

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

INSTITUTO DE INGENIERÍA

MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



“APLICACIONES DE LA VOLTAMETRÍA DIFERENCIAL DE PULSOS ALTERNATIVOS (DAPV) EN MODO STRIPPING)”

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA

PABLO ALBERTO ROMERO MEDINA

DIRECTOR

DOCTOR ROUMEN KOYTCHEV ZLATEV

CODIRECTORA

DOCTORA MARGARITA STILIANOVA STOYTCHVA

Mexicali, B. C.

Junio de 2018



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA
CALIFORNIA**

INSTITUTO DE INGENIERÍA

MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA

**“APLICACIONES DE LA VOLTAMETRÍA
DIFERENCIAL DE PULSOS ALTERNATIVOS
(DAPV) EN MODO STRIPPING”**

TÉSIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERIA

PRESENTA:
M. I. PABLO ALBERTO ROMERO MEDINA

DIRECTOR DE TESIS:
DR. ROUMEN KOYTCHEV ZLATEV

CODIRECTORA DE TESIS:
DRA. MARGARITA STILIANOVA STOYTCHIEVA



ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	7
INTRODUCCIÓN	10
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	13
JUSTIFICACIÓN	16
OBJETIVOS	18
OBJETIVO GENERAL	19
OBJETIVOS ESPECIFICOS	19
HIPÓTESIS	20
MARCO TEÓRICO	22
TÉCNICAS ANALÍTICAS	23
TÉCNICAS ANALÍTICAS APLICADAS EN LA INDUSTRIA	24
LA ATOMIZACIÓN POR LLAMA	26
LA ATOMIZACIÓN ELECTROTÉRMICA	27
ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA (ICP)	28
ESPECTROSCOPIA ÓPTICA MOLECULAR UV/VIS	29
CROMATOGRAFÍA	30
TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS	31
POTENCIOMETRÍA	31
CONDUCTOMETRÍA	32
ELECTROGRAVIMETRÍA	32
CULOMBIMETRÍA	32
VOLTAMETRÍA	32
ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA	34
CELDA ELECTROQUÍMICAS	37
CELDA DE TRES ELECTRODOS	38
Electrodo de trabajo (ET):	38
Electrodo auxiliar (EA):	39

Electrodo de referencia (ER):.....	39
CONSIDERACIONES SOBRE LA CINÉTICA DE LA TRANSFERENCIA DE MASA	41
Difusión:.....	41
Migración:.....	41
Convección:.....	41
POLAROGRAFÍA	42
Polarografía de pulsos.....	43
Métodos de pulso.....	43
Polarografía diferencial de pulso.....	44
INSTRUMENTACION APLICADA EN LOS METODOS VOLTAMERICOS	45
ELECTRODOS, CELDAS, ELECTROLITOS SOPORTE, EQUIPOS DE MEDICIÓN	45
ELECTRODO DE GOTA ESTÁTICA DE MERCURIO.....	45
ELECTROLITO SOPORTE.....	47
POTENCIOSTATO.....	48
DETALLES EN EL ANALISIS VOLTAMETRICO	50
ELIMINACIÓN DE OXÍGENO.....	50
OSCILACIONES DE LA CORRIENTE.....	50
CORRIENTE RESIDUAL.....	51
DESPRENDIMIENTO DE LA GOTA.....	51
CORRIENTE CAPACITIVA.....	52
CORRIENTES FARÁDICAS.....	54
TECNICAS VOLTAMETRICAS	55
VOLTAMETRÍA CÍCLICA.....	57
Fundamentos de la voltametría cíclica.....	57
VOLTAMETRÍA NORMAL DE PULSO.....	59
VOLTAMETRÍA DIFERENCIAL DE PULSO.....	59
VOLTAMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA.....	59
VOLTAMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA DE PULSO DIFERENCIAL.....	60
APLICACIÓN DE ELECTRODOS SÓLIDOS EN LA VOLTAMETRÍA.....	62
PRINCIPIOS DE LA VOLTAMETRIA	63
PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES.....	63
CARACTERÍSTICA CORRIENTE – POTENCIAL DE UN SISTEMA	
ELECTROQUÍMICO REVERSIBLE.....	68
PRINCIPIOS DEL MÉTODO VOLTAMÉTRICO DAPV	69
ELECTRODOS.....	75
DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS APLICADOS EN LA VOLTAMETRÍA.....	76
PARTE EXPERIMENTAL	77

REACTIVOS Y ELECTROLITOS DE SOPORTE	78
INSTRUMENTACIÓN	78
MATERIAL Y EQUIPO PARA DPAV:.....	79
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	81
EL MODO DIRECTO Y EL MODO STRIPPING DE LA VOLTAMETRÍA - COMPARACIÓN	82
DETERMINACIÓN SIMULTANEA POR DPV Y DAPV EN MODO DIRECTO DE METALES PESADOS CON POTENCIALES DE PICOS CERCANOS: EL CASO DE Cd²⁺ e In³⁺	83
DETERMINACIÓN SIMULTANEA POR DPV Y DAPV EN MODO DIRECTO DE METALES PESADOS CON POTENCIALES DE PICOS CERCANOS: EL CASO DE Pb²⁺ y TI⁺.....	85
MODIFICACIÓN DEL CRONOGRAMA DEL POTENCIAL DE LA TÉCNICA DAPV PARA PODER APLICARLA EN MODO STRIPPING ANÓDICO.	86
MODIFICACIÓN #1.....	87
LA ANCHURA DE LOS PULSOS ANÓDICOS SOBRE LA ALTURA DE LOS PICOS ANÓDICOS.	88
INFLUENCIA DE LA DURACIÓN DE LOS PULSOS CATÓDICOS SOBRE LA ALTURA DE LOS PICOS CATÓDICOS.....	89
INFLUENCIA DE LA AMPLITUD DE LOS PULSOS SOBRE LA ALTURA DE LOS PICOS.....	90
INFLUENCIA DE LA DURACIÓN Y AMPLITUD DE LOS PULSOS SOBRE LA ANCHURA DE LOS PICOS	91
MODIFICACIÓN #2.....	93
DETERMINACIÓN DE E _{1/2} de In ³⁺ E DE LAS ESPECIE INTERFERENTES.....	96
OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS ASDAPV: EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA RELACIÓN DE AMPLITUDES DE PULSO EN LA RESOLUCIÓN ASDAPV	97
OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE ASDAPV: EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LOS ANCHOS DE LOS PULSOS EN LA SENSIBILIDAD DE ASDAPV	98
CARACTERIZACIÓN DE ASDAPV EN TÉRMINOS DE RESOLUCIÓN: DETERMINACIÓN DE LA MITAD DEL ANCHO DE LOS PICOS.....	101
CARACTERIZACIÓN DE ASDAPV EN TÉRMINOS DE PRECISIÓN	102
APLICACIÓN DE ASDAPV PARA CUANTIFICACIÓN DE MUESTRAS REALES Y VALIDACIÓN DE RESULTADOS.....	103

CONCLUSIONES	105
REFERENCIAS	108
ANEXOS	113
ANEXO 1: SIMBOLOGÍA Y ABREVIATURAS EMPLEADAS	114
ANEXO 2: LISTA PUBLICACIONES RELACIONADAS CON LA TESIS	117
ANEXO 3, 2015, PONENCIA EN CONGRESO	119
ANEXO 4, 2016, ARTICULO EN EXTENSO	121
ANEXO 6, 2018, ARTICULO EN REVISTA JCR CON FI = 1.469	132
ANEXO 7: ÍNDICE DE FIGURAS.	147
ANEXO 8: ÍNDICE DE TABLAS	149

RESUMEN

RESUMEN

Las aplicaciones industriales de metales pesados que son tóxicos y cancerígenos han aumentado dramáticamente durante los últimos años debido a sus propiedades que lo convierten en un material irremplazable para la industria [1]. Como consecuencia, los desechos industriales contaminados con metales pesados aumentaron considerablemente la necesidad de su cuantificación aplicando métodos analíticos que son, a la vez, sensibles y confiables [2, 3].

Los métodos espectroscópicos de rutina aplicados en análisis químicos, requieren muestreo, conservación y transporte de las muestras a laboratorios, lo que resulta en análisis largos, ineficaces y de alto costo.

En contraste, las técnicas voltamétricas y especialmente las de segundo orden [4-7] son muy adecuadas para aplicaciones directas en el sitio, debido a su alta resolución y que no requieren pretratamiento de la muestra de laboratorio, debido al equipo simple, de bajo costo y portátil [5-28].

Desafortunadamente, la resolución alta de las técnicas voltamétricas de segundo orden se degradan considerablemente haciendo problemática la distinción de picos superpuestos que definen la necesidad de mejora.

Con el propósito de resolver este problema; el diagrama potencial – tiempo y el algoritmo de tratamiento de la señal de la corriente de la voltametría diferencial de pulsos alternativos (DAPV) fueron modificados apropiadamente para hacer posible la aplicación de la DAPV en el modo

stripping anódico (ASDAPV) y medir concentraciones bajas (ppt) sin perder la alta resolución del método. La técnica modificada fue optimizada con respecto a la anchura y la amplitud de los pulsos para lograr la máxima sensibilidad y resolución. Finalmente, la ASDAPV optimizada se aplicó en una cuantificación simultánea de especies de iones metálicos en aguas residuales sin pretratamiento de las muestras.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCION

La voltametría es uno de los pocos métodos analíticos que proporciona una alta sensibilidad y un límite de detección (LOD) bajo (del rango de ppb y ppt cuando se aplica en modo stripping) combinada con una alta resolución en la determinación simultánea de especies en matices concentrados. Otras ventajas son los procedimientos simples de pre-tratamiento de la muestra (agregación de electrolito soporte), el tiempo corto y bajo costo de las determinaciones, así como su aplicación *in-situ* debido de los equipos sencillos y portátiles.

Sin embargo, la aplicación de la voltametría se ha restringido recientemente debido a la toxicidad del mercurio, que fue el material más utilizado como electrodo de trabajo en el pasado. La aplicación de electrodos sólidos desechables de nano-fibras o nanotubos de carbono o de grafeno modificados con nano-partículas de diferentes materiales ya sustituyen exitosamente al mercurio en los últimos años, permitiendo aplicar la voltametría *in-situ* en caso de tratarse de muestras ecológicas o industriales.

Los problemas que se presentan en las mediciones por voltametría son cuando ocurre traslape de los picos, esto, por las determinaciones simultáneas de parejas de especies que tienen potenciales de semionda ($E_{1/2}$) muy cercanos, por ejemplo: Pb^{2+} y Tl^+ ; In^{3+} y Cd^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+} , As^{3+} y Pb^{2+} etc., así como las parejas de especies con una diferencia de $E_{1/2}$ no tan baja, pero con relación de concentraciones muy altas. En casos así, la aplicación de las técnicas voltamétricas como la Voltametría Diferencial de Pulsos (DPV) o la Voltametría de Onda Cuadrada (SWP)

no producen resultados satisfactorios. Un empalme de picos entre las especies ocurre debido a que la medición de alturas de los picos es complicada, resultando imposible en algunos casos que las determinaciones de las concentraciones de las especies sean satisfactorias.

La aplicación de algunos procedimientos químicos de separación preliminar de las especies a cuantificar, son realizados por personal altamente capacitado o aplicando adecuadamente electrolitos soporte, que contienen agentes específicos los cuales forman complejos con algunos de las especies que permiten limitar o incluso eliminar el problema. Sin embargo, la aplicación de estos métodos hace que el análisis sea más largo, impreciso y costoso.

Una forma simple y eficiente que proporciona una mejor separación de los picos, es la aplicación de técnicas voltamétricas de segundo orden como: la Polarografía de Radio-Frecuencia (RFP) [1-8], la Polarografía Diferencial de Rectificación Farádica (DFRP) [9], la Polarografía Armónica de Segundo Orden AC (SHACP) [10-17], o la Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos (DAPV) [18, 19], basados en el efecto de la rectificación farádica [20-25]. La forma específica del voltamograma (dos picos – un anódico y un catódico) y la pequeña semi-anchura de los picos permite determinar simultáneamente las especies que tienen potenciales de semionda ($E_{1/2}$) muy cercanas. En caso de empalme una de las especies se determina por su pico catódico mientras la otra se determina por su pico anódico, observables en la curva después del empalme.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los metales pesados, incluso en pequeñas concentraciones, representan una amenaza para el medio ambiente y la salud humana, ya que son tóxicos y no son biodegradables. El reconocimiento de los efectos de los contaminantes ambientales y de los metales pesados, en particular, se ha traducido en la elaboración, adopción y aplicación de reglamentos estrictos nacionales e internacionales para reducir su presencia en el ambiente a niveles muy bajos, así como en el fomento de la investigación científica ambiental de acuerdo con el Plan Nacional de Desarrollo del Gobierno Mexicano.

La industria actual necesita técnicas analíticas simples, sensibles, rápidas, directas y económicas, sin necesidad de tratamiento previo de las muestras para la cuantificación en tiempo real de especies contaminantes presentes en concentraciones muy bajas (trazas) en soluciones industriales y en aguas residuales. Para poder medir concentraciones bajas, los métodos voltamétricos se tienen que aplicar en modo stripping que dará como resultado el aumento de la sensibilidad (en cientos de veces) debido a la pre-concentración del analito sobre la superficie del electrodo. Desafortunadamente la aplicación del método voltamétrico más común y más aplicado en la práctica analítica, la Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos (DAPV) en modo stripping anódico resulta en una degradación de la resolución debido a la pequeña respuesta de los pulsos catódicos. Como resultado, la forma del voltamograma se degrada hasta convertir la gráfica en una correspondiente al método de primer orden (baja resolución).

Este problema justifica la necesidad de modificar la técnica DAPV para poder aplicarla en modo stripping anódico y cuantificar metales pesados en bajas concentraciones (ppb) de manera simultánea en muestras acuosas industriales y ecológicas con la máxima resolución, de forma automática y sin tratamiento previo de la muestra.

JUSTIFICACIÓN

JUSTIFICACIÓN

El control adecuado de las soluciones industriales, así como la contaminación ambiental por metales pesados, requiere la aplicación de métodos analíticos altamente sensibles, confiables y de bajo costo de operación, y lo más importante, aplicables *in-situ* sin tratamiento previo de la muestra. Los métodos principales aplicados hoy en día son: la Espectrometría por Absorción Atómica (AAS) [26], la Espectrometría de Emisión de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP) [27], la Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-VIS) [28], la Espectrofotometría de la Fluorescencia de Rayos X (FRX) [29], y el Análisis de Activación por Neutrones (NAA) [30]. Sin embargo, estos métodos de laboratorio, aunque son sensibles y precisos, son costosos y no cumplen con los requisitos antes mencionados.

Las limitaciones mencionadas se pueden superar aplicando técnicas electroquímicas como la Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos (DAPV) en modo Redisolución Anódica (stripping anódico, ASDAPV). DAPV es un método que tiene la capacidad para la determinación cuantitativa y simultánea de varios analitos, es aplicable en el análisis de trazas en muestras medioambientales e industriales debido a su alta sensibilidad, precisión y bajo costo. Asimismo, se puede aplicar “in situ” por lo que se pueden utilizar dispositivos analíticos móviles y compactos. Estos hechos justifican la necesidad de su modificación para poder aplicarla en modo stripping anódico que permitirá la determinación simultánea, selectiva y sensible de metales en muy bajas concentraciones (ppb) *in-situ* y sin tratamiento previo de las muestras.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Modificar la técnica electroquímica de alta resolución: voltametría diferencial de pulsos alternativos (DAPV) para poder ser aplicada en modo de redisolución anódica (stripping anódico), caracterizarla analíticamente y aplicar la técnica modificada para la determinación simultánea de especies con potenciales de semionda cercanas sin tratamiento previo de la muestra.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Adaptar el método DAPV para su aplicación en modo de redisolución anódica y su caracterización analítica.
2. Mediciones reales "*in situ*" en aguas contaminadas con metales pesados.
3. Analizar los resultados y compararlos con los obtenidos aplicando DAPV modo directo y en DPV modo stripping.
4. Divulgar los resultados.

HIPÓTESIS

HIPÓTESIS

La degradación de la resolución de la técnica voltamétrica DAPV aplicada en modo stripping anódico, está provocada por la respuesta baja al pulso catódico debido a la concentración baja del analito. Si los dos pulsos tienen la misma polaridad anódica, ambos producirán la aparición de señales de corriente medibles.

Lo anterior nos lleva a la siguiente hipótesis: si se desarrolla un nuevo diagrama potencial – tiempo con dos pulsos anódicos, al acoplarla con un nuevo algoritmo para el tratamiento de la señal de respuesta de la corriente, se podrá desarrollar una aplicación en modo stripping anódico que permitirá medir las especies en bajas concentraciones y con alta resolución.

MARCO TEÓRICO

MARCO TEÓRICO

TÉCNICAS ANALÍTICAS

En los últimos años se han producido diversos instrumentos sensibles que han incrementado considerablemente la capacidad del ingeniero para cuantificar y controlar los materiales contaminantes, cuya complejidad va en aumento. Los métodos instrumentales de análisis tienen aplicación en el monitoreo de rutina de la calidad del aire, calidad del agua superficial y subterránea, la contaminación del suelo, como también durante el proceso de tratamiento de agua y agua residual.

Estos métodos han permitido que las mediciones analíticas se realicen inmediatamente en la fuente, y que el registro se practique a cierta distancia del sitio donde se realiza la medición. Además, han permitido ampliar considerablemente la variedad de las sustancias químicas orgánicas e inorgánicas que se pueden controlar, las concentraciones que se pueden detectar y cuantificar. En la actualidad se usan rutinariamente varios métodos instrumentales para investigar la magnitud de la contaminación y para controlar la efectividad del tratamiento.

Casi cualquier propiedad física de un elemento o compuesto puede servir como base para una medición instrumental. La capacidad de una solución coloreada para absorber luz, de una solución para transmitir corriente o de un gas para conducir calor puede ser la base de un método analítico para medir la cantidad de un material y para detectar su presencia.

La química analítica estudia el conjunto de principios, leyes y términos cuya finalidad es la determinación de la composición química de una muestra natural o artificial. Este conjunto de leyes y términos utilizados para dicho fin, constituyen el análisis químico.

El análisis cualitativo determina qué tipo de elementos o grupos químicos se encuentran en la muestra analítica. El análisis cuantitativo se refiere a la determinación de las cantidades de los mismos en la muestra. Son las técnicas de la química analítica, aquellos procedimientos que permiten conseguir los fines de determinación e identificación.

TÉCNICAS ANALÍTICAS APLICADAS EN LA INDUSTRIA

La determinación de metales pesados a niveles de trazas y de ultratrazas es una necesidad importante en todas las ramas de las ciencias ambientales y en procesos clínicos, debido a su toxicidad en concentraciones sobre ciertos límites permitidos.

Las técnicas analíticas más utilizadas en la actualidad para la cuantificación de los metales pesados son: la espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito (GF-AAS), la espectroscopía de absorción atómica por llama (AAS), espectroscopía de absorción atómica por vapor frío (CV-AAS), la espectroscopía atómica de fluorescencia por vapor frío (CV-AFS), la espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), y algunas técnicas cromatográficas acopladas con métodos espectrométricos.

Estas técnicas requieren de instrumentación costosa y sofisticada, además de un proceso minucioso en la preparación de las muestras. Por el contrario, los métodos voltamétricos de redisolución presentan una alternativa interesante para la determinación de metales pesados debido a su sensibilidad, flexibilidad y bajos costos.

ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AAS)

La espectroscopía de absorción atómica (AAS) es un método para análisis elemental, especialmente para muestras en disolución. Es muy sensible, puede detectar elementos en el rango de cantidades bajas de ppm (atomización por llama) o en el rango de cantidades bajas de ppb (atomización electrotérmica), no siendo importante en la mayoría de los casos en qué forma molecular se encuentre el metal, puesto que mide la concentración total en todas las formas moleculares de la muestra. La técnica en sí es muy selectiva; de hecho, el análisis del metal se puede llevar a cabo en presencia de varios elementos sin, normalmente, tener que separar de la muestra el elemento analizado de los otros, con la ventaja que esto supone ya que simplifica el proceso, ahorra tiempo y evita errores.

Desde el punto de vista instrumental, la espectrofotometría de absorción atómica ha contado con los primeros instrumentos comerciales modernos para el análisis de trazas de elementos. Posteriormente la instrumentación para otros métodos, como la fluorescencia de rayos X y la espectrometría de I.C.P., han sido también bastante difundidos. De cualquier manera, todavía la espectrofotometría de absorción atómica en todas sus

variantes; llama, electrotérmico, generación de hidruros y Zeeman sigue siendo un método comúnmente utilizado.

En estos métodos la preparación de las muestras es uno de los factores críticos que determinan la calidad del resultado de los análisis: cualquier error en la preparación, se reflejará en los resultados. Por este motivo, la mayoría de las muestras no pueden ser analizadas tal y como se obtuvieron y necesitan algún tratamiento previo al análisis propiamente dicho. Incluso si la muestra original está en fase líquida, con frecuencia es necesario un pre-tratamiento como; dilución, pre-concentración o extracción.

El pre-tratamiento de las muestras puede incluir el uso de resinas quelantes y/o extracción, con objeto de obviar elementos que puedan interferir o para separar los elementos buscados. Por otra parte, debe indicarse que el sistema de atomización es clave en aspectos de interés analítico tan relevantes como la sensibilidad, límite de detección, precisión y exactitud de las determinaciones.

LA ATOMIZACIÓN POR LLAMA

Es uno de los métodos de atomización usados en los análisis por absorción atómica. Para cada elemento hay varios rangos óptimos de trabajo a diferentes longitudes de onda.

La atomización por llama es simple, reproducible y se obtienen buenos resultados, pero tiene una limitación: la sensibilidad. Para un gran número

de elementos, las técnicas de horno son más sensibles que las de llama y permite determinar concentraciones cientos de veces más pequeñas que aquellas que son posibles determinar por llama, aunque el análisis es mucho más tardado.

LA ATOMIZACIÓN ELECTROTÉRMICA

Se utiliza en numerosas variantes, entre las cuales hay que destacar: Horno de grafito, Tubo de carbono, Atomización en tubo de grafito. La función de ambas atomizaciones (por llama y electrotérmica) es la generación de átomos de analito libres y en condiciones para ser excitados a la longitud de onda determinada.

Contrariamente a los espectrómetros de emisión o espectrómetros ICP, que pueden leer señales de muchos elementos simultáneamente, los espectrómetros de absorción atómica son secuenciales, midiendo cada elemento a un tiempo. Este sistema secuencial hace los análisis mucho más largos en tiempo, factor que debe ser tenido en cuenta en cuanto al rendimiento o costo por elemento calculado.

La espectroscopía de absorción atómica se basa en la absorción de luz por parte de átomos en forma gaseosa, de ese modo se puede medir su concentración, lo cual representa una diferencia en cuanto a la espectroscopía UV-VIS que trabaja en fase líquida o sólida. Mediante esta técnica se puede conocer la concentración de analito conociendo la absorbancia de la muestra, pero no permite conocer estructuras ya que las rompe. Sin embargo, la preparación de la muestra o la no-uniformidad

de ésta pueden dar valores cambiantes lo cual nos obliga a interpolar el valor de absorbancia en una curva de calibración.

Los instrumentos de medida son complejos se necesita una fuente de luz, láseres con la intensidad necesaria para generar la excitación atómica y en consecuencia el cambio hacia un orbital molecular de mayor energía. Las muestras se encuentran en estado líquido o sólido y en esta técnica la muestra debe encontrarse en un estado gaseoso. Para su conversión se usa un atomizador.

ESPECTROSCOPIA DE EMISION ATOMICA (ICP)

Los métodos atómicos de emisión se basan en la medida de la radiación emitida de una muestra, previamente excitados.

La determinación espectroscópica de especies atómicas sólo se puede llevar a cabo dentro de un medio gaseoso, en el cual los átomos individuales están separados unos de otros, por lo que el primer paso en todos los procedimientos espectroscópicos es la atomización, un proceso en el cual los átomos de la muestra son excitados a estados electrónicos superiores.

En la espectroscopía de emisión atómica una parte de la muestra se vaporiza y se excita térmicamente hasta alcanzar la emisión atómica. La rápida relajación de las especies excitadas va acompañada de la producción de espectros de líneas ultravioleta y visibles que son útiles para el análisis de los elementos.

La espectroscopía atómica se emplea en la determinación cualitativa y cuantitativa de muchos elementos. La longitud de onda a la que se efectúa la medición de intensidad, identifica al elemento, mientras que la intensidad de la radiación emitida cuantifica su concentración.

La anchura de las líneas de emisión atómica aumenta con el incremento de la temperatura; las líneas son más anchas cuando los átomos están más calientes y más estrechas cuando los átomos están más fríos. La razón de este aumento es que los átomos se mueven más rápidamente a temperaturas mayores.

ESPECTROSCOPIA ÓPTICA MOLECULAR UV/VIS

Cuando una molécula absorbe energía radiante en la región visible o ultravioleta, la valencia o los enlaces electrónicos en la molécula se elevan a órbitas de más alta energía. Algunos cambios moleculares menores también tienen lugar, pero son usualmente enmascarados por la excitación electrónica mencionada. El resultado es que por lo general se observan bandas de absorción moderadamente amplias tanto en la región visible como en la ultravioleta. Existen muchos instrumentos para realizar mediciones en ambas regiones.

La región ultravioleta es de aplicación general más limitada, aunque es particularmente apropiada para la medición selectiva de concentraciones bajas de compuestos orgánicos.

La espectroscopía UV/vis sirve, sobre todo en forma de fotometría, para hacer determinaciones cuantitativas de los componentes de los alimentos y sus aditivos. Es de utilidad para determinar el color extraído de un alimento, para determinar la concentración de compuestos orgánicos tales como la cafeína, la vitamina A, y el ácido benzoico, los cuales tienen grupos cromóforos que absorben fuertemente la luz UV.

CROMATOGRAFÍA

La cromatografía es un método de separación de diferentes componentes de una muestra, este método logra la separación de los mismos a través del paso de una muestra por una fase estacionaria con la ayuda de la fase móvil, cada componente de la muestra tiene propiedades particulares que permitirá su interacción en forma diferente entre la fase estacionaria y móvil, de esta forma cada componente se retrasa en forma particular y si el caudal, las características de la fase estacionaria y móvil y la longitud de la columna son las adecuadas se logrará la separación completa de todos los componentes de la muestra.

