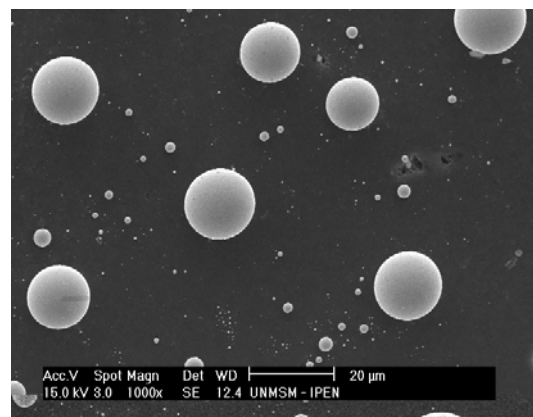
(a)



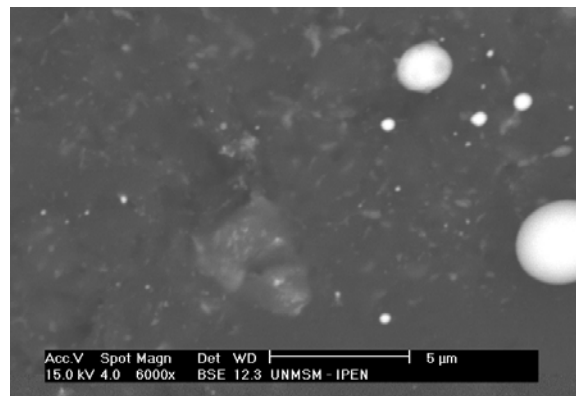
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 2. Imágenes MEB de la superficie del electrodo de grafito. (a) Barra de grafito fracturada, (b) Barra de grafito pulida, (c) barra de grafito recubierta electrolíticamente de mercurio, (d) Figura c con mayor aumento. (e) barra de grafito usada con material biológico.

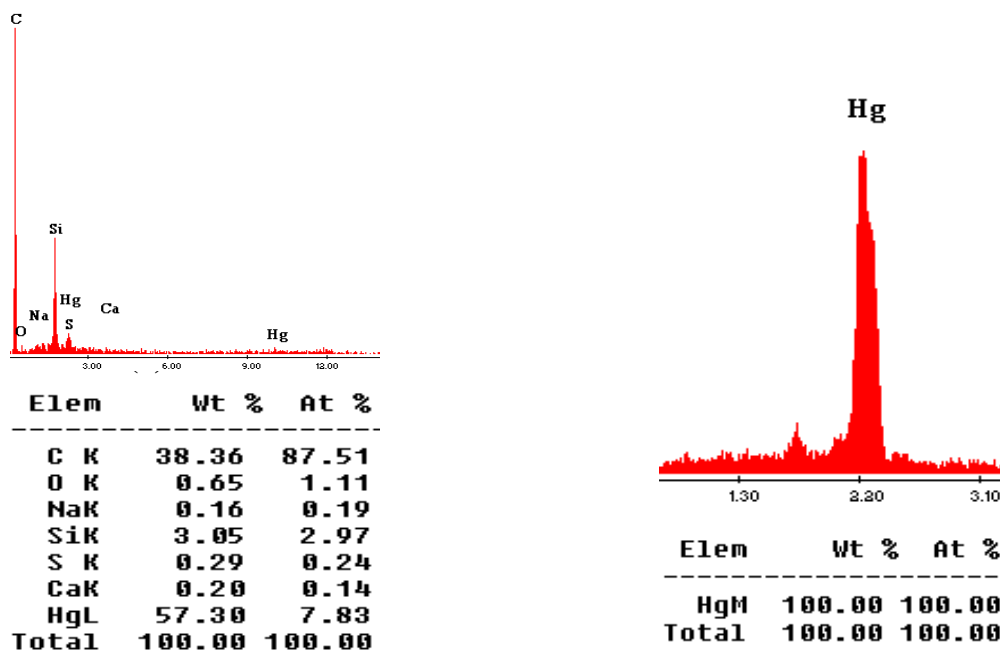


Figura 3. Análisis por Fluorescencia de Rayos X de la superficie del electrodo de grafito, (a) Análisis por FRX de la superficie del grafito, (b) Análisis por FRX de las microgotas formadas en la superficie del electrodo.

Las concentraciones de plomo en las soluciones de los electrolitos de soporte mostradas en las figuras 2 y 3, fueron determinadas por adición estándar

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2, se observa imágenes tomadas por SEM a tres electrodos de grafito; en la figura (a) se muestra una barra de grafito fracturada, en la que se observa grandes irregularidades en la superficie del electrodo, que al ser superficies no reproducibles, no pueden ser empleadas como electrodos directamente, por lo que se procedió a pulir al espejo las superficies de los electrodos; en la figura (b) se muestra una barra de grafito fracturada y posteriormente pulida al espejo como se indicó con anterioridad, se observa la morfología del grafito, en la figura (c) se muestra la superficie del electrodo facturada, pulida y plateada, es decir; depositado electroquímicamente mercurio en la superficie del electrodo, se observa la formación de microgotas en ciertos sectores de la superficie de grafito, indicando que existen centros activos en la superficie que promueven la formación de las microgotas, la velocidad de formación

de estas, es lenta pero una vez que existe un sustrato de mercurio en la superficie, las posteriores reducciones de mercurio serán sobre estos sustratos, observándose por tal razón el tardío inicio en la formación de otras microgotas, esto se puede observar en la figura (d) en la que se muestra la superficie del electrodo (c) pero con mayor aumento. Al parecer las reacciones químicas se llevan a cabo en estos pequeños centros activos (gotas de mercurio), no siendo necesaria la formación de una capa regular de mercurio sobre la superficie del grafito, lo que es difícil, debido a que el mercurio no se adhiere totalmente al grafito, por otra parte, un área considerable de la superficie del grafito esta siendo desaprovechada. Debido a que el mercurio tiene una tensión superficial extraordinariamente alta y a que no moja al grafito, así como al hecho de que el mercurio tiende a formar gotas esféricas cuando está sumergido en agua, no hay razones para suponer que el mercurio hubiera formado inicialmente una película sobre la superficie del grafito y que las gotas observadas bajo el microscopio electrónico pudieran ser un artefacto.

La figura 3, muestra un análisis multielemental de la superficie de los

electrodos mostrados; en la figura (a) se observa la composición principal del grafito empleado en las diferentes pruebas, existiendo un pequeño porcentaje de azufre que forma ciertos artefactos en la superficie del electrodo con una dimensión de 4 micras, debido a que el mercurio tiene una gran afinidad por el azufre, esto puede ser observado en la figura 2 (e). En la figura 3 (b), se muestra en análisis realizado a las microgotas, dando como resultado que se trata de mercurio metálico en la totalidad de su composición.

Lo mencionado arriba explica los resultados obtenidos (Tabla 1 y 3) al emplear este tipo de grafito, como la relación lineal existente entre la concentración y la corriente diferencial obtenida, lo que permite cuantificar de manera adecuada los analitos en estudio con un nivel de confianza del 95%; esto en de acuerdo con lo mencionado por algunos autores [16, 17] que sugieren que la superficie del electrodo sólido en la cual el mercurio se depositará, debería ser lo mas uniforme posible.

Se observó la presencia de trazas de plomo, provenientes de los reactivos empleados en la elaboración de los electrolitos de soporte en los voltamogramas obtenidos. No se observó presencia de cadmio.

En las figuras 4 y 5 se comparan la señal de fondo de los electrolitos de soporte empleados. Los valores obtenidos fueron: 4 ± 3 ppb y 1.2 ± 0.7 ppb de plomo para el buffer $\text{CH}_3\text{COONa} - \text{CH}_3\text{COOH}$ a $\text{pH} = 4.7$, y la solución de KNO_3 0.1M respectivamente.

Si bien los límites de detección (Tabla 1 y 3) alcanzados al trabajar con la solución de KNO_3 0.1M son menores que al emplear la solución de buffer acetato, esta última fue empleada en gran parte del trabajo debido a que el principal inconveniente presentado al utilizar la solución de KNO_3 0.1M, es que no amortigua variaciones de pH, lo que da lugar a una inaceptable dispersión en las intensidades y potenciales característicos de las señales obtenidas.