El objetivo principal de un estudio cromatográfico es lograr la separación de todos los componentes en una muestra, para ello es necesario jugar con una serie de factores cromatográficos, es por ello que es necesario conocer como están relacionados los diferentes factores experimentales con las ecuaciones cromatográficas. Según como se coloque en contacto la fase móvil y estacionaria: Cromatografía en columna y cromatografía plana. Según el tipo de fase móvil utilizada: Cromatografía gaseosa, cromatografía líquida y cromatografía de fluidos súper críticos.

Es la representación gráfica de la señal en función del tiempo una vez que la muestra es inyectada a un sistema cromatográfico. Para obtener este cromatograma a la salida de la columna se coloca un sistema de detección y registro, que permite responder a una propiedad de la solución que contiene el analito o del propio analito en función del tiempo.

TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS

La química electroanalítica abarca un grupo de métodos analíticos cuantitativos basados en las propiedades eléctricas de una solución analítica cuando forma parte de una celda electroquímica.

Las técnicas electroanalíticas son capaces de proporcionar límites de detección bajos y una abundante información sobre las características que describen los sistemas susceptibles de ser tratados con la electroquímica. Entre esta información está la estequiometría y la velocidad de transferencia de carga interfacial, la velocidad de transferencia de masa, la extensión de la adsorción o química absorción y las constantes de velocidad y de equilibrio de reacciones químicas.

POTENCIOMETRÍA

Técnica que mide el potencial de un sistema electroquímico en equilibrio para determinar la actividad de algunas sustancias de la disolución, sin paso de corriente apreciable.

CONDUCTOMETRÍA

Método que se utiliza para medir la conductividad de una disolución iónica o salina y se realiza por medio del movimiento de estos en la disolución.

ELECTROGRAVIMETRÍA

El objetivo es la determinación de la cantidad de analito presente mediante su conversión electrolítica en un producto que se deposita y se pesa en uno de los electrodos.

CULOMBIMETRÍA

La cantidad de analito se determina midiendo la cantidad de carga eléctrica necesaria para convertir totalmente el producto.

VOLTAMETRÍA

Este método se basa en la medida de la corriente en función del potencial aplicado a un electrodo pequeño sumergido en una disolución que contiene una especie electroactiva en condiciones de polarización.

La voltametría comprende un grupo técnicas electroquímicas que se basan en la respuesta corriente-potencial de un electrodo polarizable en

la solución que se analiza. Para asegurar la polarización de este electrodo, generalmente sus dimensiones son reducidas. En estas técnicas, se estudian los cambios de corriente, como una función del potencial aplicado a través de la celda electrolítica.

El proceso involucra la electrólisis de una o más especies electroactivas, el cual comprende: reacción de la especie electroactiva en el electrodo y mecanismo de transferencia de masa. Estos últimos pueden ser por migración (movimiento de especies por diferencia de carga), convección (movimiento de la materia por cambios físicos) y difusión (movimiento de las especies por gradiente de concentración). En la mayoría de los casos, la electrólisis se efectúa bajo condiciones tales, que la difusión sea el proceso fundamental en el transporte de la especie electroactiva; la migración y la convección se minimizan por la adición de un exceso de electrolito soporte y evitando el movimiento de agitación y gradientes de temperatura.

Históricamente, la voltametría se desarrolló del descubrimiento de la polarografía por el químico checoslovaco Jaroslav Heyrovský en 1922. Más adelante Matherson y Nichols desarrollaron los métodos de barrido rápido de potencial, técnicas (voltametría de barrido lineal y cíclica) que fueron descritas teóricamente por Randles y Sevcik; este avance constituye un paso importante en la evolución de estos métodos electroanalíticos. Actualmente se han desarrollado numerosas técnicas voltamétricas de alta sensibilidad, que tiene cada día mayor campo de aplicación en las diversas áreas de la ciencia y la tecnología.

Técnica Analítica	Ventaja	Desventaja
<i>Espectrometría de Absorción Atómica (AAS)</i>	Alta sensibilidad (mismo rango voltamétrico).	Método costoso, ocupa personal especializado, equipo costoso.
<i>Espectrometría de Emisión Atómica (AES)</i>	Puede medir varios componentes.	Consume gas inerte, equipo caro, personal especializado, no puede medir concentraciones bajas en presencia de componentes de concentraciones altas por que se daña los nebulizadores.
<i>Espectroscopía Óptica (UV/VIS)</i>	Medición sencilla, equipo es accesible y económico.	No tiene suficiente sensibilidad, requiere personal especializado, no tiene resolución.
<i>Cromatografía</i>	Buena sensibilidad, buena resolución.	Equipo costoso, consumibles costosos, requiere personal especializado, tiempo de análisis largos (horas).
<i>Voltametría</i>	Buena sensibilidad, buena resolución, puede medir varios componentes	No tiene ninguna.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de las técnicas analíticas

ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA

La electroquímica analítica puede definirse como el estudio de los procesos de reacción que ocurren en la interfase conductor–disolución, generados espontáneamente o por medio de una perturbación externa, con el objetivo de resolver un problema de tipo químico.

De acuerdo al tipo de perturbación que se imponga en una celda electroquímica será el tipo de respuesta que se manifestará y de ella dependerá el tipo de información que se obtenga para caracterizar a las moléculas, las reacciones al electrodo, la cantidad de analito y la forma en que acontece dicha transformación.

Si se impone una diferencia de potencial se obtendrá una corriente de electrólisis; en cambio, si se impone una corriente constante la respuesta se manifestará por medio de un cambio de potencial en la interfase conductor–disolución.

Las técnicas electroquímicas pueden dividirse de acuerdo en la manera en que realizan mediciones y la perturbación del sistema de acuerdo a la figura 1.

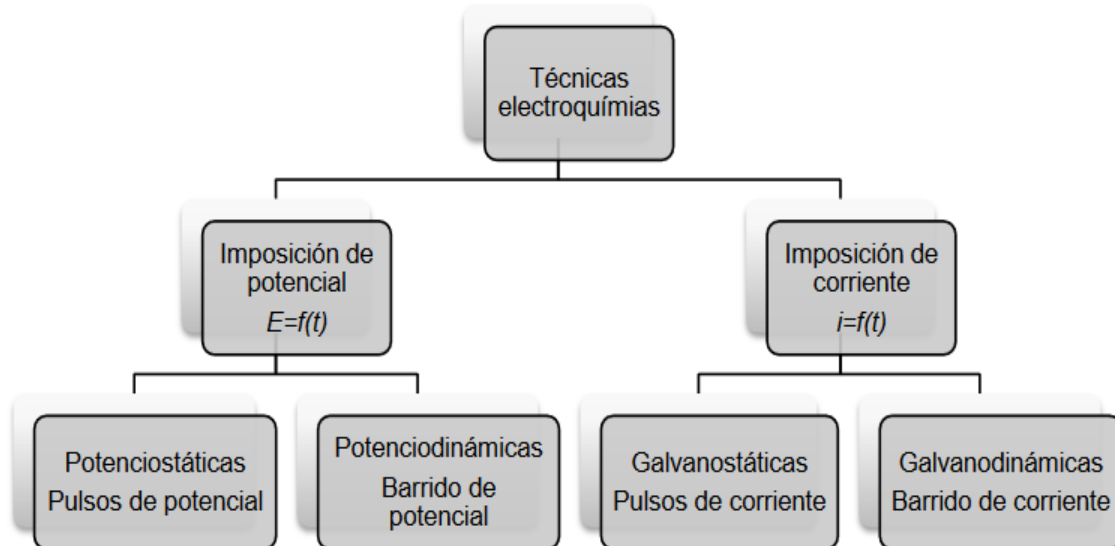


Figura 1. Clasificación de las técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas forman un pilar importante en el análisis rutinario y permiten explicar fenómenos que, hasta su concepción, habían resultado indescifrables. Para que se lleve a cabo una reacción electroquímica debe provocarse una perturbación y generarse una respuesta de donde se puede obtener información que permitirá caracterizarla. Se tienen varios tipos de perturbación de acuerdo a la clasificación mostrada en la Figura 2 y son los siguientes:

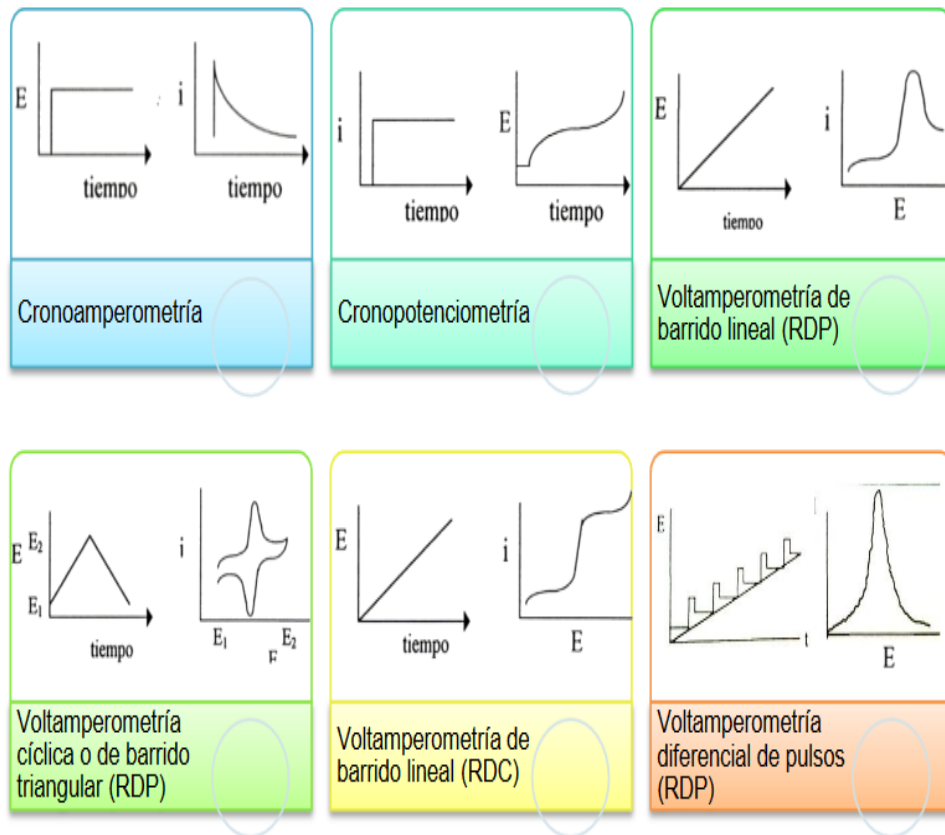


Figura 2. Diagrama y patrones de respuesta típica obtenida de las perturbaciones.

CELDAS ELECTROQUÍMICAS

Experimentalmente se trabaja con una colección de interfases llamada celda electroquímica, que de manera general se define como dos electrodos separados por al menos una fase electrolítica.

Las celdas electroquímicas en las que interviene una corriente de electrólisis se pueden clasificar como galvánicas o electrolíticas como se ilustra en la Figura 3.

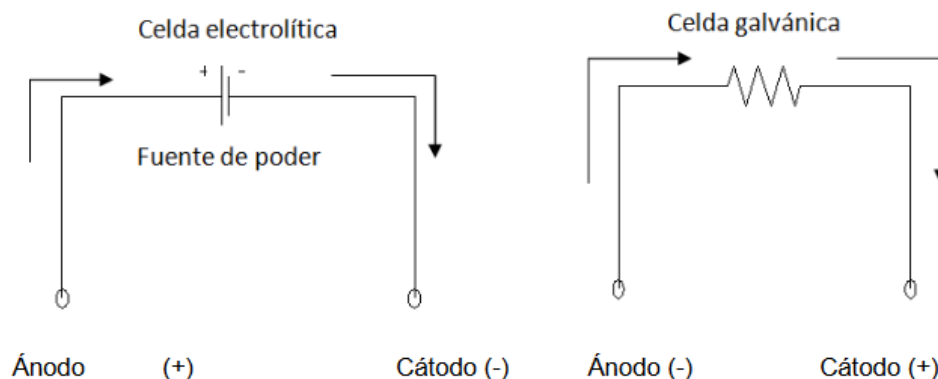


Figura 3. Celda electrolítica (izquierda) y celda galvánica (derecha).

En una celda galvánica, la reacción electroquímica acontece de manera espontánea y la energía química se transforma en energía eléctrica. Esto se debe a que uno de los analitos es un reductor (un donador redox) menor al que tendrá el otro analito que es un oxidante (un aceptor redox).

En una celda electrolítica la reacción electroquímica se lleva a cabo por la imposición externa de un voltaje mayor al del potencial reversible de celda.

También es posible la imposición de una corriente de electrólisis que permita la transformación electroquímica de los analitos en el medio. Este tipo de celdas se utilizan en la electrosíntesis de diversos compuestos, en el análisis de parámetros fisicoquímicos o bien, en la dilucidación de mecanismos de reacción.

En ambas celdas, el electrodo en el que ocurre la reducción se llama cátodo; mientras que el electrodo en el que ocurre la oxidación se llama ánodo. Por tanto, para que se lleve a cabo la reacción electroquímica se debe provocar una perturbación de carácter eléctrico y como consecuencia se obtiene una respuesta de tipo eléctrico, de donde se obtiene información del compuesto analizado y los procesos de reacción en la interfase conductor sólido–disolución que acompañan a la reacción.

CELDA DE TRES ELECTRODOS

En la práctica sólo se monitorean los procesos que ocurren en una de las interfases y es en aquella donde se limita la respuesta del analito de interés. En estos sistemas electroquímicos se utilizan tres electrodos para controlar y monitorear una reacción electroquímica:

Electrodo de trabajo (ET):

Sirve para la caracterización de las reacciones electroquímicas de interés. Sobre este electrodo se realiza la imposición de potencial o corriente.

Electrodo auxiliar (EA):

Sirve para cerrar el circuito eléctrico de la celda. Sobre este electrodo acontece el proceso electroquímico contrario (anódico o catódico) al que pasa sobre el ET.

Electrodo de referencia (ER):

Sirve para fijar la variación de los parámetros que se utilizan para caracterizar las reacciones electroquímicas como producto de la medición del potencial que se genera en el electrodo de trabajo. En consecuencia, su composición debe ser constante y conocida. El potencial del electrodo de referencia es fijo, por lo que cualquier cambio en la celda es atribuible al electrodo de trabajo. De esta manera, decimos que observamos o controlamos el potencial del electrodo de trabajo con respecto a la referencia.

El sistema básico para el monitoreo electroquímico se muestra en la Figura 4.

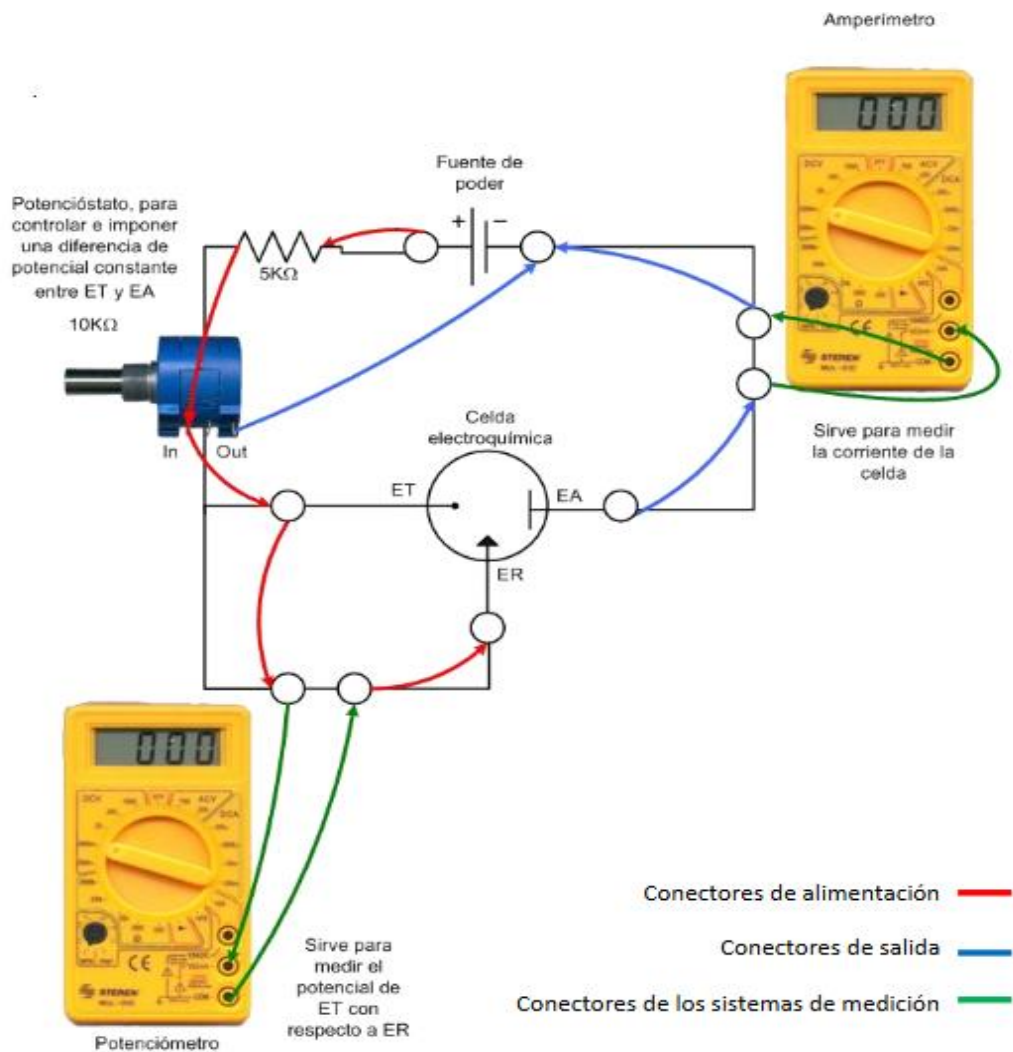


Figura 4. Diagrama de un sistema básico de monitoreo electroquímico.

El esquema de la figura anterior se compone de un circuito principal en serie, que comunica la fuente de poder, el reóstato (potenciostato), el electrodo de trabajo, la celda, el electrodo auxiliar y un amperímetro. Un segundo circuito en paralelo, permite medir el potencial aplicado a la solución con respecto a la referencia. En principio, todo equipo comercial de investigación consta esencialmente de las mismas partes.

CONSIDERACIONES SOBRE LA CINÉTICA DE LA TRANSFERENCIA DE MASA

Los modelos que describen el transporte de masa se basan en los siguientes preceptos:

Difusión:

Es el movimiento espontáneo debido a un gradiente de concentración, la materia fluye de una región concentrada hacia otra de menor concentración para finalizar en un estado homogéneo.

Migración:

Las especies con carga eléctrica son transportadas a través de un campo eléctrico, el cual se forma al imponer una diferencia de potencial.

Convección:

El transporte de materia se realiza por medios físicos, al agitar una disolución, al girar o vibrar el electrodo de trabajo, etc.

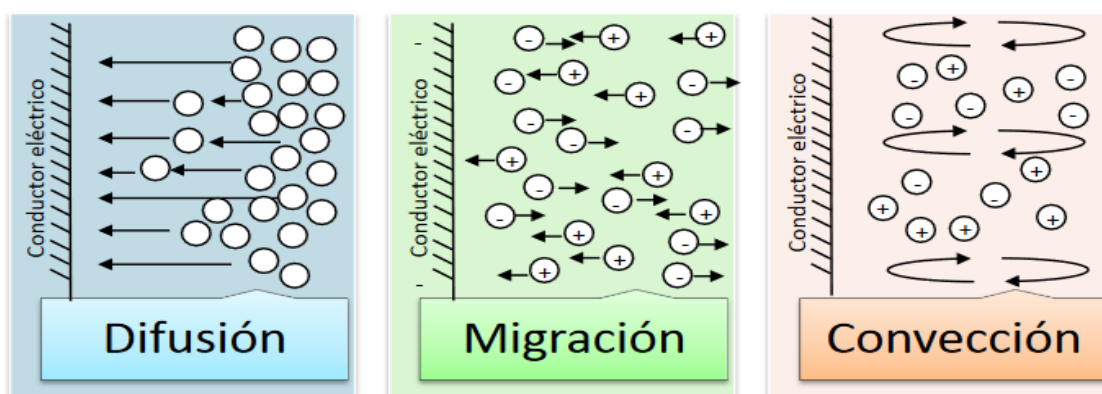


Figura 5. Mecanismos de transporte de masa al electrodo.

POLAROGRAFÍA

Es una técnica de análisis electroquímico (voltametría) que permite estudiar fenómenos físico-químicos aplicando como ET una gota de mercurio.

Los métodos polarográficos modificados brindan mayor sensibilidad, con gran exactitud en mediciones de discriminación de elementos químicos, como en especificación de concentración. Es una técnica que en complemento con otras técnicas de análisis es una herramienta valiosa. Se emplea en problemas Físico-Químicos, como electrólisis, análisis químico elemental, potenciales de ionización, cinética de reacciones electródicas, cálculo del coeficiente de transferencia electródica, reversibilidad e irreversibilidad de procesos, cinética de las reacciones químicas, reconocimiento de componentes químicos de sustancias acuosas, naturaleza de iones complejos, fenómenos de adsorción en el electrodo, entre otros.

La Polarografía es una subclase de voltametría donde el electrodo de trabajo es un electrodo de gota de mercurio (DME), útil por su amplio rango catódico y su superficie renovable. Fue inventado por Jaroslav Heyrovský. La polarografía es una medida voltamétrica cuya respuesta está determinada por el transporte combinado de masa difusión/convección. La polarografía es un tipo específico de medida que cae en la categoría general de voltametría de barrido lineal, donde el potencial de electrodo se encuentra alterado en forma lineal desde el potencial inicial hasta el potencial final. Como método de barrido lineal controlado por el transporte de masa por difusión/convección, la respuesta

corriente contra el Potencial de un experimento polarográfico tiene la típica forma senoidal. Lo que hace a la polarografía diferente de otras medidas de voltimetría lineal de barrido es que polarografía hace uso de electrodo de gota de mercurio (DME).

Polarografía de pulsos

Para la utilización de la polarografía como método analítico de traza es necesario aumentar la sensibilidad del método. El límite de determinación de la polarografía clásica está dado, principalmente por la corriente de carga, cuyo valor depende del potencial (-1.0 V).

Métodos de pulso

En polarografía Tast se mide solo la parte de la corriente en la última fase de la vida de la gota. En este tiempo, la concentración de la sustancia electroactiva disminuye debido a la reducción durante todo el tiempo desde la formación de la gota hasta el comienzo del pulso, razón por la cual, la sensibilidad para las corrientes farádicas, disminuye. Por el contrario, la corriente de difusión en el electrodo estacionario es grande en el primer intervalo desde la aplicación del pulso, y después disminuye con la raíz cuadrada del tiempo. Los métodos de pulso se desarrollaron para utilizar esta dependencia temporal y así aumentar la sensibilidad de la determinación. En los métodos de pulso, la tensión aplicada consta de una serie de pulsos de forma rectangular. En polarografía diferencial de pulso, el potencial base, E_i , aumenta el ΔE_s , en cada gota. Al potencial base, E_i , se superpone un pequeño pulso, E_p de 5-50 mV que se aplica en la última fase de la vida de la gota.

En todos los métodos de pulso se mide la corriente al final del pulso en un intervalo de tiempo de medida, t_m . Para tiempos, t_m cortos, las alteraciones de la señal medida debido a interferencias eléctricas como ruido eléctrico, no permiten alcanzar la sensibilidad óptima; por lo que el tiempo de medida se elige bastante grande para optimizar la relación señal/ruido.

Polarografía diferencial de pulso

El método analítico más importante hoy en día es la polarografía diferencial de pulso. La versión original desarrollada por Barker en Inglaterra, se superpone sobre un potencial continuo creciente linealmente con el tiempo, un pulso rectangular de pequeña magnitud (5 – 100 mV), que se coloca al final con el tiempo de vida de la gota. Se mide la corriente en la última fase después de un tiempo de retardo, en el cual la corriente de carga disminuye hasta un valor despreciable. La versión mejorada por Osteryoung [31-33], la corriente se mide inmediatamente antes de la aplicación del pulso en el tiempo de medida, t_{m1} , y en la última fase del pulso en el tiempo de medida, t_{m2} . La corriente farádica se obtiene por integración de los dos componentes durante el tiempo de medida. Mientras que el valor de la corriente en la polarografía normal de pulso es elevado con respecto a la polarografía clásica el valor de la corriente en polarografía diferencial de pulso es igual o menor. La curva tiene la forma de un pico, por lo que la eliminación de la corriente de carga es más eficaz debido a la pequeña amplitud del pulso. La eliminación de la corriente residual, medida de la diferencia de las corrientes después y antes de la aplicación del pulso, hace posible que después de una

amplificación de la corriente, la sensibilidad de la polarografía diferencial de pulso sea mucho más grande que la de la polarografía normal de pulso.

El límite de detección en polarografía de pulsos es de aproximadamente 10^{-6} a 10^{-7} M, mientras que para polarografía diferencial de pulsos es de 10^{-7} a 10^{-8} M aproximadamente, dependiendo de la sustancia.

En la modificación de la polarografía diferencial de pulso, el barrido con el potencial se reemplaza por una tensión, E_b , escalonada en cada gota siguiente por aumento de potencial, ΔE .

INSTRUMENTACION APLICADA EN LOS METODOS VOLTAMERICOS

ELECTRODOS, CELDAS, ELECTROLITOS SOPORTE, EQUIPOS DE MEDICIÓN

Existen diferentes clases de electrodos usados en voltametría cada uno para determinado análisis, así entre estos tenemos: el microelectrodo de gotas de mercurio, electrodo de gota estática de mercurio, electrodo de mercurio de capa fina, electrodos sólidos y electrodos rotatorios de disco.

ELECTRODO DE GOTA ESTÁTICA DE MERCURIO

Este electrodo utiliza una gota colgante de mercurio. La gota pasa a través de un capilar con un émbolo activado por solenoide o micrómetro. Una corrida completa se realiza sobre una gota de mercurio suspendida

en la punta del capilar, después la gota se desaloja y forma una nueva gota para la corrida siguiente; puede formarse este tipo de electrodo atrapando una gota de capilar y suspendiéndola en la punta del portaelectrodo de gota suspendida.

Un electrodo de gota colgante presenta varias ventajas:

- La superficie del electrodo es reproducible.
- La superficie se renueva en forma continua y por tanto no se contamina ni varía debido al metal que se deposita.
- El mercurio tiene un sobrevoltaje elevado con respecto al hidrógeno.
- El mercurio forma amalgamas con muchos metales disminuyendo sus potenciales de reducción.
- La corriente de difusión asume inmediatamente un valor constante y es reproducible.
- Una vez que la gota se ha expandido a un área dada, el área del electrodo permanece constante durante las mediciones siguientes.
- Un área de electrodo estática elimina la contribución de la corriente no farádica lo cual incrementa la sensibilidad.

ELECTROLITO SOPORTE

Cuando existe un gradiente de concentración y se quiere que el ion reducible llegue a la superficie del electrodo puede hacerse de dos maneras: por convección mecánica o térmica (agitación) y por atracción o repulsión electrostática (coulómbica). La primera se elimina si se mantiene constante la temperatura de la celda y evitando que la solución se mueva o agite. La superficie del electrodo tiene carga positiva o negativa que depende del potencial, esta carga de la superficie retiene o atrae al ion que se difunde hacia la superficie el electrodo, lo que provoca un aumento o disminución de la corriente limitante llamada corriente de migración. La corriente de migración puede evitarse añadiendo una concentración elevada, por lo menos cien veces mayor que la sustancia de prueba, de un electrólito soporte inerte.

Una segunda razón para añadir electrólito soporte es la disminución de la caída de R_i de la celda. Por tal motivo suele emplearse un electrólito soporte de concentración 0.1 M o mayor. El electrólito soporte se elige por varias razones:

- Para lograr condiciones óptimas en los análisis.
- Como amortiguador al pH adecuado o eliminar interferencia por complejación selectiva de algunas especies. Cuando se compleja un ion metálico, generalmente se estabiliza frente al electrólisis y su semionda polarográfica se desplaza a potenciales de reducción más negativos, o podría transformarse en no electroactivo.

POTENCIOSTATO

Una característica de la instrumentación voltamétrica es el control potencioestático del potencial del electrodo de trabajo y la medición de la corriente en ese electrodo. El potencioestato lleva a cabo estas dos funciones con electrodos de diferentes tamaños y resistencia en la superficie sumergidos en soluciones de conductividad variable.

Un potencioestato debe ser diseñado para un control potencioestático o galvanométrico de rutina, de manera que tenga versatilidad experimental o un funcionamiento a altas corrientes. En un potencioestato de tres electrodos, el electrodo de referencia se sitúa lo más próximo posible al electrodo de trabajo (indicador). El electrodo auxiliar (contraelectrodo) es el tercero en la celda electroquímica.

La función del potencioestato es observar el potencial del electrodo de trabajo (como ánodo o como cátodo) respecto al electrodo de referencia, a sea que percibe el potencial del electrodo de trabajo puesto que el potencial del electrodo de referencia es constante. El par de electrodos trabajo- referencia se conecta a través de un circuito por el cual no circula corriente alguna.

Aun cuando el potencioestato controla el potencial en la superficie del electrodo de trabajo, el potencial se mide en realidad en el electrodo de referencia. El potencioestato de tres electrodos automáticamente compensa la resistencia de la solución entre el electrodo de referencia y el contraelectrodo; lo que permite el uso de disolventes no acuosos de alta resistencia y electrólitos acuosos relativamente diluidos. La distorsión de

la forma de la curva y de la pendiente de la señal corriente-potencial es menos pronunciada o se elimina por completo.

Los potenciostatos modernos utilizan una configuración de tres electrodos. El potenciostato aplica el potencial deseado entre el electrodo de trabajo y el de referencia. En el electrodo de trabajo es donde se lleva a cabo la reacción de interés. La corriente requerida para efectuar la electrólisis en el electrodo de trabajo es proporcionada por el electrodo auxiliar. Este electrodo previene el paso de corrientes altas a través del electrodo de referencia para mantener su potencial constante.

La celda electroquímica consiste de un contenedor de vidrio con una tapa con orificios para introducir los electrodos y el nitrógeno. La incorporación N_2 hace que en la celda se mantenga en una atmósfera inerte, es decir, la solución está libre de oxígeno.

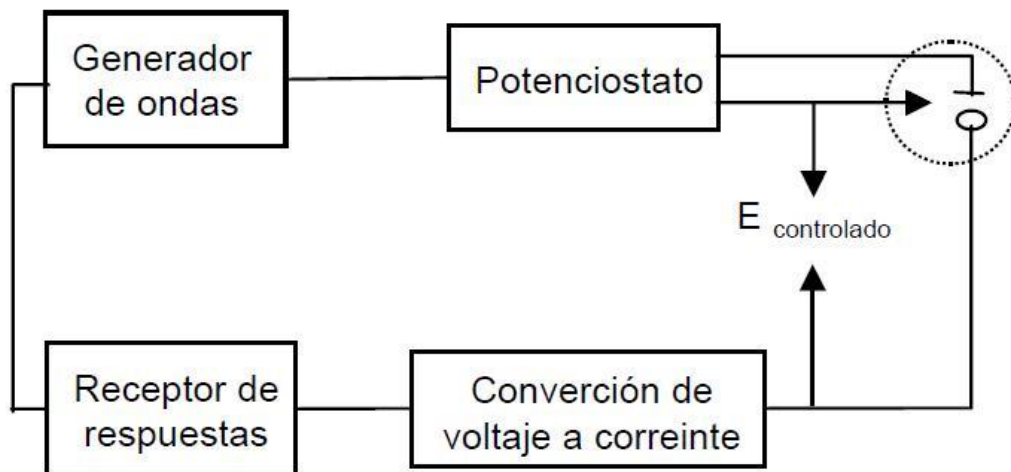


Figura 6. Esquema de potenciostato de tres electrodos con sistemas de control.

El electrodo de referencia es típicamente un Electrodo de Calmell Saturado (ECS), electrodo de sulfato de mercurio (ESM) o un electrodo de Ag/AgCl, los cuales son frecuentemente aislados de la solución por un puente salino o un capilar con una membrana porosa para evitar la contaminación del electrodo. El electrodo auxiliar es usualmente un alambre de platino (Pt) o una barra de grafito. Como electrodo de trabajo se han empleado diferentes sustratos, por ejemplo: placas de Au, Pt, carbón vítreo, electrodos de pasta de carbono, entre otros.

DETALLES EN EL ANALISIS VOLTAMETRICO

ELIMINACIÓN DE OXÍGENO

El oxígeno que se encuentra en el agua se reduce en dos pasos, primero a H_2O_2 y después a H_2O . El primer paso se produce a 0.1 V, lo que limita el ámbito útil de potencial; por lo que es necesario eliminar el oxígeno de la solución. Esto se logra haciendo burbujear 10 ó 15 minutos nitrógeno de alta pureza en la solución antes de correr la muestra. Mientras se está corriendo el polarograma se mantiene una atmósfera de nitrógeno por encima de la solución.

OSCILACIONES DE LA CORRIENTE

Cuando se observan oscilaciones de la corriente en vez de la curva suave corriente-voltaje, se debe a que la superficie de contacto del electrodo no es constante, sino que crece continuamente hasta que cae la gota.

La corriente es directamente proporcional a la superficie de contacto y aumenta cuando la gota crece, después disminuye repentinamente cuando cae la gota. De inmediato comienza a formarse una nueva gota y la corriente vuelve a aumentar. La amortiguación o el tiempo limitado de respuesta del registrador evita que la corriente llegue al valor cero.

CORRIENTE RESIDUAL

Cuando no hay electrólitos la corriente debería ser cero y no deberían existir oscilaciones. Sin embargo, sí existen, por lo que se deduce que la corriente es finita y recibe el nombre de corriente residual.

La corriente residual se debe a dos factores:

- La corriente de carga que se necesita para cargar la doble capa eléctrica en la superficie del electrodo de mercurio. La magnitud de la corriente de carga limita la sensibilidad de la polarografía. Mientras más lejos se encuentre del valor cero peor será la sensibilidad.
- La presencia de impurezas en el electrólito soporte, estas generalmente son pequeñas comparándolas con la corriente de carga.

DESPRENDIMIENTO DE LA GOTA

La sincronización de la gota es primordial para lograr mediciones reproducibles en varios métodos voltamétricos, y deseable en otros métodos.

Una gota de mercurio se desprende del capilar mediante un dispositivo de desalojamiento electromecánico de la gota. Un tipo de dispositivo aleja al capilar de la gota a intervalos de tiempo fijos, otros proporcionan un golpe seco al capilar. Simultáneamente se envía a la base de tiempo una señal de disparo. A cada gota se le deja crecer hasta que su área cambia al mínimo, generalmente después de los primeros 1.5-2.0 segundos de vida de la gota. Las operaciones pueden controlarse a través de una computadora.

CORRIENTE CAPACITIVA

La corriente que fluye a través de la interfase electrodo-solución, tiene origen de dos fuentes. La corriente farádica (o farádica) es originada por la oxidación o la reducción de las especies en solución, pero debido a la doble capa que se forma en la interfase electrodo-solución, se observa una corriente capacitiva (o de carga) llamada corriente no farádica. La doble capa se debe a la atracción o repulsión electrostática de cationes y aniones en el electrodo. En la interfase electrodo-solución, se da una separación de cargas ocasionando que la interfase parezca un gran capacitor desde el punto de vista del circuito externo.

En ausencia de procesos farádicos el electrodo se comporta como un condensador con capacidad diferencial específica, definida por unidad de superficie, Cd. Para todos los métodos de pulso, el potencial del electrodo cambia abruptamente de valor, ΔE . La carga eléctrica correspondiente, Q, se obtiene de la solución de la ecuación diferencial,

$$Q = ACd (E_f - E_i) (1 - \exp(-t/(ARCd))) = ACdE (1 - \exp(-t/\tau)) \quad (1)$$

Donde:

A = superficie del electrodo

E_i = potencial inicial de pulso

E_f = potencial final de pulso

R = resistencia del electrólito = $\rho/(4\pi r)$

C_d = capacidad diferencial

τ = constante de tiempo = ARC_d

ρ = resistencia específica del electrólito

r = radio de la gota

En los métodos de pulso, el área, A, permanece constante, y la capacidad, C_d, se considera como constante, especialmente para potenciales más negativos que el potencial de carga cero, E_m. En consecuencia, la corriente de carga viene dada por la ecuación,

$$I_c = (dQ/dt) = ((E_f - E_i) / R) \exp(-t/\tau) = i_i \exp(-t/\tau) \quad (2)$$

Dónde: i_i es la corriente inicial para $t = 0$.

La ecuación expresa que la corriente de carga disminuye con el tiempo exponencialmente. Después del tiempo τ , la corriente disminuye al 37 %, al tiempo 5τ , la disminución es de hasta el 1 % del valor inicial.

Los factores que desempeñan un papel en la supresión de la corriente de carga son:

La diferencia de potenciales, (E_f - E_i). La anulación de la corriente de carga es eficiente sobre todo en polarografía diferencial de pulso, en la cual la amplitud es muy pequeña. La resistencia del electrólito, R. En los métodos de pulso es provechoso trabajar con concentraciones altas (mayores a 0.1 M) del electrólito soporte. La capacidad de la doble capa,

Cd. La supresión es eficiente a potenciales más negativos que el potencial de carga cero, pero no es tan grande a los potenciales más positivos que el potencial de carga cero.

La duración del pulso, t_p . La disminución de la corriente de carga en realidad no es tan rápida como se deduce de la ecuación. En el límite del capilar, la resistencia es más grande que en otra parte de la gota, por lo que la ecuación representa solo un caso límite. Por tal razón se prefiere utilizar una duración de pulso mucho más grande que en el intervalo de 5τ .

CORRIENTES FARÁDICAS

La corriente farádica, medida en polarografía clásica o con electrodo rotatorio, es una corriente estacionaria que permanece constante al potencial aplicado. La corriente farádica en polarografía de pulso, es una corriente de transición, que depende del tiempo, t , medido desde el inicio del pulso. Si la corriente está controlada por difusión el valor depende del perfil de concentración de la sustancia electroactiva en la cercanía del electrodo. En polarografía de pulso, la corriente de difusión disminuye según la ecuación de Cottrell aplicable a sistemas reversibles:

$$I_d = \text{const } t^{-1/2} \quad (3)$$

mientras que la corriente de carga disminuye más rápidamente según la ecuación,

$$i_c = i_i \exp(-t/\tau) \quad (4)$$

Si se utiliza una duración del pulso, t_p , bastante grande la corriente de carga disminuye a valores despreciables.

TECNICAS VOLTAMETRICAS

La voltametría abarca un grupo de métodos electro analíticos en los que la información sobre el analito se deduce de la medida de la intensidad de corriente en función del potencial aplicado, en condiciones que favorezcan la polarización de un electrodo indicador, o de trabajo. Generalmente, con el objeto de aumentar la polarización, los electrodos de trabajo son microelectrodos.

La voltametría se basa en la medida de la intensidad de corriente que se desarrolla en una celda electroquímica en condiciones de polarización total de concentración.

Las técnicas voltamétricas se encuentran entre las técnicas experimentales más utilizadas para la detección específica de metales pesados en muestras ambientales. En particular, resulta especialmente apropiada por su alta sensibilidad, estabilidad, robustez y bajo costo de mantenimiento para la determinación de analitos a baja concentración en muestras acuosas [34]. Adicionalmente, como las medidas electroquímicas son sensibles al estado de oxidación de los analitos, es posible realizar no sólo una determinación cuantitativa de los metales, sino también mediciones cualitativas de éstos, aprovechando adecuadamente las diferencias entre los potenciales de reducción u oxidación de las distintas especies en la muestra.

La determinación cuantitativa y cualitativa de metales pesados a bajos niveles de concentración en muestras de carácter ambiental son

necesarias debido a su toxicidad, ya que, a diferencia de los residuos orgánicos, los metales no se degradan y se acumulan en; los suelos, sedimentos y aguas residuales, por lo que afectan a los ecosistemas de forma prolongada.

Aunque los metales son importantes para llevar a cabo las funciones celulares, su rango de concentración tiene un gran impacto en la salud humana. Si el intervalo de concentración de los metales es menor que el intervalo de toxicidad, entonces se considera que son seguros. Cuando se va más allá de los límites permisibles, conduce a varios efectos citológicos y fisiológicos [35].

El mercurio, arsénico, plomo, cadmio, entre otros, se encuentran entre los metales pesados de mayor peligro ambiental, ya que se utilizan de forma masiva en procesos industriales y algunas de sus formas químicas poseen una elevada toxicidad. Estos metales además pueden ser transportados en gran medida por el aire, asociados a partículas sólidas, pueden encontrarse como contaminantes de aguas naturales de procedencia diversa y alejada de los focos reales de contaminación.

La voltametría es una de las técnicas analíticas más sensibles para la determinación de sustancias electroactivas en niveles de concentración por debajo de las partes por millón. Es posible tener tiempos de análisis de segundos y determinar simultáneamente varios analitos en un solo barrido. Las técnicas voltamétricas tienen la posibilidad de distinguir los diversos grados de oxidación que afectarían la reactividad y la toxicología de una sustancia. La voltametría es una de las técnicas de análisis de bajo

costo para el análisis de metales tóxicos particularmente a bajos niveles en sistemas de agua.

VOLTAMETRÍA CÍCLICA

La voltametría Cíclica (VC), es la técnica electroanalítica más versátil para el estudio de especies electroactivas. Su versatilidad es combinada con la facilidad de identificar los potenciales de oxidación y reducción, lo cual hace que sea empleada ampliamente en los campos de la electrosíntesis, bioquímica, química inorgánica y orgánica, entre otras. La VC es frecuentemente el primer experimento representado en un estudio electroquímico de un compuesto, un material biológico, o una superficie de electrodo. La efectividad de la VC resulta desde su capacidad para observar rápidamente los procesos redox sobre un amplio intervalo de potencial. El voltamperograma cíclico resultante es análoga un espectro convencional, este transmite información como una función de un barrido de energía.

Fundamentos de la voltametría cíclica.

La VC consiste en ciclar el potencial de un electrodo, el cual está sumergido en una solución electrolítica, y mide la corriente resultante. El potencial del electrodo trabajo (ET) está controlado contra un electrodo de referencia (ESM, ECS, o Ag/AgCl). El potencial controlado aplicado a través de estos dos electrodos puede ser considerado como una señal de excitación. La señal de excitación para la voltametría cíclica, es un barrido lineal de potencial con una forma triangular. Esta señal de excitación de

potencial barre el potencial de electrodo entre los dos valores, algunas veces llamado “switching”. La señal de excitación ocasiona el primer potencial de barrido en sentido anódico, por ejemplo, en la figura 7, se muestra el gráfico de potencial en función del tiempo, donde el barrido de potencial inicial (E_{inicial}) es en -0.2 hasta 0.8 V/ESM en el cual la dirección del barrido es invertida ($E_{\text{inversión}}$), causando un barrido catódico, regresando al potencial original (E_{final}) en -0.2 V/ESM.

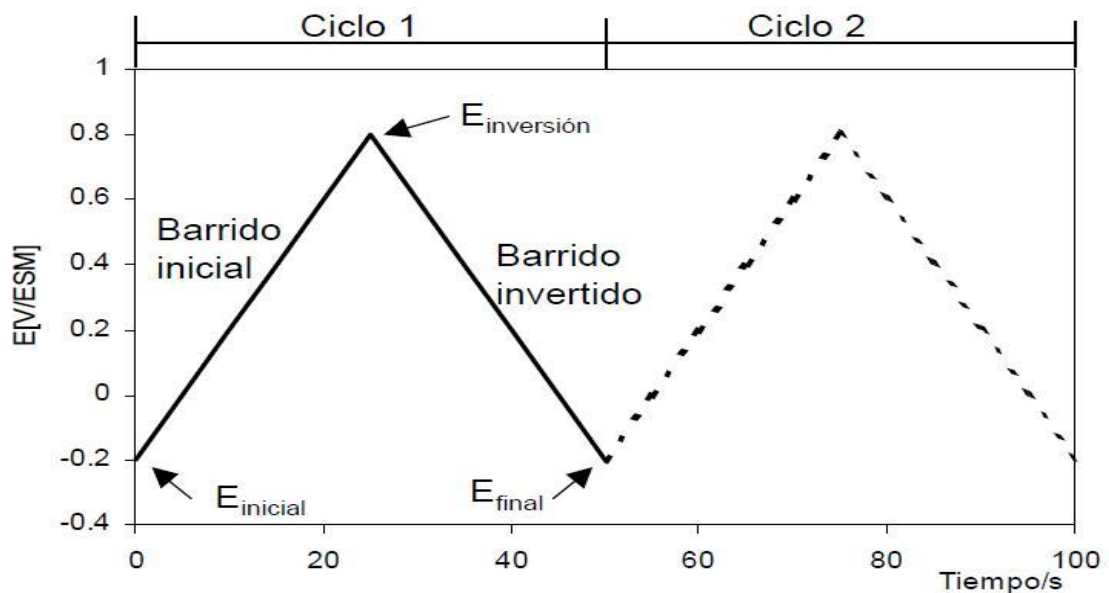


Figura 7. Representación típica de la señal de excitación para la VC de onda triangular.

La velocidad de barrido (v) se refleja en la pendiente de la línea de potencial inicial y del potencial de inversión. Un segundo ciclo es indicado por la línea de inicio, además se pueden realizar una serie de ciclos sucesivos de acuerdo a las necesidades del experimento.

La voltametría cíclica (VC) requiere un generador de ondas para producir la señal de excitación, un potenciostato para aplicar esta señal en una

celda electroquímica, la aplicación de un voltaje que genera como respuesta una corriente eléctrica y un graficador XY o un osciloscopio que muestra el voltamograma. El primero de los tres objetos es normalmente incorporado dentro de un simple dispositivo electrónico, aunque un instrumento modulador es también utilizado. El potencióstato asegura que el potencial del electrodo de trabajo no sea afectado por la reacción.

VOLTAMETRÍA NORMAL DE PULSO

La corriente resultante de una serie de pulsos de potencial cada vez mayor se compara con la corriente en una constante de referencia de tensión.

VOLTAMETRÍA DIFERENCIAL DE PULSO

Serie de pulsos de voltaje normal superpuesta en el barrido de potencial lineal o escalones. La corriente se mide inmediatamente antes de cada cambio potencial, y la diferencia actual se representa como una función del potencial. Mediante el muestreo de la corriente, justo antes de que el potencial sea cambiado, el efecto de la corriente de carga se puede reducir.

VOLTAMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA

La cuantificación de componentes traza en muestras complejas de origen ambiental, clínico o industrial representa una importante tarea de la

química analítica moderna. En el análisis de muestras diluidas, por lo general es necesaria una etapa de reconcentración de analito a cuantificar. Esto sucede cuando la concentración de analito está por debajo del límite de detección de la técnica instrumental aplicada. Además de incrementar el límite de detección, la etapa de preconcentración tiene como objetivo aislar el analito de la matriz compleja, y por lo tanto mejorar la selectividad y estabilidad [36].

La voltametría de redisolución para trazas de iones metálicos consiste usualmente en la preconcentración de los iones metálicos en la superficie del electrodo, seguida de una cuantificación de las especies acumuladas mediante métodos voltamétricos. Durante décadas se utilizó la preconcentración de especies metálicas en electrodos de gota o de película de mercurio. Sin embargo, este tipo de electrodos tienen la desventaja de ser inestables mecánicamente durante varios pasos del proceso de medición, por lo que son menos apropiados que los sensores de estado sólido en las aplicaciones de rutina. Además, los electrodos basados en mercurio tienen el inconveniente de su elevada toxicidad.

VOLTAMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA DE PULSO DIFERENCIAL

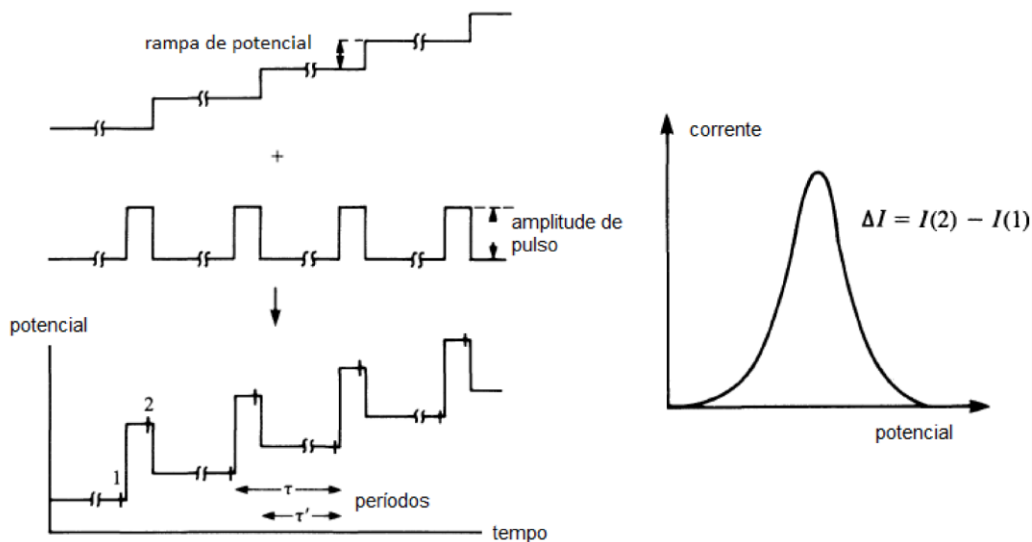
En general, las técnicas voltamétricas de impulsos fueron ideadas con el propósito de corregir los inconvenientes de la polarografía de corriente continua clásica. La primera en desarrollarse fue la polarografía de impulso diferencial y, gracias a ella, se vencieron las deficiencias derivadas del uso del electrodo de gotas de mercurio. Así, con dicha

técnica sólo se registraban datos de intensidad al final de la vida de la gota y, aplicando impulsos de potencial, se maximizó dicha intensidad. Igualmente, se logró hacer despreciable la corriente de carga y se restó la mayor parte de la corriente del fondo. Con tales avances, se consiguió disminuir considerablemente el límite de detección y mejorar la presentación de los datos.

Por otro lado, más adelante, se descubrió que tales mejoras no sólo eran aplicables al electrodo de gotas de mercurio, sino también a electrodos sólidos y electrodos de película de mercurio, y de esa manera surgió la voltametría de impulso diferencial, cuyo funcionamiento se describe brevemente a continuación. Para entender bien la descripción, ésta se hará tomando como base la figura 8.

La técnica consiste en aplicar (superponer) un impulso de potencial constante (ΔE_p) de duración t_p (s) al final de cada escalón de altura (ΔE_s) y duración t (s) de un escalonado de potencial. El hecho de aplicar un escalonado de potencial en lugar de una pendiente se debe al advenimiento de la aplicación digital a los experimentos electroquímicos, ya que con ello no es posible generar una pendiente ideal de potencial y, en consecuencia, se realiza una aproximación a ella, generando series de pequeños pasos de potencial. Sin embargo, dicha aproximación tiene la ventaja de aportar mejoras considerables debido a que este muestreo de intensidad de corriente se realiza al final de cada paso o escalón, cuando ha desaparecido la carga no farádica (por lo tanto, solo debería existir corriente farádica). Se registran los valores de intensidad de corriente en

dos puntos: justo antes de aplicar el impulso de potencial (S1) y justo al final de éste (S2).



SBQ

<http://qnint.s bq.org.br>

Figura 8. Diagrama: potencial-tiempo y la Señal de excitación en voltametría de pulso diferencial.

Cuando se persiguen fines analíticos, la amplitud del impulso suele aumentarse hasta 100 mV. Los valores mayores de este parámetro proporcionan intensidades de corrientes mayores, pero también originan pérdidas de resolución y aumento de la corriente de carga; por lo cual, se prefiere aplicar valores mayores a 100 mV para la obtención de buenos resultados.