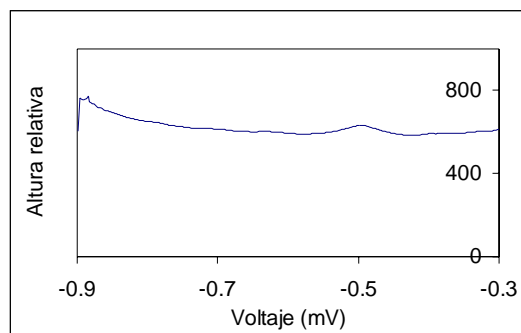


Figura 4. voltamograma del fondo empleando electrolito de soporte $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$ $\text{pH} = 4.3$. 5 min de electrodeposición a -0.9 V, seguido de un barrido anódico, velocidad de barrido 2 mV/s, con una altura de pulso de 25 mV.

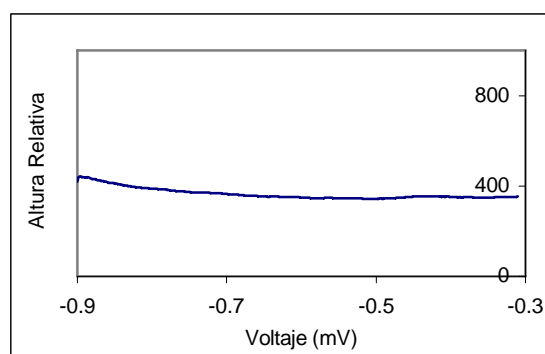


Figura 5. Voltamograma del fondo empleando electrolito de soporte KNO_3 5 min de electrodeposición a -0.9 V, seguido de un barrido anódico, velocidad de barrido 2 mV/s, con una altura de pulso de 25 mV.

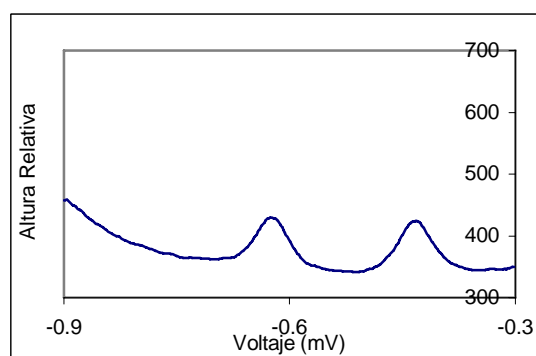


Figura 6. Voltamograma de 10 ng/g de Pb^{2+} y Cd^{2+} por la técnica de redisolución anódica de onda cuadrada en una solución de KNO_3 como electrolito soporte. 5 min de deposición a -0.9V , seguido de un barrido anódico, velocidad de barrido 2 mV/s, con una altura de pulso de 25 mV $E_{\text{Cd}} = -0.662$ V vs. Ag/AgCl, $E_{\text{Pb}} = -0.496$ V vs. Ag/AgCl.

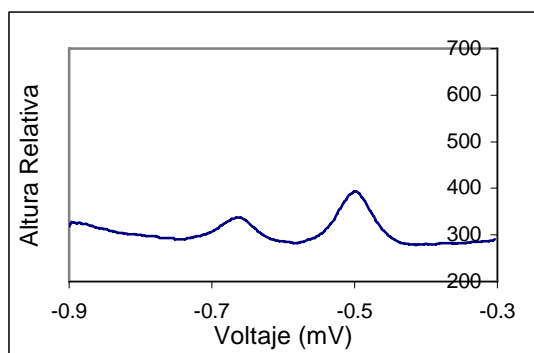


Figura 7. Voltamograma de 10 ng/g de Pb^{2+} y Cd^{2+} por la técnica de redisolución anódica de onda cuadrada en una solución de $CH_3COONa - CH_3COOH$ a pH 4,3 como electrolito soporte. 5 min de deposición a $-0.9V$, seguido de un barrido anódico, velocidad de barrido 2 mV/s, con una altura de pulso de 25 mV $E_{Cd} = -0.662 V$ vs. $Ag/AgCl$, $E_{Pb} = -0.496 V$ vs. $Ag/AgCl$.