APLICACIÓN DE ELECTRODOS SÓLIDOS EN LA VOLTAMETRÍA

Si se emplea la técnica de corriente-voltaje a potenciales más positivos que la disolución anódica del mercurio, es necesario utilizar un electrodo inerte. Comúnmente se emplea un microelectrodo de platino. En este caso

el potencial limitante positivo es la oxidación del disolvente, el cual se produce a + 1 V, dependiendo del pH. La corriente limitante negativa propiciará la reducción del ion hidrógeno debido a que el platino tiene un sobrevoltaje de hidrógeno bajo. El oxígeno no se reduce en estos potenciales, por lo que no es necesario eliminarlo de la solución a menos que interfiera químicamente.

El voltamograma será suave y sin oscilaciones porque la superficie de contacto del electrodo permanece constante. Cuando el electrodo de soporte contiene un anión que pueda oxidarse a potenciales positivos, el rango de potencial de trabajo será limitado. Se emplean dos formas de operación para los electrodos sólidos; en una, el electrodo está estático y se hace el máximo esfuerzo para evitar toda agitación por convección o vibración, en la segunda el electrodo gira o vibra a velocidad constante, y la solución se agita en una forma reproducible. En ambos casos, el electrodo y la solución se encuentran en movimiento, uno respecto del otro.

PRINCIPIOS DE LA VOLTAMETRIA

PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES

La curva corriente/potencial en polarografía diferencial de pulso se obtiene al derivar la ecuación,

$$I_d = nFAc_{ox} \cdot \text{square}(D_{ox}/\pi t\tau) \cdot (1/(1+P)) \quad (5)$$

Donde P = parámetro que contiene el potencial del electrodo.

Con el potencial aplicado, E, se tiene,

$$\Delta i = -(n^2 F^2) / (RT) * A_{\text{cox}} * \Delta E * (D_{\text{ox}} / (\pi r))^{1/2} * (p / (1+P)^2) \quad (6)$$

Donde:

Δi = corriente

ΔE = amplitud de pulso

El valor de P se obtiene de,

$$P = \exp((nF/RT) * (E - E_{r1/2})) \quad (7)$$

Donde E es el potencial.

La dirección de la corriente en la polarografía diferencial de pulso es opuesta con respecto a la polarografía de pulso normal. La ecuación (10) se cumple sólo para amplitudes muy pequeñas de pulso, es decir, si $\Delta E \ll (RT)/(nF)$.

Para todos los valores de ΔE la solución está dada por,

$$\Delta i = nFAC * \text{square}(D/\pi t_m) * ((PA\sigma^2 - PA) / (\sigma + PA\sigma^2 + PA + PA^2\sigma)) \quad (8)$$

donde el parámetro, P, está definido por la ecuación,

$$PA = \exp(nF/RT) * (((E_1 + E_2) / 2) - E_{r1/2}) \quad (9)$$

El parámetro, σ , está se obtiene de la ecuación,

$$\sigma = \exp(nF/RT) * ((E_2 - E_1) / 2) \quad (10)$$

En las ecuaciones anteriores, $E_2 - E_1 = \Delta E$, se refiere a la amplitud del pulso; E_2 es el potencial después de la aplicación del pulso, y E_1 es el potencial antes de la aplicación del pulso.

El parámetro, PA es igual a 1 si Δi alcanza el máximo. Por esto la corriente $(\Delta i)_{\text{máx}}$ viene dada la ecuación,

$$(\Delta i)_{\text{máx}} = nF_{\text{cox}} * \text{square}(D_{\text{ox}}/\pi t_r) * ((\sigma - 1) / (\sigma + 1)) * \Delta E \quad (11)$$

Para pequeñas amplitudes del pulso, la ecuación,

$$I_p = (\Delta i)_{\text{máx}} = - (n^2 F^2) / (4RT \cdot A_{\text{cox}} \cdot \Delta E \cdot \text{square}(D_{\text{ox}} / \pi \tau r)) \quad (12)$$

Para la reversibilidad del proceso del electrodo por polarografía diferencial de pulso se usa el criterio de Birke. El criterio de Birke consta de un registro de polarogramas con pulso de amplitud negativa y con pulso de amplitud positiva del mismo valor. Se determina la diferencia entre potenciales del pico catódico, E_{pc} , y anódico, E_{pa} , y también la diferencia entre las alturas del pico anódico, i_{pa} , y catódico, i_{pc} .

La naturaleza del proceso es independiente de la dirección del barrido del potencial. La diferencia de potenciales de los picos anódicos y catódicos para el proceso reversible viene dada por,

$$E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} = \Delta E \quad (13)$$

La relación entre las alturas de picos anódicos y catódicos está dada por,

$$i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}} = 1 \quad (14)$$

Por el contrario, para procesos irreversibles de la ecuación, cumple en algunas ocasiones, pero la relación entre las alturas de picos es menor que 1. El valor numérico de esta relación no depende solamente de E , sino también de las constantes características de la cinética electroquímica, el coeficiente y la constante de velocidad; no así el tiempo de goteo y los coeficientes de difusión de las formas oxidadas y reducidas.

La voltametría es uno de los pocos métodos analíticos que proporciona una alta sensibilidad, con un límite inferior de detección (LOD) y una alta resolución en la determinación simultánea de especies en matices concentrados. Otras ventajas son los procedimientos simples de pre-

tratamiento de la muestra, así como un tiempo corto y bajo costo de las determinaciones. Sin embargo, la aplicación de la voltametría se ha restringido recientemente debido a la toxicidad del mercurio, el material más utilizado como electrodo de trabajo en el pasado. El electrodo de mercurio puede ser sustituido con éxito por materiales sólidos, como se ha demostrado por varios autores.

Los problemas que se presentan en las mediciones son por las determinaciones simultáneas voltamétricas de las parejas de especies que tienen potenciales de semionda ($E_{1/2}$) muy cercanas como: Pb^{2+} y Tl^{+} ; In^{3+} y Cd^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+} , etc., así como las parejas de especies con una relación de concentración muy alta.

En la aplicación de técnicas de voltametría como la Voltametría Diferencial de Pulsos (DPP) [38 - 41] o la Voltametría de Onda Cuadrada (SWP) [42 - 50] ocurren empalmes de picos entre las especies, por lo que la medición precisa de alturas de los picos es complicada, dando como consecuencia que las determinaciones de la concentración sean insatisfactorias.

La aplicación de algunos procedimientos químicos de separación preliminar o la aplicación adecuada de electrolitos soporte que contienen agentes específicos los cuales forman complejos permiten limitar o incluso eliminar el problema. Sin embargo, la aplicación de estos métodos hace que el análisis sea largo y en algunos casos menos preciso [51].

La explotación de algunos de los procedimientos matemáticos de procesamiento de datos, como APC [52, 53] pueden ser útiles,

desafortunadamente este método es también bastante complicado y puede dar resultados no precisos.

Una forma más simple y eficiente que proporciona una mejor separación de los picos, es la aplicación de algunas de las técnicas de segundo orden voltamétricas como la Polarografía de Radio-Frecuencia (RFP) [2, 3], la Polarografía Diferencial de Rectificación Farádica (DFRP) [9] o la Polarografía Armónica de Segundo Orden AC (SHACP) [10-13].

La forma del voltograma que se registre de estos métodos corresponde a la derivada de primer orden del pico: un pico catódico seguido inmediatamente por un pico anódico. Esta forma de la curva permite que los picos queden situados ambos lados de la línea de cero, lo que será útil para la determinación de la concentración en caso de un empalme de picos. Considerables reacciones electroquímicas, llegan a ser irreversibles en la aplicación de frecuencias altas en RFP (0,1 MHz hasta 6,4 MHz), lo que disminuye la sensibilidad de las determinaciones. Por otro lado, la sensibilidad de algunas técnicas de segundo orden como SHACP no son satisfactorias. La combinación óptima de alta sensibilidad y simplicidad instrumental esta alcanzada en el DPP y el SWP que permite su amplia aplicación. Desafortunadamente los equipos electrónicos específicos (no comerciales) requeridos por las técnicas de segundo orden limita su uso más amplio, a pesar de tener una resolución superior.

La aplicación de la técnica DAPV, suministró una alta resolución como las técnicas de segundo orden, combinada con la alta sensibilidad y sencillez instrumental. La sensibilidad de DAPV se determinó por los criterios comunes y la resolución se evaluó comparativamente con las otras

técnicas voltamétricas en las mismas condiciones, ya que los iones pares ideales no existen, se proporcionan las propiedades que corresponden a la definición estricta del alcance de la resolución.

CARACTERÍSTICA CORRIENTE – POTENCIAL DE UN SISTEMA ELECTROQUÍMICO REVERSIBLE

Las reacciones electroquímicas reversibles de difusión controlada son descritas por la siguiente ecuación, la curva de rendimiento en forma de onda que tiene un punto de inflexión para $E = E_{1/2}$:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_l - I_t}{I_t} \quad (15)$$

Donde:

- E es el potencial,
- $E_{1/2}$ es el potencial de media onda,
- R es la constante de los gases,
- T es la temperatura absoluta,
- N es el número de electrones transferidos,
- F es la constante de Faraday,
- I_l es el corriente límite,
- I_t es la corriente instantánea.

Todos los métodos voltamétricos aplicados recientemente como DPP, SWP, así como los de segundo orden utilizan esta relación no lineal. Las pequeñas desviaciones del potencial en forma de pulsos rectangulares (DPP y el SWP) o senoidales (técnicas de segundo orden) generan

respuestas inmediatas, los cuales siguen la pendiente de esta curva corriente/potencial (I / E), produciendo una curva con forma de pico.

La curva dI_p/E tiene la forma de pico con una altura proporcional a la concentración del analito, y el potencial de pico correspondiente a $E_{1/2}$ desplazado con $dE / 2$.

Las técnicas voltamétricas del segundo orden se basan en el efecto de rectificación de Faraday, descrito por primera vez por Doss y Agarwal como "efecto cinético redox". Su teoría se explica más adelante por Oldham, Delahay y otros. Una de sus formas de manifestación es la aparición de un componente de la CC ifr actual, resultante de la superposición de una amplitud pequeña ($<RT / nF$) y la tensión senoidal bipolar en el electrodo principal de potencial (E). La frecuencia puede ser muy alta, hasta 6.4 MHz, como fue reportado por Barker, así como por debajo de 1 kHz según lo informado por Saur. Como lo muestran Barker, Saur y Chernenko, la aparición de los efectos de la rectificación Farádica se debe a la no linealidad de I / E , característica única que no depende de la frecuencia y que pueden influir en la amplitud de la respuesta.

PRINCIPIOS DEL MÉTODO VOLTAMÉTRICO DAPV

Como se ha demostrado teóricamente por Delahay et al. [24, 25], la corriente de la respuesta generada por la rectificación farádica y la respuesta generada por el método potencioestático son iguales, lo que demuestra que el origen de ambas respuestas es el mismo: la no-linealidad de la I / E característica de la reacción electroquímica.

El mismo tipo de respuesta podría esperarse si la superposición de pares de pulsos rectangulares del potencial E con amplitudes iguales ($< RT / nF$) y duración (de 1 a 100 ms), pero con polaridades opuestas ($+dE$ y $-dE$ respectivamente) y con un tiempo de retardo entre ellos, de acuerdo con la figura 9-A. La combinación de esta forma de potencial con un procesamiento de señal de acuerdo a la ecuación (4), contiene un método voltamétrico con alta resolución como los métodos de segundo orden (RFP y DFRP), con alta sensibilidad y simplicidad instrumental de los métodos DPP y SWP.

La superposición de pulsos catódicos y anódicos rectangulares generan pulsos de corriente respectivamente descrito por las ecuaciones siguientes: (16) y (17) [18] e ilustrados en la Figura 9.

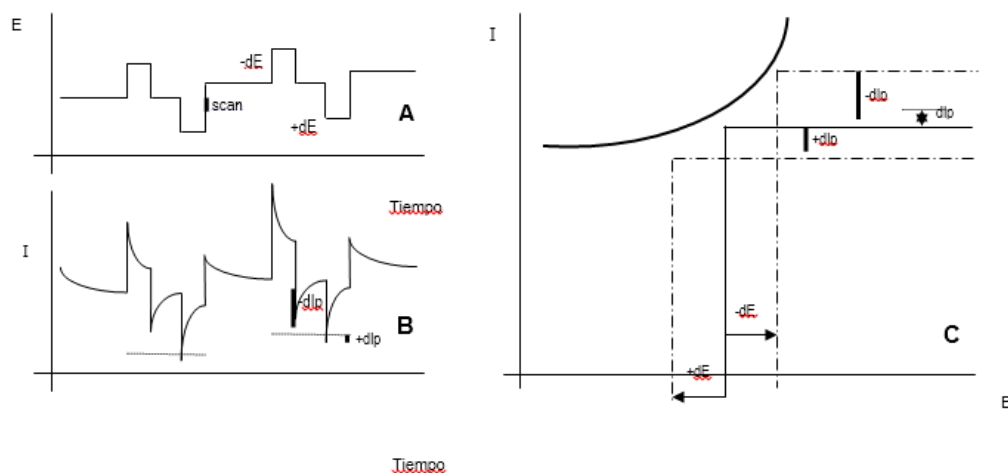


Figura 9. Diagrama potencial tiempo y la respuesta de corriente no-lineal dI de un sistema electroquímico provocada por desviaciones simétricas del potencial E con amplitud dE (el caso de DAPV).

$$dI_{p-} = \frac{n^2 F^2}{RT} AC(-dE) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \frac{P_-}{(1+P_-)^2} \quad (16)$$

$$dI_{p+} = \frac{n^2 F^2}{RT} ACdE \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \frac{P_+}{(1+P_+)^2} \quad (17)$$

con: $P_- = \exp[(E - E_{1/2} - \frac{dE}{2}) \frac{nF}{RT}]$ and $P_+ = \exp[(E - E_{1/2} + \frac{dE}{2}) \frac{nF}{RT}]$,

Donde:

- R es la constante de los gases,
- T, es la temperatura absoluta,
- N, es el número de electrones transferidos,
- F, es la constante de Faraday,
- A, es el área del electrodo,
- C, es la concentración,
- dE, es la amplitud del pulso,
- D, es el coeficiente de difusión,
- t, es el tiempo de retraso de medición de corriente.

Estas ecuaciones son válidas para las reacciones reversibles, y la reversibilidad puede ser cuantitativamente fiable por la técnica propuesta por Osteryoung et al. [31-33].

De acuerdo a las ecuaciones (2) y (3) para $E = \text{const}$, los valores absolutos de las respuestas farádicas, catódica y anódica, no son iguales. Su diferencia se debe a la no linealidad de la I / E característica del sistema

electroquímico, expresada por la ecuación (1), que se ilustra en la Figura 9-C.

Para cada valor del potencial (E) principal, el desplazamiento de la respuesta de pulsos medios se puede expresar por la siguiente ecuación que es válida para las reacciones electroquímicas reversibles:

$$dI_p = \frac{n^2 F^2}{RT} A C_d E \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left[\frac{P_+}{(1+P_+)^2} - \frac{P_-}{(1+P_-)^2} \right] \quad (18)$$

La curva dI_p/E pasa tres veces por cero como se muestra cualitativamente en la Figura 10-A. Las curvas 1 y 2 presentan las respuestas anódicas y catódicas de acuerdo a las ecuaciones (2) y (3), mientras que la curva 3 representa sus resultados, la curva DAPV.

Para las reacciones electroquímicas irreversibles, esta curva es asimétrica, similar a la curva registrada por DPV, que puede ser muy útil en la determinación de las especies que tienen potenciales de semionda cercanos.

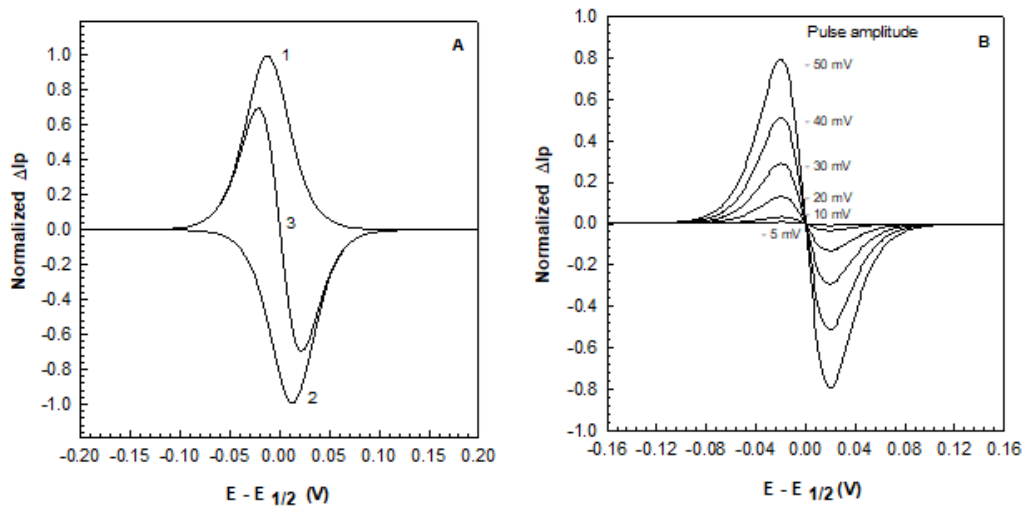


Figura 10. Respuesta de la corriente provocada por pulsos anódicos y catódicos (curvas 1 y 2) y su suma, la curva DAPV (curva 3). B: DAPV curva en función de la amplitud de los pulsos.

De acuerdo con la ecuación (4) las alturas de los picos para la misma concentración dependen de la amplitud del pulso dE tal como se presenta gráficamente en las Figuras 10-B y 11-B. De acuerdo con la ecuación (4), la amplitud de la respuesta de la corriente se eleva con el cuadrado de la dE (la amplitud del pulso), como se muestra en la Figura 11-B. Una completa presentación 3D de la ecuación (4) se muestra en la Figura 11-A, donde la inclinación de respuesta actual se representa frente al E potencial del electrodo y la dE la amplitud del pulso.

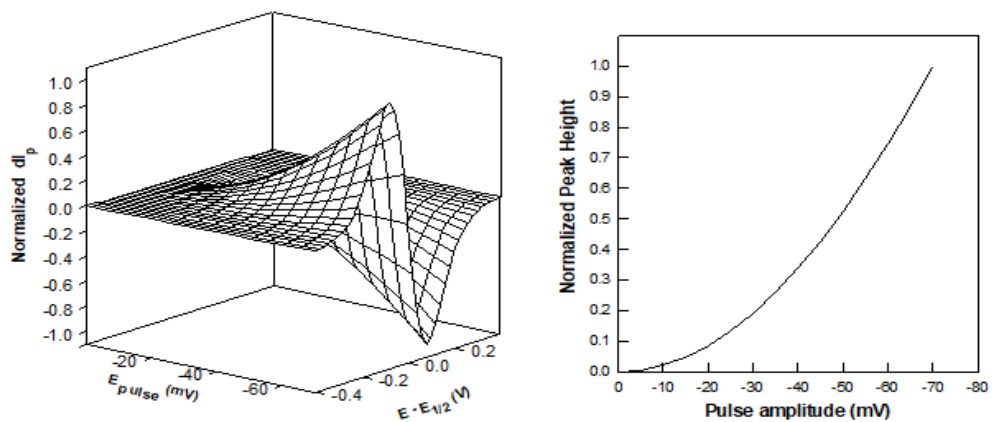


Figura 11. 3D Curva DAPV teórica. B: Altura del pico como función de la amplitud de los pulsos

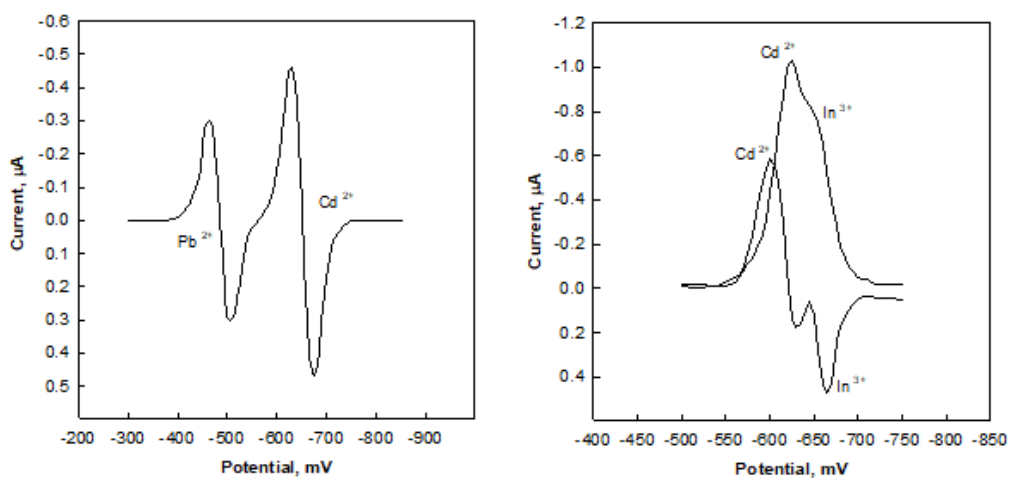


Figura 12. Curvas DAPV reales.

La curva real coincide muy bien con la curva teórica de DAPV que se muestra en las Figuras 12 y 13.

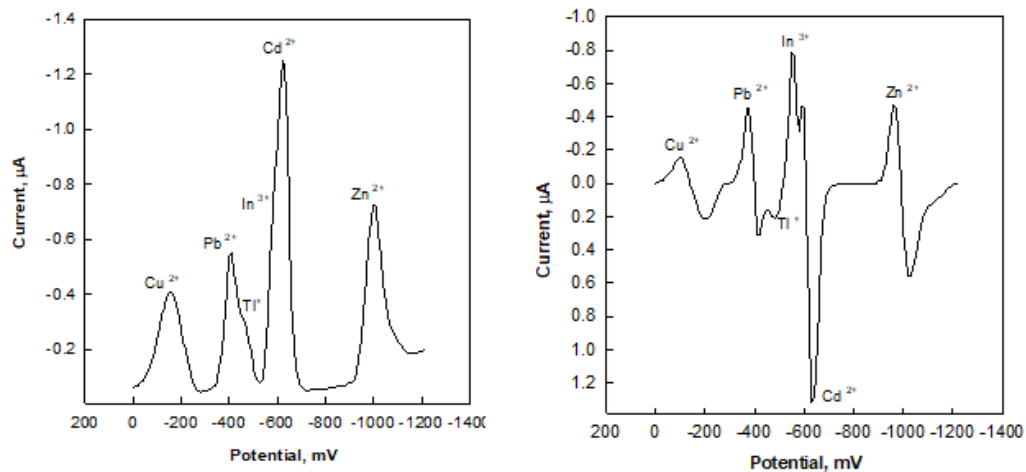


Figura 13. Comparación de la resolución de DPP y DAPV con una muestra real.

Las curvas DPP y DAPV en la Figura 13 muestran la resolución elevada del método DAPV. Los picos de Pb^{2+} y Tl^{+} , tal como los picos de In^{3+} y Cd^{2+} no se pueden distinguir en la curva DPP, mientras en la curva DAPV cada uno de estas especies tiene su pico por separado. Esto permite determinar las concentraciones de las especies presentes en conjunto dentro de la muestra sin la aplicación de métodos químicos para separar las especies.

ELECTRODOS

La aplicación de un electrodo de gota de mercurio tiene una gran desventaja: la alta toxicidad y costo del mercurio. A pesar de todo, el electrodo de mercurio es el único entre los electrodos sólidos que no tiene efecto de memoria, de modo que permite que cada muestra sea medida con una superficie de electrodo limpia.

Otras formas de eliminar el efecto de memoria en los electrodos sólidos, es hacerlos intercambiables y de uso único, aunque estos también tienen sus propias desventajas, como la baja reproducibilidad de superficie que perjudica la precisión de las mediciones, el alto costo del electrodo y del análisis completo. La resolución de estos problemas implica el diseño de un método para determinar la superficie real de cada uno de los electrodos y de ésta forma, corregir la curva de calibración de cada medición de acuerdo a esta superficie, desarrollando tecnología económica para producir electrodos intercambiables.

DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS APLICADOS EN LA VOLTAMETRÍA

En la voltametría se aplican potenciostatos portátiles (energizados por el puerto USB de la computadora) así como dispositivos de laboratorio que también son acoplados a la computadora. En ambos casos un software especializado del potenciostato controla lo siguiente: la aplicación del potencial, la medición de la corriente, el tratamiento de la señal y los datos incluyendo en estos el cálculo de la concentración por curva de calibración y adición estándar. El software controla, además, las funciones de la celda voltamétrica entre ellos: la desoxigenación, el agitador, las bombas de precisión utilizadas para adición estándar, etc.

Los potenciostatos portátiles se usan para el análisis de muestras ecológicas e industriales in-situ utilizando electrodos desechables, mientras los empleados en el laboratorio se aplican para análisis de rutina de manera automática.

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS Y ELECTROLITOS DE SOPORTE

Soluciones estándar de iones metálicos de $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ (ULTRAgrade™ Solución de ULTRA Scientific, EE. UU.) de grado analítico para la caracterización analítica de ASDAPV. HCl (0.1 mol L^{-1}) electrolito soporte se utilizó en el experimento.

En los experimentos con muestras reales tomadas de la salida de una columna de purificación de agua industrial acidificada con HCl, y no se agregaron reactivos adicionales para ser utilizados como electrolitos soporte, ya que el ácido actuó como tal.

INSTRUMENTACIÓN

Se empleó un electrodo soporte EG & G PARC modelo 303A en su configuración original. Solo en los experimentos de muestras reales, la celda original de vidrio fue reemplazada por un flujo acrílico de 5ml construido en el laboratorio.

Una pequeña corriente se desvió del flujo de la columna, que se controló por medio de una válvula de golpe para llenar la celda de acrílico, la cual se regresó a la columna después de las cuantificaciones.

El Mercurio fue seleccionado como material del electrodo de trabajo debido a su amplia ventana de potencial que permite potenciales mayores a -1V en la deposición de ASDAPV. Los electrodos de película de mercurio no fueron seleccionados debido a la fácil renovación de la

superficie de la HMDE. Las gotas de mercurio usadas en las muestras reales de los experimentos fueron separadas por la gravedad y recogidas en un matraz antes de que la muestra volviera a la columna.

El electrodo de referencia fue Ag/AgCl/KCl y se utilizó un cable de Pt como electrodo auxiliar, ambas partes del electrodo fueron EG & G PAR 303A. Las muestras se purgaron durante 2 minutos con gas N₂ antes de que las cuantificaciones y la deposición de 60s a -1.2 V se aplicaran en todos los experimentos.

Se utilizó un potenciostato modelo CompactStat.h 20250 (Ivium Technologies, Netherlands) para el registro de voltamogramas ASDAPV controlado por el software IviumPulse. La apertura y el cierre de la válvula de perforación fueron controlados por este software, manejado a través del puerto periférico del potenciostato DB37 utilizando una interfaz construida en el laboratorio. El cambio de gota de Hg, purga y funciona como agitador del electrodo EG & G 303A

MATERIAL Y EQUIPO PARA DPAV:

- Potenciostato Marca IVIUM (Holanda), Modelo: Compactstat
- Celda electroquímica con electrodo de mercurio, Marca EG&G PAR (USA), Modelo 303A.

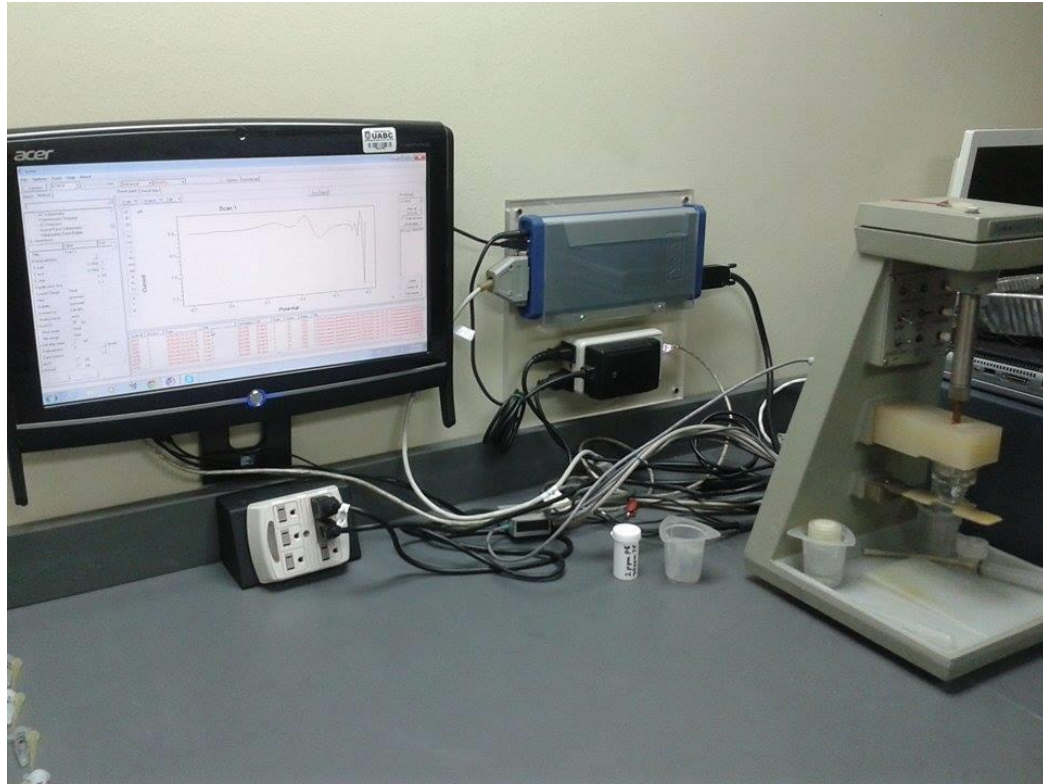


Figura 14. Foto del equipo aplicado en todos los experimentos: potenciostato energizado por el puerto USB; electrodo de tipo HMDE y computadora.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

EL MODO DIRECTO Y EL MODO STRIPPING DE LA VOLTAMETRÍA - COMPARACIÓN

La aplicación de las técnicas voltamétricas en modo stripping anódico arrojan como resultado el aumento de la señal de la corriente (la altura de los picos). Este aumento se debe a la deposición del analito sobre la superficie del electrodo de trabajo durante la fase de deposición (acumulación) catódica por electrolisis, la cual incrementa considerablemente su concentración dentro de la película formada sobre el electrodo. Como resultado, la corriente de la disolución anódica de la película del analito (la respuesta) es más grande comparado con el modo directo. La comparación ente el modo directo y el modo stripping del método DPV esta presentada en la Figura 15.

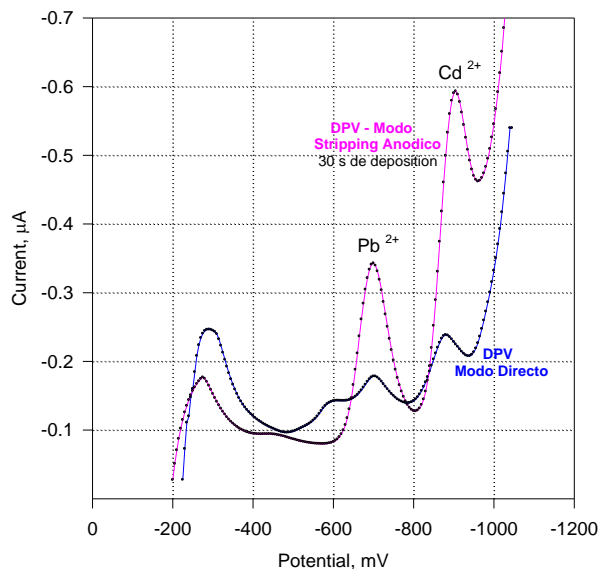


Figura 15. Comparación entre Modo Directo (curva azul) y Modo Stripping anódico (curva roja) de la DPV: 120 ppb de Pb^{2+} y 150 ppb de Cd^{2+} , mismas condiciones

La fase de deposición (acumulación) del analito sobre la superficie del electrodo resulta en el aumento de la altura del pico que depende del tiempo de acumulación.

DETERMINACIÓN SIMULTANEA POR DPV Y DAPV EN MODO DIRECTO DE METALES PESADOS CON POTENCIALES DE PICOS CERCANOS: EL CASO DE Cd^{2+} E In^{3+}

La diferencia entre los potenciales de los picos de Cd^{2+} e In^{3+} es del rango de 50 – 60 mV en casi todos electrolitos soporte, incluso en muestras acidificadas con 2 M HCl de electrolito soporte.

Los picos registrados por Voltametría Diferencial de Pulsos (DPV) se traslapan en cualquier relación de sus concentraciones, y no permiten la medición precisa de sus concentraciones, como se muestra en la Figura 16.

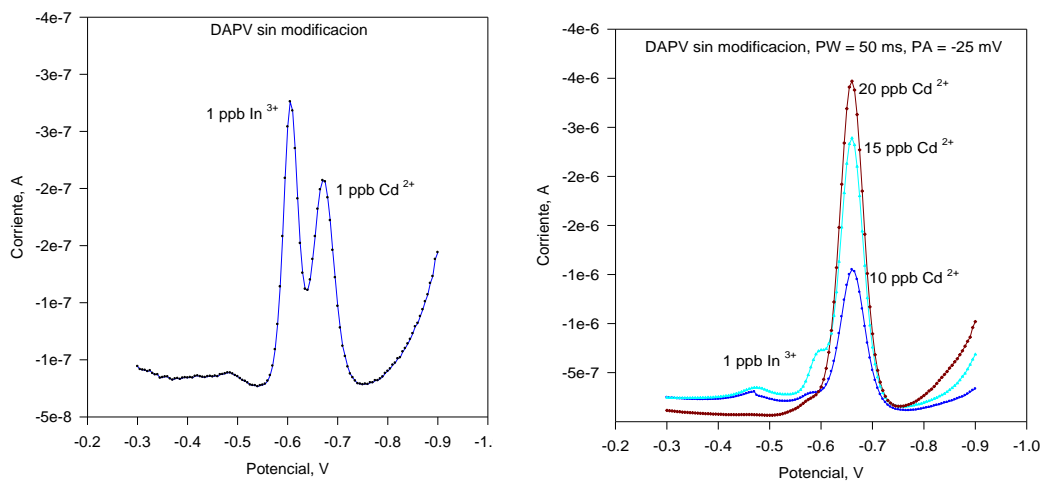


Figura 16. Curvas de Cd^{2+} y In^{3+} en 2M HCl electrolito soporte registradas por DPV. A: Relación de las concentraciones 1:1; B: Relación de las concentraciones 20:1

Aplicando la Voltametría DPV, el traslape de los picos es completo y no permite la cuantificación precisa de las especies.

En las mismas condiciones la aplicación del método voltamétrico DAPV permite medir de manera precisa las dos especies, en concentraciones tan altas como 78:1.

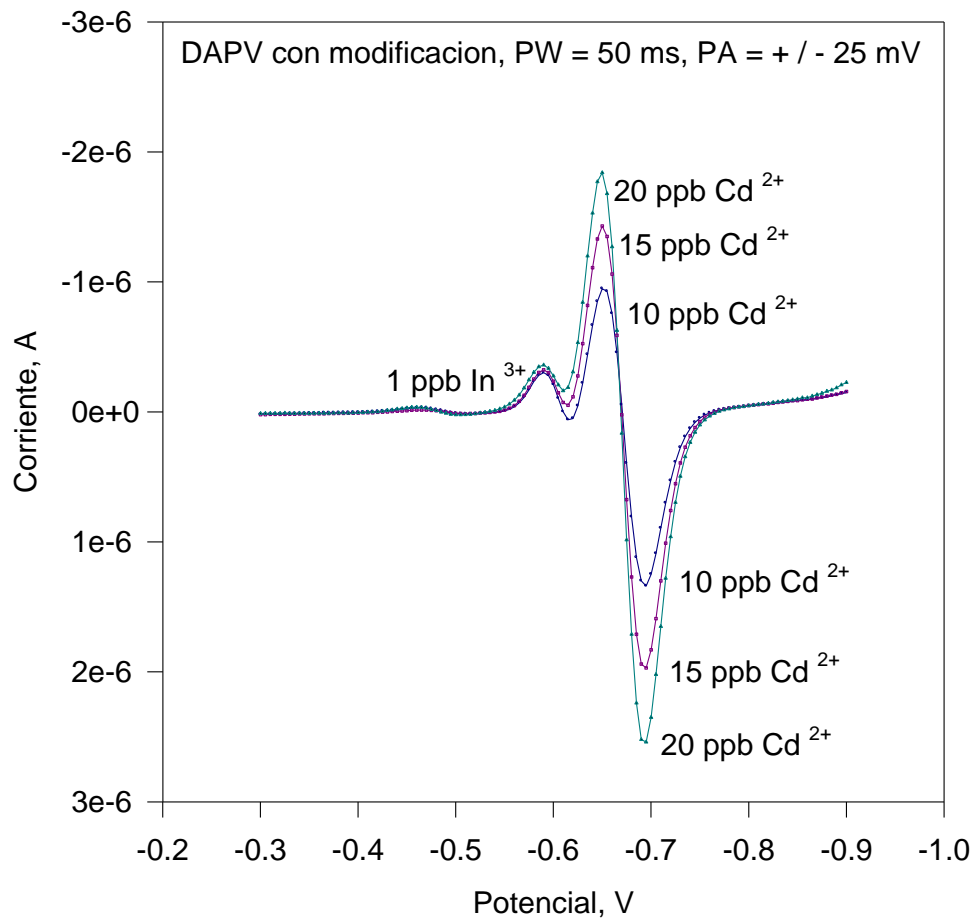


Figura 17. Curvas de Cd²⁺ e In³⁺ registradas por DAPV en relación de las concentraciones 20:1. Mismas condiciones como en la Figura 16.

DETERMINACIÓN SIMULTANEA POR DPV Y DAPV EN MODO DIRECTO DE METALES PESADOS CON POTENCIALES DE PICOS CERCANOS: EL CASO DE Pb^{2+} Y Tl^+

Los picos de Pb^{2+} y Tl^+ registrados con la aplicación del método DPV se traslapan en cualquiera de sus concentraciones como se presenta en la Figura 18.

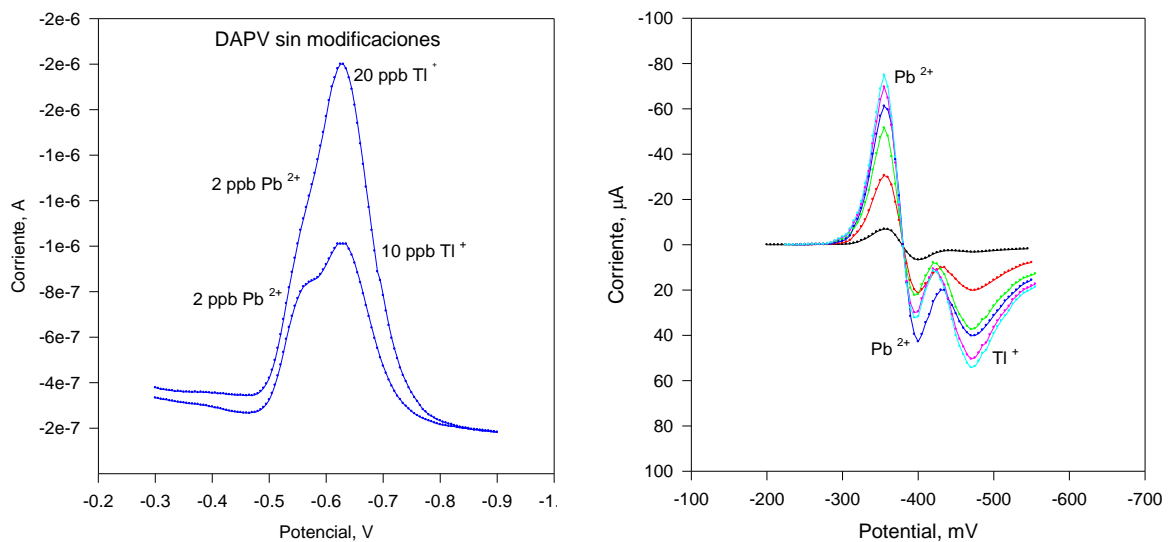


Figura 18. Curvas de Pb^{2+} y Tl^+ en 2M HCl registradas por DPV (izquierda) y DAPV (derecha) en relaciones de las concentraciones $Pb^{2+}/Tl^+ = 0.2:1$ y $0.1:1$.

Los picos de las dos especies registradas por DPV en modo directo se traslapan en cualquiera de sus concentraciones. Aplicando DAPV en modo directo Pb^{2+} y Tl^+ se pueden medir concentraciones tan altas como 1:32 en muestras acidificadas con 2M HCl.

NOTA: Tl^+ es determinado por su pico anódico que no está traslapado por el pico anódico de Pb^{2+} , mientras el Pb^{2+} es determinado por su pico catódico.

MODIFICACIÓN DEL CRONOGRAMA DEL POTENCIAL DE LA TÉCNICA DAPV PARA PODER APLICARLA EN MODO STRIPPING ANÓDICO.

El cronograma básico de la técnica DAPV incluye dos pulsos con diferentes polaridades y mismas amplitudes aplicados a una distancia del tiempo de varios cientos de milisegundos uno después del otro.

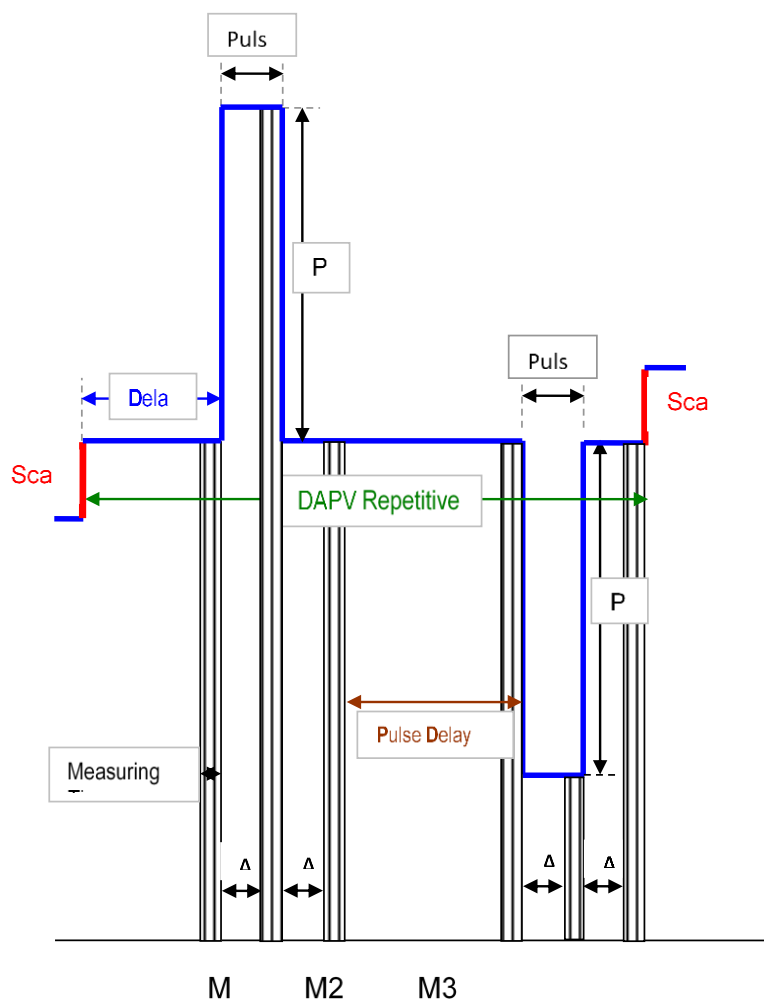


Figura 19. El cronograma básico de la técnica DAPV.

MODIFICACIÓN #1.

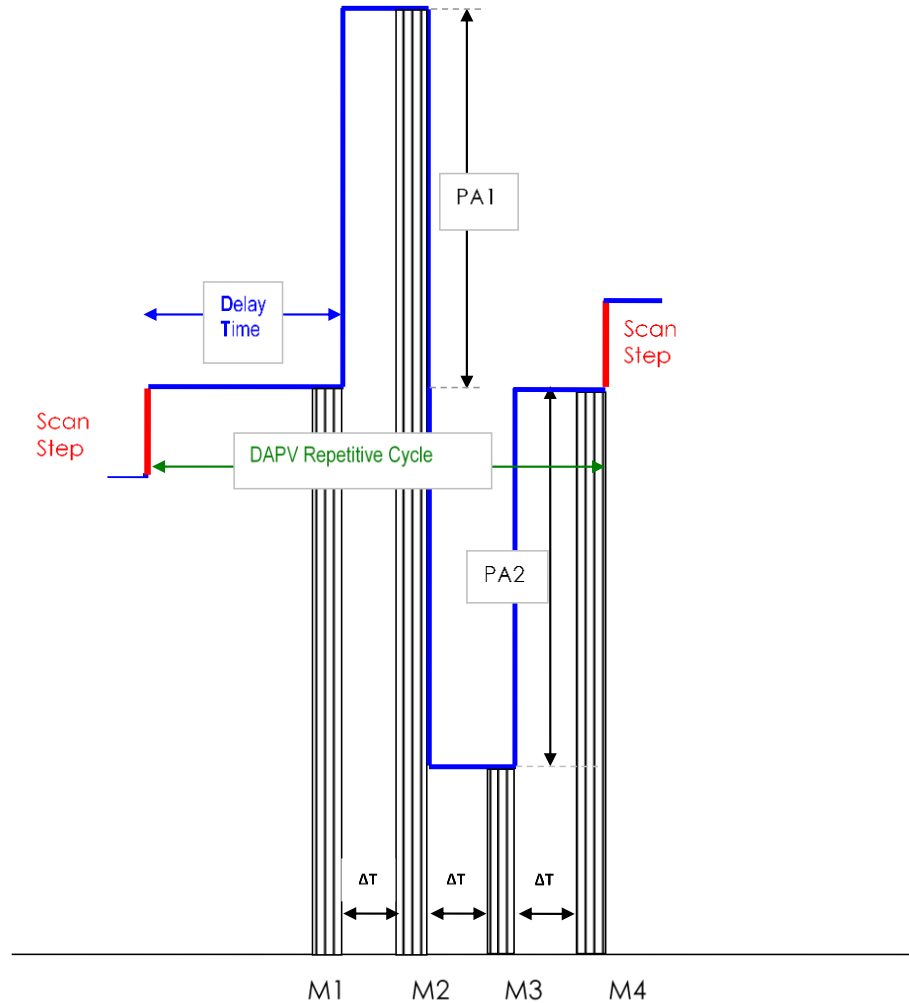


Figura 20. El cronograma de la técnica ASDAPV, modificación #1.

Se estimaba que el primer pico que tiene polaridad anódica provocaría una disolución parcial de la película ya depositada sobre la superficie del electrodo durante la fase de acumulación. Los cationes liberados se reducirían de vuelta si el pulso catódico se aplicaba de inmediato después

del pulso anódico, antes que los iones se dispersasen por la difusión, como se muestra en la Figura 17.

LA ANCHURA DE LOS PULSOS ANÓDICOS SOBRE LA ALTURA DE LOS PICOS ANÓDICOS.

Se registraron las curvas DAPV de iones con potenciales de picos muy cercanos como In^{3+} y Cd^{2+} en medida de sus concentraciones 10:1 en 2M HCl de electrolito soporte, aplicando pulsos anódicos con una duración de 34 ms a 134 ms (ver la Figura 18).

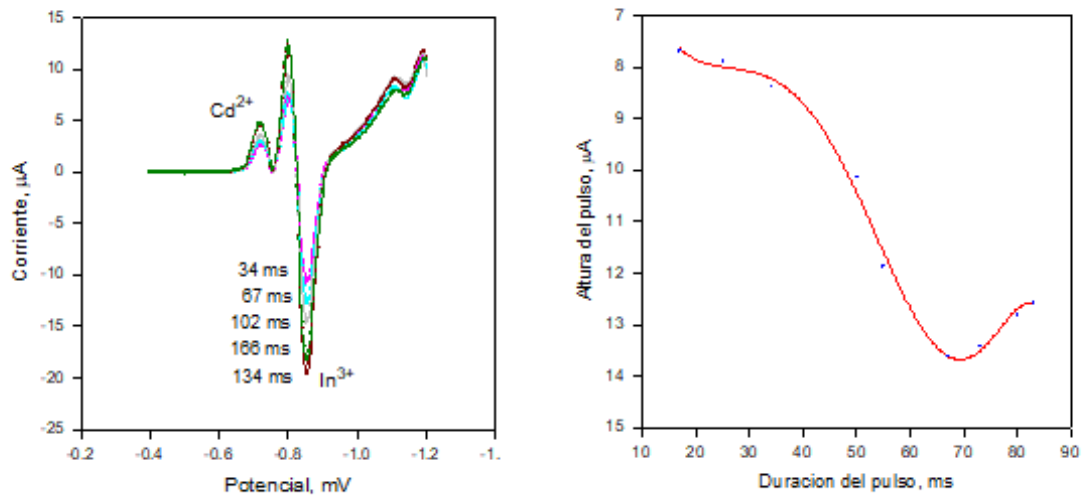


Figura 21. Influencia de la anchura del pulso sobre la altura del pico de In^{3+} registrado por el método DAPV en modo stripping anódico

Las alturas de los picos anódicos de ambas especies aumentan con el incremento del pulso anódico. El decremento de las alturas de los picos después del máximo se debe a la caída con el tiempo de la amplitud de la corriente farádica causada por el pulso de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$dI_{p+} = \frac{n^2 F^2}{RT} A C_d E \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \frac{P_+}{(1 + P_+)^2}$$

INFLUENCIA DE LA DURACIÓN DE LOS PULSOS CATÓDICOS SOBRE LA ALTURA DE LOS PICOS CATÓDICOS.

La respuesta catódica del método DAPV se incrementa con el aumento de la duración del pico, como se muestra en la Figura 19 donde se presentan las curvas de calibración de In^{3+} en rangos de concentraciones desde 10 ppb hasta 1000 ppb en 2 M HCl de electrolito soporte construidas por los picos catódicos de In^{3+} , registrados con diferentes valores en la duración de los pulsos catódicos en el rango de 17 hasta 83 ms.

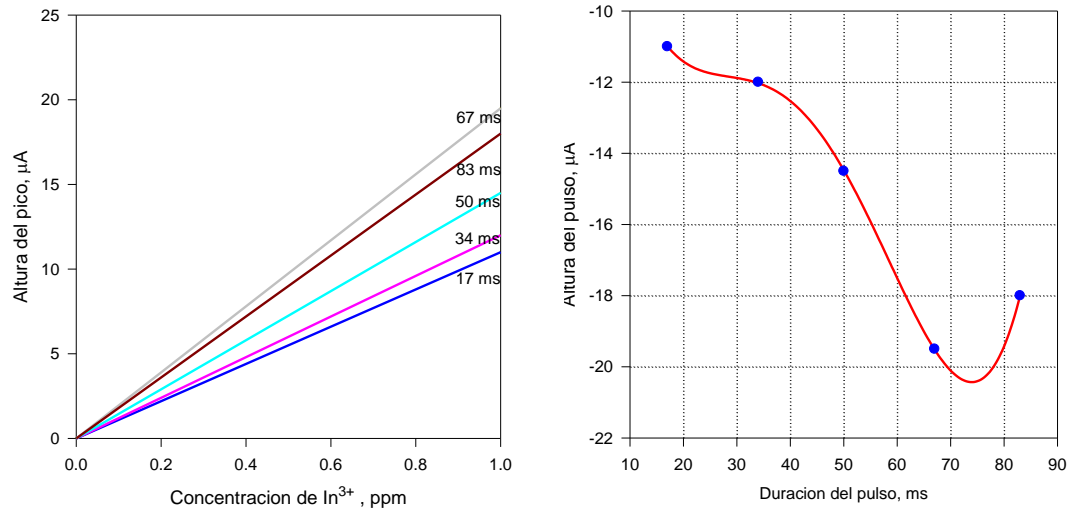


Figura 22. A: curvas de calibración de In^{3+} registradas aplicando el método DAPV en modo stripping anódico (#1) construidas aplicando pulsos catódicos con duración desde 17 hasta 83 ms. B: Altura de los picos en mismas condiciones.