Se observó que para la misma concentración de iones metálicos (figuras 6 y 7), y empleando las mismas condiciones de trabajo; la intensidad de corriente para el ión cadmio fué mayor al emplear como electrolito de soporte la solución de KNO_3 0.1M que cuando se empleó el buffer acetato, es decir que la señal de 10ppb de cadmio obtenida al emplear buffer acetato es el 70% de la señal obtenida al emplear KNO_3 0.1M como electrolito de soporte. Estas diferencias en la intensidad de corriente pueden deberse a que se emplean soluciones con diferente viscosidad, teniendo en cuenta que en la ecuación de Stokes–Einstein: $D \approx 1/\eta$, la corriente de difusión es inversamente proporcional a la viscosidad del medio [18, 19], otra posibilidad es que el ión metálico cadmio este formando un complejo estable con el acetato, por lo que no se observa la verdadera intensidad en este medio.

Tabla 2. Altura del pico de corriente vs. Concentración del ión metálico.

Conc. (ng/ml)	Corr. Prom. (uAmp)		Desv. Est. (uAmp)		C.V.	
	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb
0	0.0000	0.0220	0.0000	0.0028	0.0	12.8
10	0.2063	0.2271	0.0052	0.0066	2.5	2.9
20	0.4028	0.4150	0.0120	0.0124	3.0	3.0
30	0.5945	0.6128	0.0220	0.0150	3.7	2.4
40	0.8136	0.8118	0.0030	0.0081	0.4	1.0
50	1.0156	1.0150	0.0130	0.0094	1.3	0.9

Empleando electrolito soporte KNO_3 0.1M. 5 min de deposición a $-0.9V$, seguido de un barrido anódico, velocidad de barrido 2 mV/s, con una altura de pulso de 25 mV. $N = 5$ para todas las determinaciones.

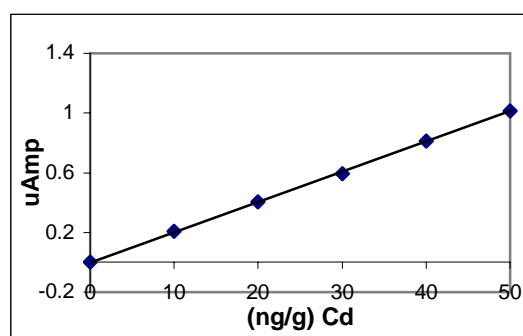


Figura 8. Curva de calibración para Cadmio con electrolito soporte KNO_3 0.1M. 5 min de electrodeposición a $-0.9V$, seguido de un barrido anódico, velocidad de barrido 2 mV/s, con una altura de pulso de 25 mV.

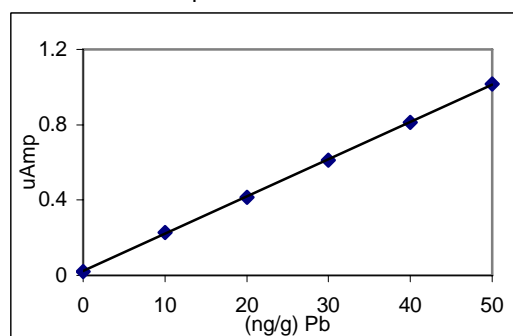


Figura 9. Curva de calibración para Plomo con electrolito soporte KNO_3 0.1M. 5 min de electrodeposición a $-0.9V$, seguido de un barrido anódico, velocidad de barrido 2 mV/s, con una altura de pulso de 25 mV. $N = 4$ para todas las determinaciones.