El decremento en la altura del pico después del máximo se debe a la caída de la corriente catódica con el tiempo, de acuerdo con la ecuación:

$$dI_{p-} = \frac{n^2 F^2}{RT} AC(-dE) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \frac{P_-}{(1 + P_-)^2}$$

INFLUENCIA DE LA AMPLITUD DE LOS PULSOS SOBRE LA ALTURA DE LOS PICOS

La altura de los picos determina una de las características importantes de cada uno de los métodos analíticos: la sensibilidad. Se registraron las curvas DAPV en modo stripping (#1) de los iones In^{3+} (1000 ppb) y Cd^{2+} (100 ppb) aplicando pulsos con amplitudes de 10 a 50 mV (ver la Figura 20). Para la construcción de las curvas se utilizaron los datos de las alturas de los picos catódicos en In^{3+} y los picos anódicos en Cd^{2+} . Las dos curvas son de segundo orden (parábolas) que es característico en los métodos voltamétricos de segundo orden.

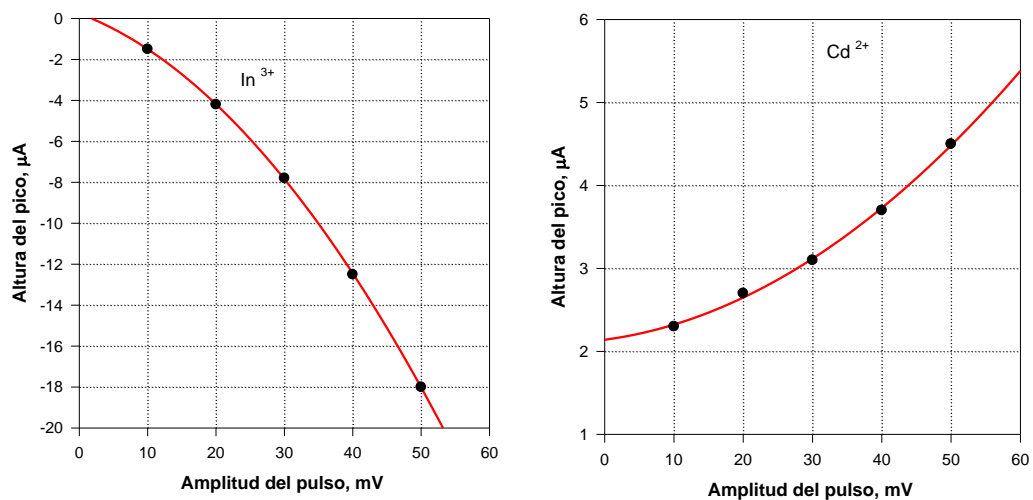


Figura 23. Curvas en coordenadas: altura de los picos vs. amplitud de los pulsos para Cd^{2+} (por su pico anódico) e In^{3+} (por su pico catódico).

INFLUENCIA DE LA DURACIÓN Y AMPLITUD DE LOS PULSOS SOBRE LA ANCHURA DE LOS PICOS

A la base de los datos presentados en la Figura 21-A se evaluó la influencia de la duración y la amplitud de los pulsos sobre la anchura de los picos que determina la resolución del método DAPV.

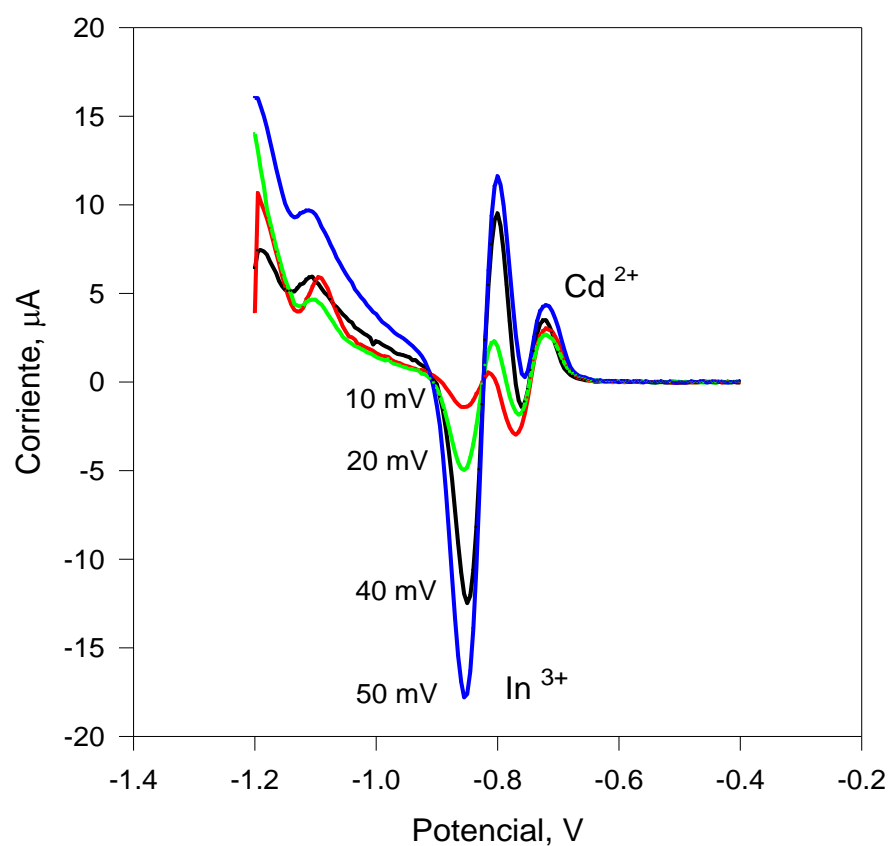


Figura 24. Influencia de la amplitud de pulsos aplicados en la técnica DAPV sobre la anchura de los picos – curvas ASDAPV (modificación #1).

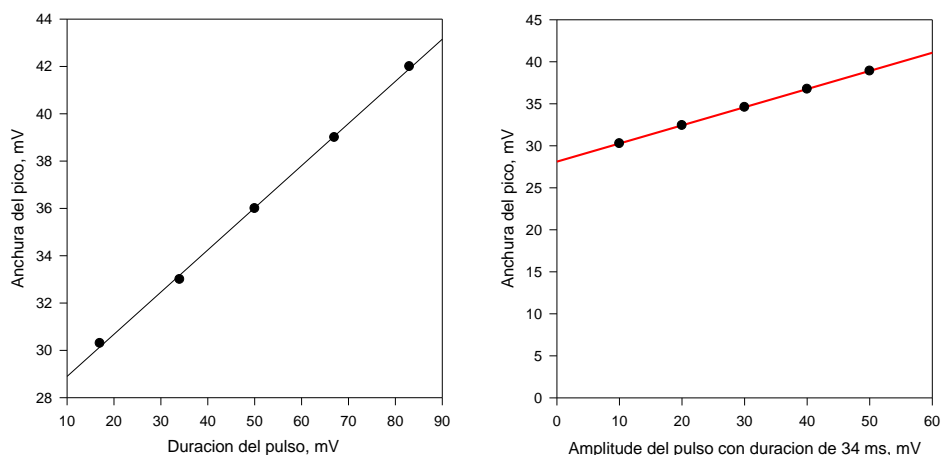


Figura 25. Influencia de la amplitud de pulsos aplicados en la técnica DAPV sobre la anchura de los picos.

El aumento de la duración de los pulsos provoca un incremento correspondiente a la anchura del pico anódico del In^{3+} como se presenta en la Figura 24. La anchura de los picos es el parámetro más importante que determina la resolución de cualquier método analítico.

Si la duración del pulso se mantiene constante, las variaciones de las amplitudes de los pulsos provocaran afectaciones proporcionales de la anchura del pico anódico (Figura 23-B) y también del pico catódico. Esto demuestra que la mayor resolución se puede lograr por el método DAPV en modo stripping anódico, minimizando la altura y la duración de los picos que, desafortunadamente causarán una disminución en la respuesta (sensibilidad) de las cuantificaciones. Sin embargo, el aumento de la sensibilidad aplicando el método DAPV en modo stripping anódico compensara la perdida de sensibilidad permitiendo lograr la máxima resolución del método DAPV que permite cuantificar especies en bajas concentraciones, en tiempo real y sin tratamiento previo de las muestras.

Este enfoque (modificación #1) resulto exitoso únicamente en concentraciones mayores a 1 ppm. En caso de concentraciones menores, la forma de la curva se degrada con la disminución de la concentración hasta generar un voltamograma (por DPV) que no permite la distinción de los picos.

MODIFICACIÓN #2

Los resultados obtenidos aplicando la modificación #1 de la DAPV mostraron que la concentración de los iones liberados durante la aplicación del pulso anódico en la solución próxima ($X=0$) a la superficie del electrodo no es suficiente para obtener un pico catódico con una altura igual a la del pico anódico si la concentración del analito es menor de 1 ppm. Este hecho, concluye que para poder obtener una respuesta de los dos pulsos en modo stripping anódico de DAPV, los dos pulsos tienen que tener la misma polaridad anódica. Se tiene que desarrollar un nuevo diagrama: Potencial – Tiempo que contenga los dos pulsos anódicos. El nuevo diagrama se debe acoplar a un algoritmo adecuado al diagrama que resultará en la forma específica de la técnica voltamétrica DAPV que determine su resolución elevada (ver la Figura 26).

Potencial

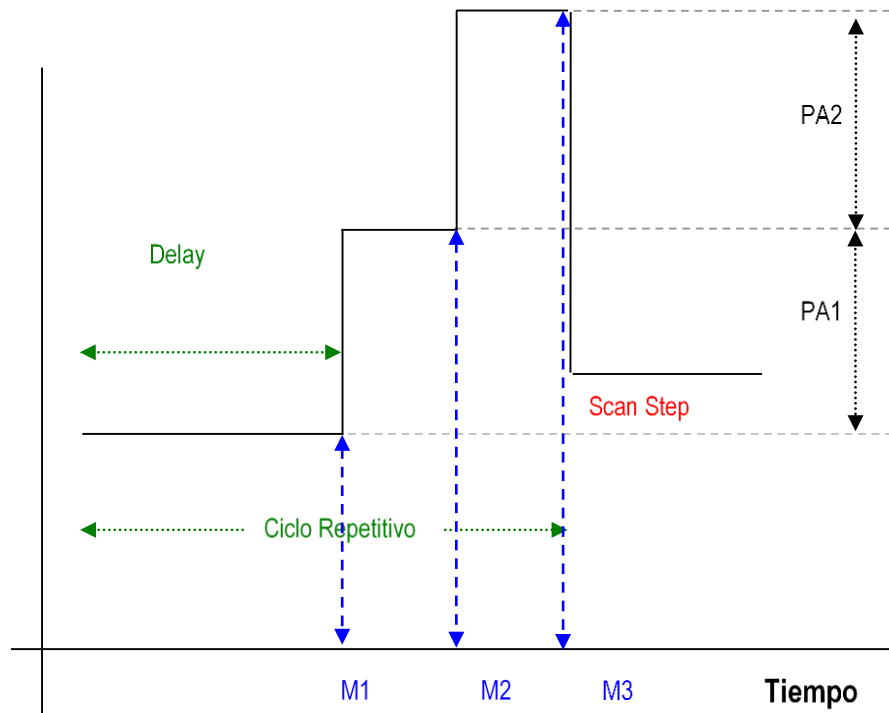


Figura 26. El Diagrama: Potencial – Tiempo de ASDAPV, modificación #2

El algoritmo del procesamiento de la señal se modificó de la siguiente manera: la primera respuesta de corriente farádica M2 sirve como valor base en la evaluación ΔI de la respuesta de corriente ASDAPV, utilizando la siguiente ecuación (ver Figura 26):

$$\Delta I_p = M1 + M3 - 2M2$$

Se sincronizó la frecuencia de la línea de alimentación de 60 a 50 Hz, así como la integración de la señal se realizó para un período de ciclo de alimentación completa para reducir el ruido eléctrico en la medición de la corriente. Los valores óptimos determinados y empleados en los experimentos ASDAPV fueron los siguientes: los anchos de pulso fueron de 33.3 ms (2 ciclos de alimentación) con tiempo de integración en la

medición de corriente de 16.6 ms (1 ciclo de alimentación) al final de cada pulso; se aplicó un tiempo de retardo de 200 ms (12 ciclos de alimentación) entre el paso de exploración de 5 mV y el primer incremento del pulso. Las amplitudes de impulso PA1 y PA2 fueron de +25 mV cada una.

En la Figura 27 se muestra una curva de ASDAPV típica registrada mediante la aplicación del diagrama de potencial de onda de tiempo modificado, contrastado con la curva ASDPV registrada en las mismas condiciones.

Libre de superposición del pico anódico In^{3+} , y del pico catódico Cd^{2+} aparecen en la curva ASDAPV, mientras que el pico In^{3+} , está completamente superpuesto por el de Cd^{2+} en la curva ASDPV.

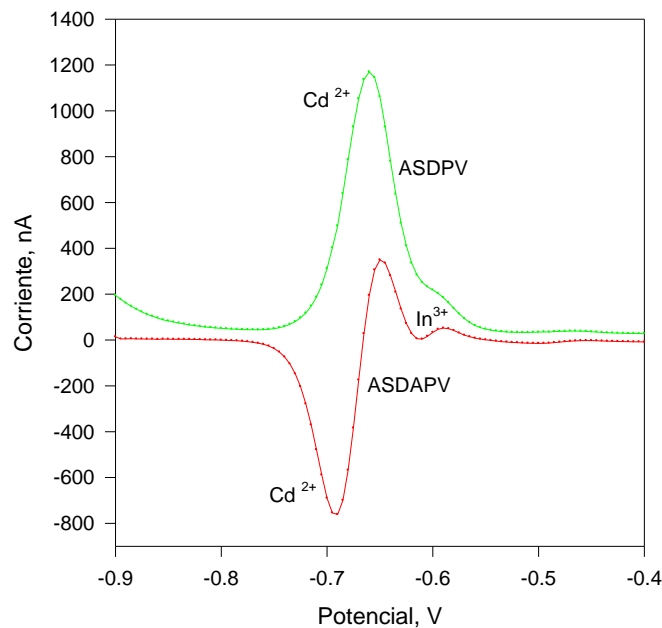


Figura 27. Curvas típicas ASDAPV y ASDPV de 20 ppb In^{3+} y 160 ppb Cd^{2+} en 0.1 mol L⁻¹ HCl registrado en las mismas condiciones. Tiempo de deposición = 60 s, PA1 = PA2 = 25 mV.

DETERMINACIÓN DE $E_{1/2}$ DE In^{3+} E DE LAS ESPECIE INTERFERENTES

El $E_{1/2}$ de Cd^{2+} y Pb^{2+} son muy similares a los de In^{3+} en los electrolitos soporte aplicados para la cuantificación In^{3+} : NaCl , HCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, HNO_3 , ácido oxálico, cítrico, tartárico, KOH , LiOH , NH_4F y HBr haciendo que la resolución de los picos sea complicada. De acuerdo con los datos ya publicados, la diferencia $E_{1/2}$ entre In^{3+} y Cd^{2+} es menor que con Pb^{2+} lo que convierte al Cd^{2+} en la especie interferente más importante en el caso de la cuantificación de In^{3+} . Los potenciales pico In^{3+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} se determinaron experimentalmente, registrando curvas DPV separadas con las mismas condiciones del electrolito soporte de $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ (ver Figura 24).

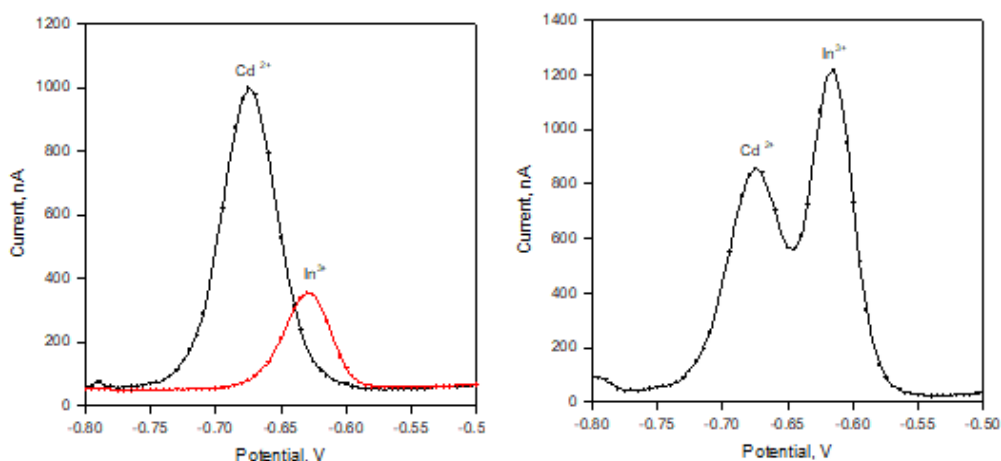


Figura 28. Curvas ASDPV registradas con electrodo HMDE en $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ aplicando amplitud de los pulsos de 25 mV , anchura de los pulsos de 33.3 ms y tiempo de deposición (acumulación) de 60 s . Izquierda: 35 ppb In^{3+} y 90 ppb Cd^{2+} . Derecha: $100 \text{ ppb de In}^{3+}$ y 80 ppb Cd^{2+} .

$E_{\text{peak Cd}} = -0.675 \text{ V}$, $E_{\text{peak In}} = -0.630 \text{ V}$ and $E_{\text{peak Pb}} = -0.475 \text{ V}$ se determinaron a partir de los voltamogramas. Los valores similares de In^{3+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} $E_{1/2}$, también se determinaron en KCl, NaCl y en los electrolitos soporte citados anteriormente aplicando el mismo procedimiento. La superposición de picos ocurre en los voltamogramas ASDPV con esta pequeña diferencia $E_{1/2}$ de 45 mV, incluso en concentraciones de Cd^{2+} inferiores a las de In^{3+} , como se muestra en la Figura 24.

OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS ASDAPV: EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA RELACIÓN DE AMPLITUDES DE PULSO EN LA RESOLUCIÓN ASDAPV

La variación de la relación de amplitudes de pulso altera la forma del voltamograma ASDAPV cambiando la relación anódica en alturas máximas catódicas que afectan la potencia de resolución ASDAPV como se ilustra en la Figura 29. La mejor distinción de los picos Cd^{2+} e In^{3+} en caso de concentración Cd^{2+} superior se logró en $\text{PA2} = \text{PA1}$.

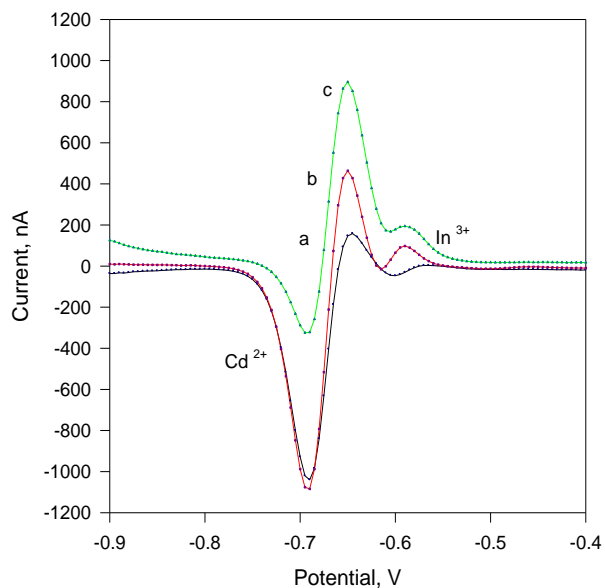


Figura 29. Curvas ASDAPV de 35 ppb Cd²⁺ y 220 ppb In³⁺ en 1 mol L⁻¹ HCl, deposición 60 s a -1.2 V. Amplitudes de los pulsos para curva a: PA1 = 15, PA2 = 25 mV; para curva b: PA1 = PA2 = 25 mV y para curva c: PA1 = 25, PA2 = 15 mV

OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE ASDAPV: EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LOS ANCHOS DE LOS PULSOS EN LA SENSIBILIDAD DE ASDAPV

La tasa de disminución del componente de la corriente farádica del pulso determina la influencia del ancho del pulso en la sensibilidad ASDAPV como se discutió en la primera parte de este trabajo. Las curvas ASDAPV de 60 ppb In³⁺ y 60 ppb Cd²⁺ en 0.1 mol L⁻¹ HCl se muestran en la Figura 30 (izquierda) registradas con anchos de pulso de 2, 3, 4 y 5 períodos de línea de potencia de 16.66 ms. cada uno.

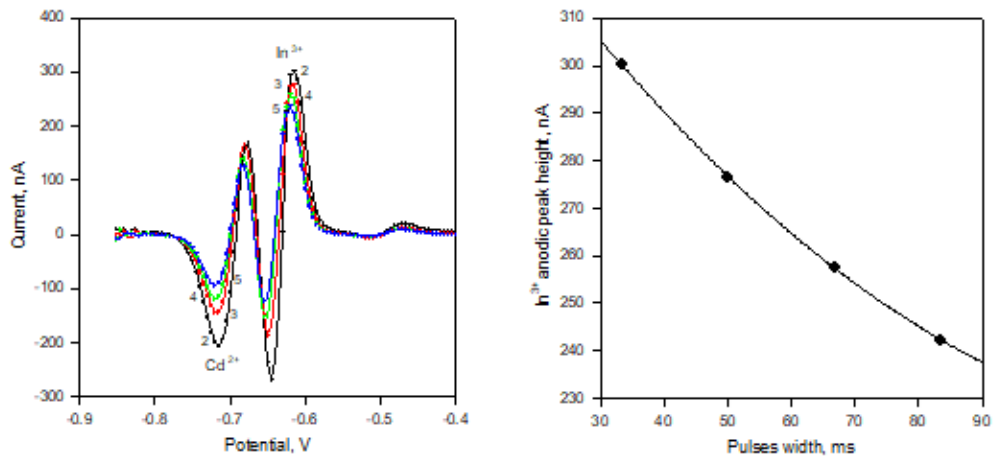


Figura 30. Izquierda: Curvas ASDAPV de 60 ppb In^{3+} y 60 ppb Cd^{2+} en 0.1 mol L⁻¹ HCl. Anchura de los pulsos de 2 hasta 5 ciclos del voltaje AC de la línea eléctrica de 60 Hz = 33.33 a 83.33 ms. Tiempo de deposición = 60 s a -1.2 V. Derecha: La altura del pico de I

El perfil de las alturas de los picos que determina la sensibilidad presentada en la Figura 30 (derecha) se ajusta bien a la presentación gráfica normalizada de la Ecuación de Cottrell que se muestra en la Figura 31.

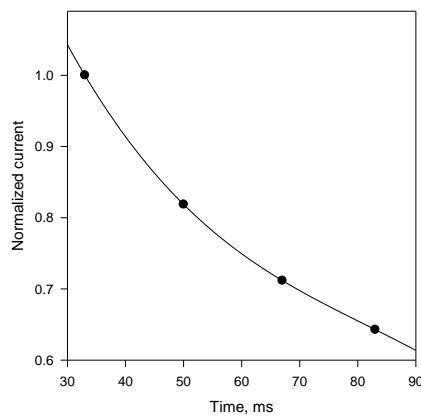


Figura 31. Presentación gráfica normalizada de la Ecuación de Cottrell

En los voltamogramas ASDAPV aparecen los picos catódicos: uno de Cd^{2+} y uno de In^{3+} libres de traslape en los voltamogramas ASDAPV como se muestra en la Figura 32.

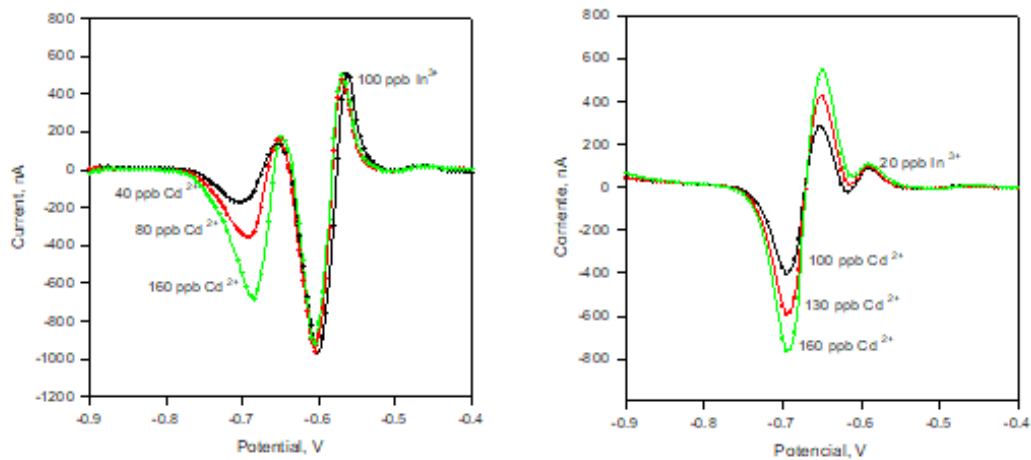


Figura 32. Voltamogramas ASDAPV registradas a diferentes relaciones de las concentraciones de Cd^{2+} y In^{3+} en 0.1 mol L⁻¹ HCl. Amplitudes de los pulsos: PA1 = PA2 = 25mV. Tiempo de deposición = 60 s a -1,2 V.

El gráfico de la derecha corresponde a la concentración In^{3+} inferior al Cd^{2+} , mientras que el gráfico izquierdo ilustra el caso opuesto 1.6 veces superior a la concentración de Cd^{2+} .

En caso de una concentración de Cd^{2+} superior a la de In^{3+} , la amplificación de la base anódica Cd^{2+} con un aumento de concentración no afecta en absoluto al pico anódico In^{3+} en relación a la concentración Cd^{2+} a In^{3+} , de 6 (ver Figura 32 derecha). El aumento adicional de esta relación de hasta 8 altera ligeramente el pico anódico de In^{3+} , y los picos separados se registran en relación de 10, pero se ven afectados por la superposición progresiva. Para comparar, los picos Cd^{2+} e In^{3+} , se superponen en la curva ASDPV incluso a una relación menor que 1, como se ilustra en la Figura 32 a la derecha.

La superposición del pico catódico de In^{3+} , y el anódico de Cd^{2+} en la parte central de los gráficos da como resultado un pico o picos mixtos (véanse las Figura 33) y su forma, polaridad y altura dependen de la relación de las concentraciones. En general, este pico mixto no es utilizable para fines analíticos, pero los otros picos catódicos y anódicos que permanecieron intactos después de la superposición pueden servir para la evaluación simultánea de la concentración de ambas especies (Figura 33).

CARACTERIZACIÓN DE ASDAPV EN TÉRMINOS DE RESOLUCIÓN: DETERMINACIÓN DE LA MITAD DEL ANCHO DE LOS PICOS

La anchura media de los picos es el parámetro que determina la potencia de resolución de cualquier técnica analítica. La anchura media de pico más pequeña permite evitar la superposición de los picos en la cuantificación simultánea de especies que tienen una pequeña diferencia de $E_{1/2}$ o en su mayor relación de concentración.

La anchura media voltamétrica máxima depende de la amplitud del impulso, entre más pequeño es la anchura media máxima, mayor es la resolución. Sin embargo, la menor amplitud del pulso conduce a la disminución de la sensibilidad, por lo que se seleccionó 25 mV como un valor equilibrado para una sensibilidad y resolución óptimas. Los valores de la anchura media del pico Cd^{2+} e In^{3+} ASDAPV determinados en PA1 = PA2 = 25 mV como se muestra en la Tabla 2, en comparación con los obtenidos por ASDPV en las mismas condiciones, determinados a partir de las curvas presentadas en la Figuras 33. Los datos mostrados en la

tabla encajan bien con los presentados por los autores anteriormente relacionados con la versión original no modificada de DAPV [7].

Técnica voltamétrica	Anchura del pico de In^{3+} mV	Anchura del pico de Cd^{3+} , mV
ASDPV	38.8	48.4
ASDAPV	27.0	38.0
-----	ASDAPV / ASDPV relación de las anchuras = 0.69	ASDAPV / ASDPV relación de las anchuras = 0.78

Tabla 2. Anchuras de los picos de Cd^{2+} y In^{3+} registrados por ASDAPV y ASDPV

CARACTERIZACIÓN DE ASDAPV EN TÉRMINOS DE PRECISIÓN

La precisión de cuantificación In^{3+} en exceso de Cd^{2+} se evaluó en la relación de concentración (Cd^{2+} a In^{3+}) de 0,4 a 10 usando los datos derivados de los voltamogramas presentados en la Figura 32. Con una relación de concentración de 6, la presencia de Cd^{2+} prácticamente no afecta el a cuantificación In^{3+} y su precisión son iguales a las de la cuantificación solo de In^{3+} . Con una relación de concentración de 10, la precisión se degrada progresivamente debido a la superposición de los picos.

Relación de las concentraciones	6 o menos	8	10
Error relativo % (5 mediciones)	+/- 1.72	-3.62	-5.23

Tabla 3. Error relativo de determinación de In^{3+} en presencia de Cd^{2+}

APLICACIÓN DE ASDAPV PARA CUANTIFICACIÓN DE MUESTRAS REALES Y VALIDACIÓN DE RESULTADOS

Se aplicaron los valores de amplitudes de pulso ASDAPV optimizados para el monitoreo simultáneo en tiempo real de In^{3+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} en una columna cargada de biomasa bacteriana inerte de *Streptomyces griseus* utilizada para la captación de metal de aguas residuales industriales. El HCl se añadió preliminarmente al agua residual para el ajuste de pH a 0,1 que es requerido por el proceso de absorción, también sirvió como electrolito soporte y las cuantificaciones se realizaron directamente sin pretratamiento de la muestra. Las curvas de ASDAPV registradas al principio y al final del proceso de purificación se presentan en la Figura 33. El exceso inicial de 8 veces de Cd^{2+} (decreciendo a lo largo del tiempo) no afecta en absoluto la cuantificación de In^{3+} por ASDAPV permitiendo la cuantificación simultánea y precisa de todas las especies.

Las concentraciones de In^{3+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} medidas al inicio del proceso de purificación: 2.1 ppm, 15.9 ppm y 7.6 ppm respectivamente (ver Figura 33 izquierda) y su monitoreo directo a lo largo del tiempo por ASDAPV permiten un control del proceso en tiempo real y la evaluación de la eficiencia de la columna de purificación.

Las concentraciones de trazas In^{3+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} obtenidas al final del proceso de purificación evaluado mediante la aplicación ASDAPV, fueron validadas por ICP en un laboratorio independiente y los resultados se presentan en la Tabla 4. Se emplearon curvas preliminares de calibración

de construcción en 0.1 mol L⁻¹ HCl para la evaluación de las concentraciones por ASDAPV.

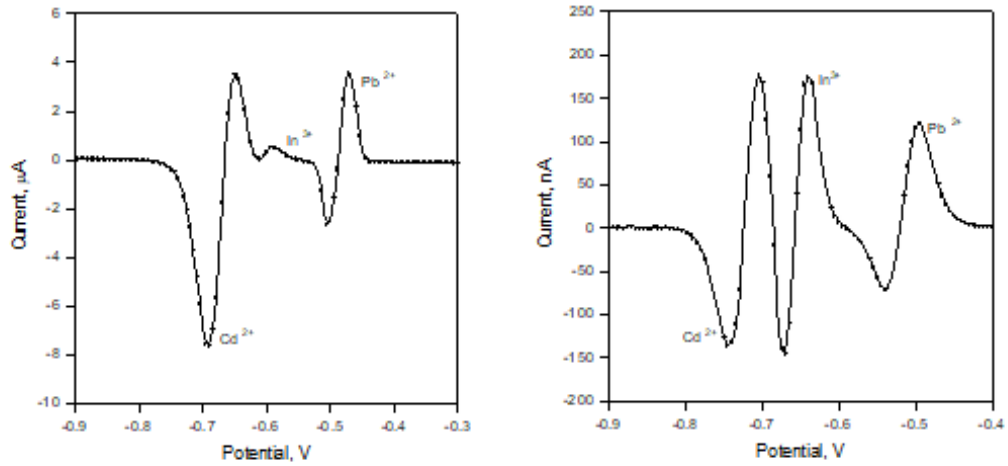


Figura 33. ASDAPV curve registered in industrial waste water at the beginning of the purification process (left) and at its end (right). PA1= PA2 = 25 mV, pulse width = 33.3 ms, deposition time = 60 s at -1.2 V.

Método analítico aplicado	Concentración de In ³⁺ ppb	Concentración de Cd ²⁺ ppb	Concentración de Pb ²⁺ ppb
ASDAPV	36.2	28.4	25.5
ICP	36.9	27.8	26.1
Error Relativo %	-1.89	2.15	-2.29

Tabla 4. Concentraciones de In³⁺, Cd²⁺ y Pb²⁺ a la salida de una columna de purificación de agua negra industrial. Comparación entre ASDAPV y ICP

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

La técnica voltamétrica de segundo orden DAPV se aplicó en modo directo para la cuantificación simultánea de especies con pequeñas diferencias entre los potenciales de las semiondas $E_{1/2}$ como, In^{3+} y Cd^{2+} , igualmente para Pb^{2+} y Tl^{+} obteniendo resultados precisos para las concentraciones en el rango de ppm de cada una de las especies.

La técnica voltamétrica de segundo orden DAPV se modificó para poder ser aplicada en modo stripping anódico. Con este propósito se modificaron los diagramas de potencial-tiempo y del algoritmo de tratamiento de la señal de corriente.

Los parámetros del ASDAPV como la anchura de pulsos y la relación de amplitudes de pulso fueron optimizados para lograr la máxima resolución y sensibilidad.

La cuantificación precisa de In^{3+} se logró en Cd^{2+} con una diferencia en la relación de concentraciones de 1:10 a 45 mV de $E_{1/2}$ de diferencia, mientras que, en la aplicación de la técnica voltamétrica de uso común (ASDPV), el traslape de los picos se produce incluso en relaciones inferiores a 1:1 en condiciones iguales.

Se compararon los resultados obtenidos por ASDAPV, ASPDV y DAPV en modo directo, comprobando la superioridad en sensibilidad y resolución de la técnica ASDAPV.

Finalmente, la técnica voltamétrica mejorada fue aplicada para la determinación precisa, simultánea y en línea de ASDAPV para la cuantificación de In^{3+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} en aguas residuales industriales purificadas por columnas cargadas de biomasa inerte (*Streptomyces griseus*) sin ningún pretratamiento de la muestra.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

1. K. B. Oldham, D.J. Gavaghan, A.M. Bond, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 152.
2. G. C. Barker, *Anal. Chim. Acta* 18 (1958) 118.
3. G.C. Barker, A.W. Gardner, M.J. Williams, *J. Electroanal. Chem.* 42 (1973) 21.
4. T. Kambara, Sh. Watarai, *Bull. Chem. Soc., Jpn* 39 (1966) 521.
5. G. Wolff, W.H. Nurnberg, *Frezenius Z. Anal. Chem.* 224 (1967) 332.
6. V.V. Senkevich, L.P. Chernega, V.I. Bodyu, Yu.S. Lyalikov, *Zavod. Lab.* 34 (1968) 1176.
7. H.P. Agarwal, M. Saxena, *Ind. J. Chem. A* 16 (1978) 754.
8. G.C. Barker, *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.* 12 (1975) 179.
9. D. Saur, *Frezenius Z. Anal.Chem.* 298 (1979) 128.
10. H. Sawamoto, Kochi Daigaku Gakujutsu Kenkyu Hokoku, Shizen Kagaku 27 (1978) 181.
11. F. Fagioli, F. Dondi, C. Bigli, *Ann. Chim. (Rome, Italy)* 68 (1978) 111.
12. F. Fagioli, F. Dondi, T. Garai, J. Devay, *Kem. Kozl.* 48 (1977) 401.
13. F. Fagioli, T. Garai, J. Devay, *Ann. Chim. (Rome, Italy)* 64 (1974) 633.
14. H. Blutstein, A.M. Bond, *Anal. Chem.* 46 (1974) 1531.
15. H.H. Bauer, D.C.S. Foo, *Aust. J. Chem.* 19 (1966) 1103.
16. H.H. Bauer, *J. Sci. Industr. Res. India B* 24 (1965) 372.

17. R.Z. Neeb, *Anal. Chem.* 188 (1962) 401.
18. Zlatev, R. et al. *Electrochemistry Communications*, 8 (2006), 1699-1706,
- 19.
20. K.S.G. Doss, H.P. Agarwal, *J. Sci. Industr. Res. India B* 9 (1950) 280.
21. K.S.G. Doss, H.P. Agarwal, *Proc. India Acad. Sci. A* 34 (1951) 263.
22. K.S.G. Doss, H.P. Agarwal, *Proc. India Acad. Sci. A* 35 (1952) 45.
23. K.B. Oldham, *Trans. Faraday Soc.* 53 (1957) 80.
24. P. Delahay, M. Senda, C. Weis, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 312.
25. P. Delahay, M. Senda, C. Weis, *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 960.
26. Chad A. Thibodeaux , Michael D. Vincent & Joseph Sneddon, *Spectroscopy Letters*, Volume 43, 2010 - Issue 7-8
27. Joseph Sneddon & Michael D. Vincent, *Analytical Letters*, Volume 41, 2008 - Issue 8
28. Yu. A. Zolotov, L.K.Shpigun, Ya.Kolotyrkina, A.Novikov, O.V.Bazanova, *Analytica Chimica Acta*, Volume 200, 1987, Pages 21-33
29. Leonardo Leoni , Maurizio Saitia, *Soc. Italiana d i Minerellagia e Pdrologia*, 32 (2) 497-510 (19'6)
30. Werner H. Wahl and Henry H. Kramer, *Scientific American*, Vol. 216, No. 4 (April 1967), pp. 68-83
31. J. Osteryoung, *J. Chem. Educ.*, 1983, 60, 296.
32. R.A. Osteryoung, J. Osteryoung, *Philos. Trans. Roy. Soc. London A*, 1981, 302, 315.
33. J. Osteryoung, K. Hasebe, *Rev. Polar.*, 1976, 22, 1.
34. Samuel M Rosolina, James Q. Chambers, Carlos W Lee, Zi-Ling Xue, *Analytica Chimica Acta*, Volume 893, 17 September 2015, Pages 25-33

35. M. B. Gumpu, S. Sethuraman, U. M. Krishnan, J. Bosco, B. Rayappan, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 213, 5 July 2015, Pages 515-533
36. J. Wang, *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation, and Application*, VCH Publishers, Inc., Deerfield Beach, FL, USA, 1985.
37. G.C. Barker, A.W. Gardner, *Z. Anal. Chem.* 173 (1960) 79.
38. G.C. Barker, in: P. Zuman, J.M. Kolthoff (Eds.), *Progress in Polarography*, vol. 2, Wiley-Interscience, New York, 1962, pp. 411–427.
39. J. Osteryoung, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 296.
40. R.A. Osteryoung, J. Osteryoung, *Philos. Trans. Roy. Soc. London A* 302 (1981) 315.
41. J. Osteryoung, K. Hasebe, *Rev. Polar.* 22 (1976) 1.
42. G.C. Barker, I.L. Jenkins, *Analyst* 77 (1952) 685.
43. D.P. Whelan, J.J. O'Dea, J. Osteryoung, K. Aoki, *J. Electroanal. Chem.* 202 (1986) 23.
44. G.C. Barker, R.L. Faircloth, A.W. Gardner, A.E.R.E. report, Harwell (1958) C/R 1786.
45. K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, J. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.* 207 (1986) 25.
46. K. Wikiel, J. Osteryoung, *Anal. Chem.* 61 (1989) 2086.
47. S.P. Kounaves, J.J. O'Dea, P. Chandrasekhar, J. Osteryoung, *Anal. Chem.* 59 (1987) 386.
48. S.P. Kounaves, J.J. O'Dea, P. Chandrasekhar, J. Osteryoung, *Anal. Chem.* 58 (1986) 3199.

49 E.J. Zachowski, M. Wojciechowski, J. Osteryoung, Anal. Chim. Acta 183 (1986) 47.

50. K.B. Oldham, D.J. Gavaghan, A.M. Bond, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 152.

51. R. Bock, Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1979.

52. R.J. O'Halloran, D.E. Smith, Anal. Chem. 50 (1978) 1391.

53. D.E. Smith, Anal. Chem. 48 (1976) 221A.

ANEXOS

ANEXO 1: SIMBOLOGÍA Y ABREVIATURAS EMPLEADAS

DME	Electrodo de gota de mercurio
ER	Electrodo de referencia
ET	Electrodo de trabajo
EA	Electrodo auxiliar
E	Electrodo de plata/cloruro de plata
Ag/AgCl	
ppt	Partes por trillón
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
ic	Corriente capacitiva
id	Corriente de difusión
LOD	Límite de detección
LOQ	Límite de cuantificación
MA	Masa atómica
ECS	Electrodo de Calmell saturado
ESM	Electrodo de sulfato de mercurio
Epa	Potencial de pico anódico
Epc	Potencial de pico catódico
AFM	Microscopía de fuerza atómica
c-AFM	Microscopía de fuerza atómica conductiva
AAS	Espectrometría por absorción atómica
ICP	Espectrometría de emisión de plasma acoplada inductivamente
UV-VIS	Espectrometría ultravioleta-visible
FRX	Espectrometría de la fluorescencia de rayos X
NAA	Análisis de activación por neutrones
GF-AAS	Espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito
CV-AAS	Espectroscopia de absorción atómica por vapor frío
DPV	Voltametría de pulso diferencial
NPV	Voltametría de pulso normal
SWASV	Voltametría anódica de onda cuadrada en modo stripping
SWV	Voltametría de onda cuadrada

VC	Voltametría cíclica
DAPV	Voltametría diferencial de pulsos alternativos
ASDPV	Voltametría diferencial de pulsos en modo stripping anódico
ASDAPV	Voltametría diferencial de pulsos alternativos en modo stripping anódico
RFP	Radio frecuencia
DFRP	Polarografía diferencial de rectificación farádica
SHACP	Polarografía armónica de segundo orden AC
E1/2	Potencial de semionda
ΔE	Impulso de potencial
Q	Carga eléctrica
tp	Duración del pulso (tiempo)
pH	Medida de alcalinidad o acidez
S1	Impulso de potencial inicial
S2	Impulso de potencial final
mV	Milivolts
V	Volts
MHz	Mega Hertz
I	Corriente
E	Potencial
R	Constante de los gases
T	Temperatura absoluta
N	Número de electrones transferidos
F	Constante de Faraday
A	Área del electrodo
C	Concentración
dE	Amplitud del pulso
D	Coeficiente de difusión
t	Tiempo de retraso de medición de corriente
ms	Milisegundos
PA	Amplitud de impulso
Pb	Plomo
In	Indio
Cd	Cadmio
Co	Cobalto

As	Arsénico
Ni	Níquel
Tl	Talio
Pt	Platino
Au	Oro
Ag	Plata
Hg	Mercurio
N ₂	Gas Nitrógeno
KCl	Cloruro de potasio
HCl	Ácido clorhídrico
AgCl	Cloruro de plata

ANEXO 2: LISTA PUBLICACIONES RELACIONADAS CON LA TESIS

2015

1. R. Zlatev, M. Stoytcheva, S. Romero, B. Valdez, **P. A. Romero**, M. Argüelles

On-line Zn²⁺ traces voltammetric quantification in 10⁵ excess of Ni²⁺

ISE Regional Symposium on Electrochemistry, South-East Europe, Pravets, Bulgaria, June 7-11, 2015 ISBN 978-954-92483-4-0, p.154

2016

2. **P. A. Romero**, R. Zlatev, M. Stoytcheva, S. Romero, M. Arguelles, B. Valdez

Optimización de la voltametría diferencial de pulsos alternativos-stripping anódico para su aplicación en el monitoreo ambiental

Memorias del XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ, Puerto Vallarta, Jalisco, México, 3-6 de mayo, 2016. ISBN 978-607-95593-4-2, pp. ALI566-ALI572. ISBN 978-607-95593-4-2

3. **P. A. Romero Medina**, M. Mier Arguelles, R.K. Zlatev, M.S. Stoytchgeva, V.K. Gochev, S. Romero Hernandez, B. Valdez Salas

Cuantificación de metales pesados en agua mediante voltametría de stripping catódico con electrodos modificados por bacterias

Memorias del XIX Congreso Internacional en Ciencias Agrícolas, UABC, Mexicali, Baja California, Octubre 27-28, 2016, pp. 347-352

2018

4. **P. A. Romero**, R. Zlatev, M. Stoytcheva, V. Gotchev, B. Valdez, G. Montero

Traces of In^{3+} direct quantification by Anodic Stripping Differential Alternative Pulses Voltammetry in excess of Cd^{2+} and Pb^{2+}

Int. J. Electrochem. Sci., 13 (2018) xx – yy

ANEXO 3, 2015, PONENCIA EN CONGRESO



5th Regional Symposium on Electrochemistry South - East Europe
June 7-11, 2015, Pravets, Bulgaria

ISE sponsored Meeting

Sofia, Bulgaria, March 17, 2015

Margarita Stoytcheva
Universidad Autonoma de Baja California
Instituto de Ingenieria
Mexico

Dear Margarita Stoytcheva,

We would like to inform you that your contribution:

ON-LINE Zn²⁺ TRACES VOLTAMMETRIC QUANTIFICATION IN 10⁵ EXCESS OF Ni²⁺

has been reviewed and accepted for **Poster** presentation in the 5th Regional Symposium on Electrochemistry South - East Europe, June 7-11, 2015, Pravets, Bulgaria

Contribution code: **PEA-P-02**

We are therefore pleased to provide this Letter of Invitation as a part of necessary documents needed for your trip to Bulgaria.

All of contributions will be published as a supplement of RSE-SEES Book of Short Abstracts.

Detailed information regarding the Scientific Program, Registration, and Accommodation are available at the Symposium WEB site: www.rse-see.eu

The final Program will be presented on WEB site after May 15, 2010.

We look forward to seeing you in Bulgaria.

Sincerely yours,

Chairs of the RSE-SSE5 Scientific & Organizing Committee

Daria Vladikova

Zdravko Stoynov

Notices:

Oral presentation

Oral Presenters are required to use digital projection of a PowerPoint presentation. PowerPoint presentations should be prepared for use with PowerPoint 2007 in a PC compatible format. If you have developed your presentation with an earlier version of PowerPoint it SHOULD project properly, but we encourage you to preview it on a PC with PowerPoint 2007 BEFORE arriving at the meeting to ensure that it will project properly.

Poster Presentation

Poster Boards size: 95 cm wide and 200 cm high.

The poster should be readable from a distance of 1.5-2 meters. This means that all lettering should be at least 6 mm high, with a minimum font size of 18.

Only **Blu-Tack** (will be available in the poster area) may be used to affix posters. A printed Contribution code identifying each poster board will be provided.

On-line Zn²⁺ Traces Voltammetric Quantification in 10⁵ Excess of Ni²⁺

R. Zlatev*, M. Stoytcheva, S. Romero, B. Valdez, P. A. Romero, M. Argüelles
 Engineering Institute of UABC, Blvd. B. Juárez s/n, 21280 Mexicali, B.C. México
 *Corresponding author: roumen@uabc.edu.mx

The impurities control in Ni electrolysis baths is of great importance for the quality of the Ni electroplating protective and decorative coatings. Inclusions having more negative potential than Ni form anodic corrosion zones, or black spots corrupting the Ni layer protective and decorative properties. One of the most dangerous inclusions is Zn co-deposited together with Ni. Zn²⁺ contamination of the Ni²⁺ industrial electrolyte results from brass detail dissolution in the low pH Ni bath just before the deposition of the first Ni layer. The maintenance of the Zn²⁺ concentration in the Ni bath below 3 ppm can prevent Zn inclusions in the Ni coatings [1]. This requires reliable and simple analytical method for rapid on-line Zn²⁺ quantification. The spectral analytical techniques such as AAS and ICP require preliminary Zn²⁺ extraction to prevent Ni crystallization on the nebulizer, occurring due to the huge Ni²⁺ concentration (about 300 g/L). The very small difference of the E_{1/2} of Zn²⁺ and Ni²⁺ causing peak overlapping does not allow direct application of the voltammetric methods.

However, the facts that: Zn²⁺ forms soluble hydroxyl complex in excess of OH⁻, while Ni precipitates as Ni(OH)₂ having solubility product as low as 6.10⁻¹⁶, and Zn²⁺ participates in several equilibriums in the presence of OH⁻ [2]:



allow the application of KOH or NaOH as a supporting electrolyte causing Ni²⁺ precipitation and soluble Zn²⁺ hydroxyl complex formation. By this way, a well defined peak of Zn²⁺ could be registered free of any interference of Ni²⁺ because of its precipitation, as shown in Fig. 1.

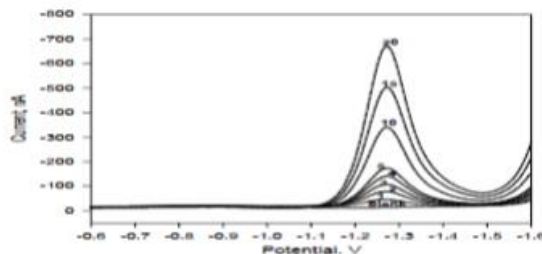


Fig. 1. DPV curves of Zn²⁺ in ppm range in 5 M KOH supporting electrolyte

A simple and rapid voltammetric method (DPV) for on-line Zn²⁺ quantification in Ni²⁺ plant electrolyte based on this suggestion was developed and analytically characterized. The influence of: hydroxide concentration, the Zn²⁺/Ni²⁺ concentration ratio and the Zn²⁺ adsorption by the precipitated Ni(OH)₂ on the analytical results are the subject of this study.

The limit of detection (LOD) of the proposed voltammetric method was found to be 170 ppb at 300 g/L excess of Ni²⁺ in 5M KOH with a relative error of 8.7% (series of 20). The error of the quantification decreases down to 4.1% for the top of the concentration range of interest of 20 ppm at same Ni²⁺ excess. The time from sampling to the result was less than 5 minutes.

References

- [1] G Di Bari, in ASM Handbook, Volume 5, 201 ASM International, NY, 1994, page 201
 [2] G. Charlot, Analytical chemistry, Volume 1, Editorial MIR, Moscow, 1969

ANEXO 4, 2016, ARTICULO EN EXTENSO

OPTIMIZACION DE LA VOLTAMETRIA DIFERENCIAL DE PULSOS ALTERNATIVOS – STRIPPING ANODICO PARA SU APLICACIÓN EN EL MONITOREO AMBIENTAL

P. A. Romero, R. Zlatev, M. Stoytcheva, S. Romero, M. Argüelles, B. Valdez

Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. B. Juárez s/n, Mexicali, Baja California, 21280, Mexico,

margarita.stoytcheva@uabc.edu.mx

Resumen

La técnica voltamétrica DAPV fue modificada para ser aplicada en modo stripping anódico, cambiando la cronograma de los pulsos con polaridad opuesta. Fue estudiada la influencia de parámetros como amplitud y anchura de los pulsos sobre la respuesta de la técnica DAPV – la altura del pico. Y los resultados se aplicaron para la optimización de las condiciones experimentales del análisis de muestras contenidas iones de metales pesados con potenciales de las semi-ondas muy cercanos.

Introducción

La voltametría es uno de los pocos métodos analíticos que proporciona una alta sensibilidad, con un límite de detección (LOD) muy pequeño y una alta resolución en la determinación simultánea de especies en matrices concentradas. Otras ventajas son los procedimientos simples de pre tratamiento de la muestra, así como un tiempo corto y bajo costo de las determinaciones. Sin embargo, la aplicación de la voltametría se ha restringido recientemente debido a la toxicidad del mercurio, el material más utilizado como electrodo de trabajo en el pasado. El electrodo de mercurio puede ser sustituido con éxito por materiales sólidos, como se ha demostrado por muchos autores [86 - 88].