Tabla 3. Rectas de Calibrado para los iones Pb(II) y Cd(II) por Voltametría de Redisolución Anódica (SWASV). Electrolito de Soporte CH₃COOH – CH₃COONa pH=4.3

Elemento	Recta de Calibrado	Margen de Linealidad	Límite de Detección	r ²
Plomo	$I_p(\mu A) = -0.091 + 0.0220x$	$1.21 \times 10^{-7} - 7.24 \times 10^{-7} \text{ M}$	$1.64 \times 10^{-8} \text{ M}$	0.9998
Cadmio	$I_p(\mu A) = 0.009 + 0.0282x$	$2.22 \times 10^{-7} - 1.33 \times 10^{-6} \text{ M}$	$4.49 \times 10^{-9} \text{ M}$	0.9996

Tabla 4. Altura del pico de corriente vs. Concentración del ión metálico.

Conc. (ng/ml)	Corr. Prom. (μA)		Desv. Est (μA)		C.V.	
	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb
0	0.0000	0.0787	0.000 0	0.008 8	0.00	11.14
25	0.6793	0.6553	0.025 8	0.005 1	3.80	0.77
50	1.4294	1.1859	0.049 9	0.029 5	3.49	2.48
75	2.1216	1.7358	0.037 9	0.015 4	1.79	0.89
100	2.7753	2.2498	0.043 5	0.006 1	1.57	0.27
125	3.6108	2.8701	0.057 7	0.015 6	1.60	0.54
150	4.1831	3.3999	0.023 8	0.025 3	0.57	0.75

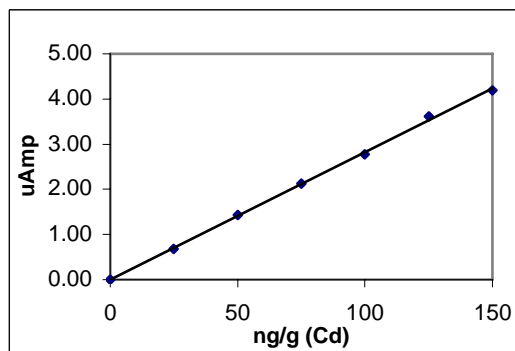


Figura 11. Curva de calibración para cadmio con electrolito soporte acetato a pH 4,3. 5 min de deposición a $-0.9V$, seguido de un barrido anódico, velocidad de barrido 2 mV/s, con una altura de pulso de 25 mV.

Empleando electrolito soporte CH₃COONa – CH₃COOH a pH 4,3. 5 min de deposición a $-0.9V$, seguido de un barrido anódico, velocidad de barrido 2 mV/s, con una altura de pulso de 25 mV. N = 5 para todas las determinaciones.

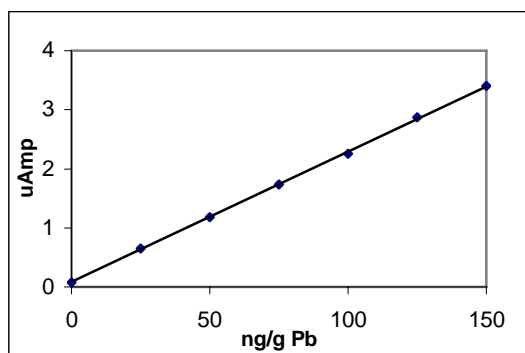


Figura 10. Curva de calibración para Plomo con electrolito soporte acetato a pH 4,3. 5 min de deposición a $-0.9V$, seguido de un barrido anódico, velocidad de barrido 2 mV/s, con una altura de pulso de 25 mV.

Las curvas de calibración mostradas en las figuras 8 – 11 presentan un coeficiente de correlación momento producto, r mayor a 0.999, indicando que el electrodo de trabajo propuesto presenta una relación de carácter lineal entre la corriente diferencial (μA) y la concentración del analito (ng/g), en el rango de concentraciones estudiados.

En la tabla 4 se observa un coeficiente de variación de 11.14 para una concentración de cero ppb de plomo, esto debido a la presencia de impurezas en el electrolito de soporte, ya que al estar presente el ión metálico plomo en mínimas cantidades la variación de corriente diferencial (μA) provenientes de esta será mayor, originando un coeficiente de variación elevado, no observándose así para el cadmio por estar el electrolito de soporte libre de impurezas de cadmio.

Cabe mencionar que los resultados obtenidos aquí son aceptables y relativamente comparables a los obtenidos por los electrodos de grafito vitrificado, que reportan [13] un límite de detección de $4.1 \times 10^{-8} \text{ M}$ y $3.0 \times 10^{-8} \text{ M}$ para los iones plomo y cadmio respectivamente, comparados con los límites de detección obtenidos en este trabajo que son $1.6 \times 10^{-8} \text{ M}$ y $4.5 \times 10^{-9} \text{ M}$,

pero estos resultados no son tan buenos como los obtenidos al emplear ultra micro electrodos cuyos límites de detección llega a 1×10^{-10} M [20].

Los resultados obtenidos con el micro electrodo de grafito de lápices automáticos, son comparables a los vitrificados y a diferencia de estos últimos no se ha empleado recubrimiento de cera alguno debido a que se tiene conocimiento [11] de que el grafito empleado en lápices, usualmente contiene pequeñas cantidades de cera sólida en su conformación.

CONCLUSION

Los resultados obtenidos por el grafito propuesto como electrodo de trabajo para voltametría inversa, muestran que el hecho de que la superficie del grafito propuesto no sea totalmente cubierto por mercurio no impide obtener señales analíticas que mantengan una alta correlación con las concentraciones de los analitos estudiados, siendo estas rectas lineales.

Los resultados muestran que el electrodo de grafito propuesto y su modo de prepararlo son confiables; ya que presentan muy buena correlación en un amplio rango de concentraciones, tal como se observa en las curvas de calibración tanto para plomo como para cadmio; para los cuales se obtuvo un límite de detección calculado de las curvas de calibración ($P = 95\%$) de $3 (\pm 1)$ ppb para plomo y $5 (\pm 2)$ ppb para cadmio en el rango de 0 a 150 ppb, empleando electrolito soporte acetato de sodio- ácido acético.

REFERENCIAS

- 1) John G. Nikelly y Donald Cooke. Anal.Chem., 29, 933-939, (1957).
- 2) Joseph Wang, Howard Dewald. Anal. Chimica. Acta, 146, 45 – 50, (1983).
- 3) Randhal E. Hamm. Anal. Chem., 30, 350-354, (1958).
- 4) Bor-Jian Dai y Hsuan-Jung Huang. Anal. Chimica Acta, 258, 245 – 252, (1992).
- 5) W. Lund y M. Saldberg. Anal. Chimica Acta, 76, 273 – 281, (1975).
- 6) Icela Barceló, H Solis, I. Gonzales, Sociedad Química de México, Vol. 40, N°6 , 263 – 269, (1996).
- 7) Samuel S. Lord y L.D. Rogers. Anal. Chem., 26, 284-295, (1954).
- 8) O. Mikkelsen, K. Shcröder, Anal. Chimica Acta, 458, 249 – 256, (2002).
- 9) R. Dalanguin, H. Gunasingham, Anal. chimica Acta, 291, 81 – 87, (1994).
- 10) J. Aldstadt, D. King, Analyst 119, 1813 – 1818, (1994).
- 11) F. Gaylor, A. Conrad, J. Landerl. Anal. Chem., 29, 224-228, (1957).
- 12) J. Aldstadt, H. Dewald, Anal.Chem., 64, 3176 – 3179, (1992).
- 13) C. Brett, D. Fungaro, J.Braz.Chem.Soc., Vol. 11, N°3, 298 – 303, (2000).
- 14) Montoya S. Haroldo. Informe de Prácticas Pre-profesionales IPEN 1999.
- 15) EURACHEM GUIDE, “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”, Helsinki 1999.
- 16) Janusz Golas, Zbigniew Galus. Anal. Chem., 59, 389 – 392, (1987).
- 17) Samuel Kounaves y Weng Deng, 65, 375 – 379, (1993).
- 18) Louis Meites, Polarographic Techniques, 2da ed., Jhon Wiley & Sons. 1967, pag. 141.
- 19) Elemental Analysis of Biological Materials, Technical Reports Series N° 197 – IAEA. pag. 293. Viena – 1980
- 20) J. Wang, B. Tian, Anal.Chem., 64, 1706 – 1709, (1992).