En la aplicación de técnicas de voltametría como Voltametría Diferencial de Pulsos (DPP) o Voltametría de Onda Cuadrada (SWP) [1] ocurre un traslape picos de los iones con potenciales de los picos cercanos, por lo que la medición precisa de alturas de los picos es complicada y como consecuencia, las determinaciones de la concentración siguen siendo insatisfactorias.

La aplicación de algunos procedimientos de separación preliminar químicos o la aplicación de electrolitos soporte adecuados que contienen agentes específicos formando complejos permiten limitar o incluso superar el problema. Sin embargo la aplicación de estos métodos hace el análisis largo y en algunos casos menos preciso. La aplicación de algunos de los procedimientos matemáticos de procesamiento de datos, tales como APC [2] pueden ser útiles, pero desafortunadamente este método es también bastante complicado y puede resultar en una disminución de precisión.

Una forma más simple y eficiente proporcionando una mejor separación de los picos es la aplicación de algunas de las técnicas de segundo orden voltamétrica como Polarografía de Radio-Frecuencia (RFP) [3], Polarografía Diferencial de Rectificación Farádica (DFRP) [4] o Polarografía de Armónica AC de Segundo Orden (SHACP) [5]. Un tal método es DAPV [6, 7] la forma del voltograma del cual corresponde a la derivada de primer orden del pico: un pico catódico seguido inmediatamente por un pico anódico. Esta forma de la curva permite que los picos queden situados ambos lados de la línea de cero, lo que será útil para la determinación de la concentración en caso de un empalme de picos.

Metodología

El método DAPV se aplicó con una cronograma de los pulsos modificada con respecto de la cronograma regular de dicho método – el periodo de tiempo entre los pulsos con polaridad opuesta fue cero para prevenir la difusión de los iones y disminución de su concentración. Variando parámetros tales como amplitud y anchura de los pulsos sobre la respuesta de la técnica DAPV – la altura del pico fueron optimizados las condiciones experimentales del análisis de muestras acuosas contenidas iones de metales pesados con potenciales de las semi-ondas muy cercanos.

Resultados

Dos tipos de experimentos fueron realizados:

- el registro de las voltamperogramas de los iones con potenciales de picos muy cercanos como In^{3+} y Cd^{2+} aplicando pulsos con duración desde 34 ms hasta 134 ms (ver la Figura 1 izquierda).
- el registro de las voltamperogramas de los dichos iones aplicando pulsos con amplitudes desde 10 hasta 50 mV.

Los resultados mostraron el valor óptimo de la anchura de pulso 70 ms para obtener máxima respuesta de la técnica DAPV (ver la Figura 1 derecha)

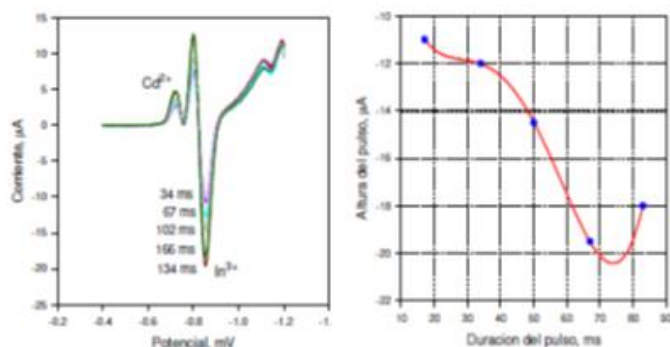


Figura 1. La influencia de la anchura de los pulsos aplicados en la técnica DAPV sobre la respuesta – la altura del pico

La respuesta de la técnica DAPV es máxima cuando se aplica una amplitud del pulso de 50 mV pero también aumenta la anchura del pico registrado desde 30.3 mV hasta 52 mV para el ion de In^{3+} en rango de las amplitudes de los pulsos desde 10 hasta 50 mV que resulta en disminución de la resolución porque los picos anchos se traslapan fácilmente cuando sus potenciales son muy cercanos.

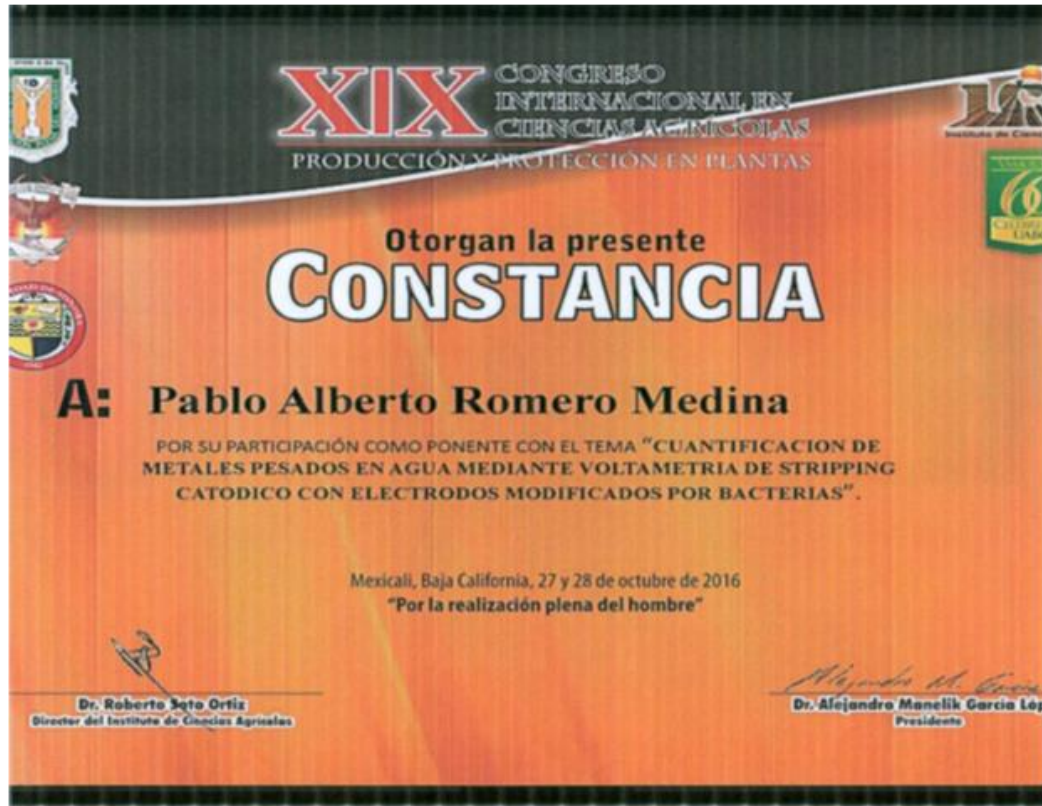
Conclusiones

Se modificó la técnica voltamétrica DAPV para ser aplicada en modo stripping anódico, cambiando la cronograma de los pulsos con polaridad opuesta. Fue estudiada la influencia de parámetros como amplitud y anchura de los pulsos sobre la respuesta de la técnica DAPV – la altura del pico. Se encontró que el valor óptimo de la anchura de pulso es de 70 ms para obtener máxima respuesta de la técnica voltamétrica DAPV y que la anchura del pico aumenta desde 30.3 mV hasta 52 mV para el ion de In^{3+} en rango de las amplitudes de los pulsos desde 10 hasta 50 mV que disminuye la resolución.

Referencias

1. Osteryoung J. (1983) *J. Chem. Education* 60: 296-299
2. O'Halloran R, Smith D. (1978) *Anal. Chem.* 50: 1391-1394
3. Barker G. (1958) *Anal. Chim. Acta* 18: 118-131
4. Saur D. (1979) *Frezenius Z. Anal. Chem.* 298: 128-130
5. Wolff G., Nurnberg W. (1967) *Frezenius Z. Anal. Chem.* 224 332-339
6. Zlatev R, Stoytcheva M, Valdez B. (2006) *Electrochemistry Communications* 8: 1699 –1706
7. Zlatev R, Stoytcheva M, Valdez B (2010) *Electroanalysis* 22, No. 15: 1671 –1674

ANEXO 5, 2016 CONGRESO INTERNACIONAL EN CIENCIAS AGRICOLAS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
INSTITUTO DE CIENCIAS AGRÍCOLAS



XIX CONGRESO INTERNACIONAL EN CIENCIAS AGRÍCOLAS

MEMORIA

MEXICALI BAJA CALIFORNIA MÉXICO

27 Y 28 DE OCTUBRE DE 2016

i

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

INSTITUTO DE CIENCIAS AGRÍCOLAS

COMITÉ ORGANIZADOR
XIX CONGRESO INTERNACIONAL EN CIENCIAS AGRÍCOLAS

DR. ALEJANDRO MANELIK GARCIA LOPEZ
PRESIDENTE

ING. LUIS ANTONIO GONZALEZ ANGUIANO
SECRETARIO

DR. CARLOS ENRIQUE AIL CATZIM
TESORERO

ING. LUIS ANTONIO GONZALEZ ANGUIANO
ING. RUBEN ENCINAS FREGOSO
COMUNIDAD ADMINISTRATIVA Y ESTUDIANTIL
APOYO LOGÍSTICO

ING. LUIS ANTONIO GONZALEZ ANGUIANO
JUAN PEDRO PEREZ PEREZ
DISEÑO

Aclaración: El contenido de los documentos incluidos en estas memorias es
responsabilidad exclusiva de sus autores.

CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS EN AGUA MEDIANTE VOLTAMETRIA DE STRIPPING CATÓDICO CON ELECTRODOS MODIFICADOS POR BACTERIAS

Romero Medina Pablo Alberto¹, Argüelles Mier Mafalda¹, Zlatev Koytchev Roumen¹,
Stoytcheva Stilianova Margarita¹, Gochev Kostadinov Velizar², Romero Hernández
Socorro¹, Valdez Salas Benjamin¹

¹ Universidad Autónoma de Baja California, Instituto de Ingeniería, Blvd. Benito Juárez s/n, 21280
Mexicali B. C. México, romero.alberto@live.com

² Universidad de Plovdiv, Bulgaria, Departamento de Microbiología

Resumen

La biomasa de la cepa bacteriana *Streptomyces Fradiae* - desecho de la producción de antibióticos fue aplicada como modificador del electrodo de grafito aplicado en la cuantificación simultánea de los metales pesados Cd^{2+} y Pb^{2+} contaminantes tóxicos del agua aplicando el método electroquímico Voltametría Diferencial de Pulsos y Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos en modo stripping catódico. La modificación del electrodo indicador causó un aumento de la señal analítica (sensibilidad de la cuantificación) con 72 y 103% para el Cd^{2+} y el Pb^{2+} respectivamente debido a la formación de película bacteriana sobre el electrodo indicador capaz a adsorber los iones de analitos.

Palabras claves: Voltametría stripping catódico, cuantificación de metales pesados, *Streptomyces Fradiae*

Abstract

The biomass of the bacterial strain *Streptomyces fradiae* - waste from the production of antibiotics was applied as modifier of the graphite electrode applied in the simultaneous quantification of toxic heavy metals y water pollutants Cd^{2+} and Pb^{2+} , using the electrochemical method Differential Pulse Voltammetry and Differential Alternative Pulses Voltammetry in cathodic stripping mode. The modification of the indicator electrode caused an increase of the analytical signal (sensitivity of quantification) with 72 and 103% for Cd^{2+} and Pb^{2+} respectively due to the formation of bacterial film on the indicator electrode capable to adsorb the ions of the quantified analytes.

Introducción

Las técnicas voltamétricas tales como SPW, DPV, DFRV, RFV etc. proporcionan alta sensibilidad y alta resolución combinadas con sencillez y bajo costo del análisis [1, 2]. Su aplicación en modo stripping adicionalmente aumenta la sensibilidad de las cuantificaciones debido del aumento local de la concentración del analito sobre la superficie del electrodo [3]. En el modo stripping anódico se aplica electrolisis en un potencial negativo constante en condiciones de agitación para la deposición preliminar del analito sobre la superficie del electrodo indicador seguido por disolución anódica aplicando la voltametría. En el modo stripping catódico a la muestra se agrega un compuesto químico específico capaz de formar complejo con la especie a cuantificar y también compatible con el electrolito soporte. El complejo que se forma sin aplicación de potencial tiene que tener la propiedad de adsorberse fuertemente sobre la superficie del electrodo indicador, aumentando de esta manera la concentración local del analito. Como resultado la señal analítica aumenta durante la cuantificación aplicando la técnica voltamétrica.

Sin embargo para la cuantificación simultánea de varios analitos aplicando alguna de las técnicas voltamétricas en modo stripping catódico se requiere la agregación de varios compuestos químicos complejantes - cada uno específico para alguna de las especies a cuantificar. En el caso general la agregación de diferentes agentes complejantes en misma solución acuosa va a provocar problemas causados por la incompatibilidad de sus propiedades químicas específicas y formas estables con respecto de pH y la composición del electrolito soporte.

Así, cuantificar de manera simultánea varios analitos aplicando técnicas voltamétricas en modo stripping catódico es posible únicamente aplicando un agente capaz de adsorberse sobre la superficie del electrodo indicador y también adsorber todos los analitos junto para concentrarlos sobre la superficie del dicho electrodo. Es un hecho ya establecido y comprobado que la biomasa bacteriana viva o muerta es un sorbente de los iones de los metales en el agua debido de la superficie enorme de la biomasa y también debido de los grupos funcionales localizados sobre la superficie de las células bacterianas que sirven como centros activos de la adsorción [4]. Muchos autores reportan resultados de desarrollo y aplicación de filtros cargados con biomas de diferentes cepas bacterianas para la purificación de aguas cargadas con metales pesados como uranio, cadmio, plomo etc. [5, 6]. La ventaja de la absorción de metales pesados por bacterias es que es aplicable en concentraciones muy bajas (< 1 ppm) de los metales

pesados que plantea la hipótesis que la biomasa se puede aplicar como adsorbente común de diferentes especies metálicas para su cuantificación simultánea por voltametría en modo stripping catódico.

El objetivo del trabajo es el estudio sobre la posibilidad de aplicar la cepa bacteriana *Streptomyces Fradiae* como un modificador (adsorbente no específico) del electrodo indicador usado en la Voltametría Diferencial de Pulsos (DPV) y Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos (DAPV) en modo stripping catódico. La segunda técnica voltamétrica [7] proporciona resolución la más elevada comparando con todas las otras técnicas voltamétricas y se aplica exitosamente en cuantificación directa simultánea de metales pesados en aguas [7, 8].

Materiales y Métodos

La biomasa de la cepa bacteriana *Streptomyces Fradiae* fue obtenida como desecho de la producción de antibióticos y después del lavado fue dispersada en agua obteniendo una suspensión usada en los experimentos. La concentración de la proteína en la suspensión fue determinada aplicando el método de Lawry modificado [9] y posteriormente después de diluciones consecutivas de dicha suspensión fue construida la curva de calibración en coordenadas: concentración de proteína - absorción de la luz a 550 nm, aplicando el método espectrofotometría visible.

Las soluciones contenidas Pb^{2+} y Cd^{2+} utilizados como soluciones patrones para la construcción de curvas de calibración de método voltamétrico fueron preparados diluyendo soluciones estándares comerciales contenidos 1 g/L (Merck, Alemania).

Como electrodo indicador fue utilizado una barra de grafito aislado con resina epoxica con diámetro de 3 mm (pureza espectral) conectado con un tubo de latón en su parte superior que sirve como contacto eléctrico.

Durante la etapa de deposición de la película bacteriana por y del analito adsorción, el electrodo indicador (electrodo de trabajo) fue desconectado del potencióstato y este proceso ocurría sin aplicación de potencial. La duración de la etapa de deposición del analito fue desde 30 hasta 300 segundos.

El volumen de la celda electroquímica equipada con electrodo de referencia de $Ag/AgCl/KCl$, electrodo auxiliar de Pt fue de 10 mL y agitador magnético con una velocidad de rotación fija de 300 rpm.

Como método de cuantificación fue aplicado el método Voltametría Diferencial de Pulsos y Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos en modo stripping catódico utilizando un potencióstato modelo POL 150 (Hach, USA) controlado por el software TMS/V.7. Una

modificación del hardware del potenciostato permitió la aplicación de la técnica voltamétrica Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos.

Todos los experimentos fueron realizados en temperatura ambiente de 25 °C utilizando 0.5 M tampón de acetato con pH = 4.5.

Resultados y Discusión

Adsorción bacteriana sobre la superficie del electrodo indicador. La formación de biopelículas bacterianas sobre superficies sólidas que ocupa un tiempo bastante largo es un hecho bien conocido. El inicio de la formación de las biopelículas es el proceso de adsorción inicial rápida de las bacterias sobre las superficies sólidas.

Primero fue estudiado experimentalmente el proceso de absorción de la cepa bacteriana *Streptomyces Fradiae* sobre la superficie de grafito, el material utilizado como electrodo indicador en las mediciones voltamétricas utilizando la espectrofotometría visible a 550 nm. Fue registrada en tiempo real la absorción de la luz por la fase acuosa contenida bacterias en condiciones de agitación en ausencia y presencia del grafito y utilizando la curva de calibración en coordenadas: Adsorción de la luz - Concentración de proteína fue calculada la cantidad de las bacterias adsorbida por cm² sobre la superficie del grafito. Con propósito a disminuir el error de la medición aumentando la relación señal/ruido fue utilizada una cubeta fotométrica delgada contenida 0.5 mL de suspensión bacteriana y una placa de grafito con superficie total de 4 cm². La disminución máxima de la absorción de la luz a través de la fase acuosa contenida las bacteria provocada por la inmersión de la placa de grafito y la absorción de las células bacterianas sobre la superficie fue 7.8%. La cantidad de las bacterias adsorbidas sobre la superficie del grafito no crece linealmente con el aumento de la concentración de las bacterias y la curva en coordenadas: cantidad de bacterias adsorbida - concentración de proteína se satura con el aumento de la concentración de las bacterias entrando en un plato debido de la ocupación completa de la superficie del grafito.

Los resultados de los experimentos espectrofotométricos permitieron determinar la concentración óptima de las bacterias a agregar a la muestra para obtener la absorción máxima sobre la superficie del electrodo.

Aplicando de stripping catódico con electrodo de grafito modificado con bacterias. La influencia de la modificación del electrodo indicador de grafito sobre la cuantificación de los iones de Cd²⁺ y Pb²⁺ dos metales pesados contaminantes peligrosos de aguas con una toxicidad elevada fue estudiada aplicando la voltametría DPV en modo stripping catódico (ver Figura 2). La altura de los picos de Pb²⁺ y Cd²⁺ registrados aplicando el método voltamétrico DPV en modo stripping

catódico con electrodo modificado con *Streptomyces Fradiae* supera los picos correspondientes registrados con electrodo no modificado con 103 % y 72% respectivamente como mostrado en la Figura 1. La diferencia del aumento de los picos de los dos iones se debe a los grupos funcionales sobre la superficie de las células bacterianas que atraen de manera más fuerte los iones de Pb.

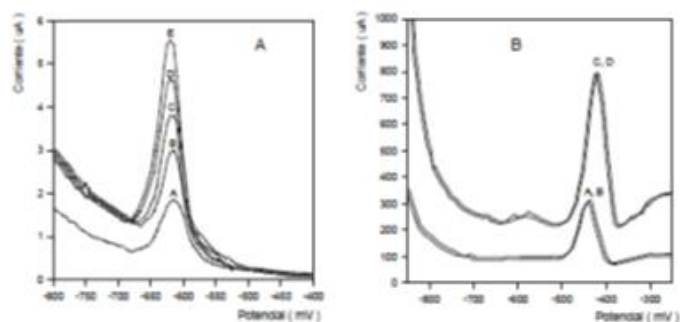


Figura 1. A: Voltamogramas DPV de 20, 30 40 y 50 ppb Cd²⁺ (curvas B, C, D, E); electrodo de grafito modificado con *Streptomyces Fradiae* y voltamogram de 20 ppb Cd²⁺ con electrodo no modificado (curva A); B: Voltamogramas de 50 ppb Pb²⁺ (curvas C y D) con electrodo modificado y de 50 ppb Pb²⁺ con electrodo no modificado (curvas A y B).

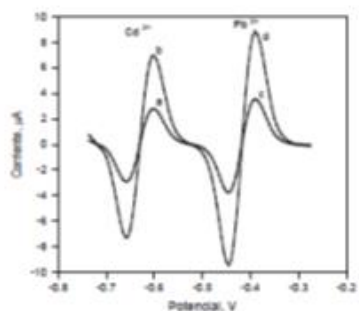


Figura 2. Voltamogramas de Cd²⁺ y Pb²⁺ en concentraciones 50 ppb registrados aplicando DAPV en modo stripping catódico con electrodo de grafito modificado con *Streptomyces Fradiae* (curva b-d) y con electrodo no modificado (curva a-c).

La técnica analítica Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos en modo stripping catódico fue aplicado para la cuantificación simultánea de los iones Cd^{2+} y Pb^{2+} en muestras acuosas industriales (ver Figura 2) Los resultados demostraron que el aumento de la señal analítica (alturas de los picos) causada por la modificación bacteriana de los electrodos es igual a los valores obtenidos aplicando la técnica Voltametría Diferencial de Pulsos en modo stripping catódico.

Conclusiones

La biomasa de la cepa bacteriana *Streptomyces Fradiae* fue aplicada como modificador del electrodo indicador de grafito y aplicado en la cuantificación simultánea de los metales pesados Cd^{2+} y Pb^{2+} - dos contaminantes extremadamente tóxicos del agua. La cuantificación se realizó utilizando las técnicas analíticas electroquímicas Voltametría Diferencial de Pulsos y Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos en modo stripping catódico. La modificación del electrodo indicador causó un aumento de la señal analítica (sensibilidad de la cuantificación) con 72 y 103% para el Cd^{2+} y el Pb^{2+} respectivamente debido del aumento local de sus concentraciones sobre la superficie del electrodo adsorbidos por la película bacteriana formada sobre el electrodo indicador capas a adsorber los iones de los analitos.

Literatura Citada

1. [G. Barker](#), [G.J. Jenkins](#), 1952. Square-wave polarography. *Analyst*, 77: 685-696. DOI: 10.1039/AN9527700685
2. [Barker G.](#), [A. Gardner](#), 1960. Pulse polarography. *Z. Anal. Chem.* 173(1): 79-83. doi:10.1007/BF00448718
3. [Wang J.](#) 2006. *Analytical Electrochemistry*, 3rd Edition. Ed. Josef Wang. Wiley VCH. New York. 4-272 pp. ISBN: 978-0-471-67879-3
4. [Daboor S.M.](#), [A. Haroon](#), [N. Esmail](#), [S. Hanona](#), 2014. Heavy metal adsorption of *Streptomyces chromofuscus*. *Journal of Coastal Life Medicine*; 2(6): 431-437. doi:10.12980/JCLM.2.2014JCLM-2014-0016
5. [Kirova G.](#), [Z. Velkova](#), [M. Stoytcheva](#), [Y. Hristova](#), [I. Iliev](#) and [V. Gochev](#), 2015. Biosorption of Pb (II) ions from aqueous solutions by waste biomass of *Streptomyces fradiae* pretreated with NaOH. *Biotechnology & Biotechnological Equipment* 29(4):1-7. DOI: 10.1080/13102818.2015.1036775
6. [Simeonova A.](#), [T. Godievarogova](#), [D. Ivanova](#), 2008. Biosorption of Heavy Metals by Dead *Streptomyces fradiae*. *Environmental Engineering Science* 25(5):627-634. DOI: 10.1089/ees.2006.0184
7. [Zlatev R.](#), [M. Stoytcheva](#), [B. Valdez](#), [J.-P. Magnin](#), [P. Ozil](#), 2006. *Electrochemistry Communications* 8: 1699-1706. doi:10.1016/j.elecom.2006.07.041
8. [Zlatev R.](#), [M. Stoytcheva](#), [B. Valdez](#), 2010. *Electroanalysis*, 22(15): 1671 - 1674. DOI: 10.1002/elan.201000090
9. [Peterson G.](#) 1977 A simplification of the protein assay method of Lowry et al. which is more generally applicable. *Analytical Biochemistry*, 83(2), 346-356. doi:10.1016/0003-2697(77)90043-4

ANEXO 6, 2018, ARTICULO EN REVISTA JCR CON FI = 1.469

Int. J. Electrochem. Sci., 13 (2018) xx – yy,

**International Journal of
ELECTROCHEMICAL
SCIENCE**

www.electrochemsci.org

Traces of In^{3+} direct quantification by Anodic Stripping Differential Alternative Pulses Voltammetry in excess of Cd^{2+} and Pb^{2+}

Pablo Alberto Romero¹, Roumen Zlatev^{1,*}, Margarita Stoytcheva¹, Velizar Gotchev²,
Benjamín Valdez¹, Gisela Montero²

¹ Universidad Autónoma de Baja California, Instituto de Ingeniería, Blvd. Benito Juárez s/n, 21280 Mexicali B.C., Mexico

² Plovdiv University “P. Hilendarski”, Faculty of Biology, Dep. Biochemistry and Microbiology, Plovdiv, Bulgaria

*E-mail: roumen@uabc.edu.mx

Received: 1 xxx 2018 / *Accepted:* 1 xxx 2018 / *Published:* 1 xxx 2018

The Differential Alternative Pulse Voltammetry (DAPV) was modified appropriately allowing its application in anodic stripping mode (ASDAPV). The modified technique parameters were optimized in terms of sensitivity and it was applied for direct species quantifications in industrial waste waters without sample pretreatment. Trace of In^{3+} was quantified *on-line* in presence of Cd^{2+} excess in industrial waste waters purified by *Streptomyces griseus* biomass loaded column. Reliable results for the In^{3+} concentration were obtained by the ASDAPV up to 11 fold excess of Cd^{2+} while peak overlapping occurs even at inferior Cd^{2+} concentration by the application in anodic stripping mode of the most commonly applied voltammetric technique, the DPV.

Keywords: Differential Alternative Pulse Voltammetry (DAPV), In^{3+} traces quantification, Stripping analysis

1. INTRODUCTION

The increased indium application in the semiconductor devices, touch screens, photovoltaics, etc. during the last few years caused corresponding augmentation of the industrial wastes containing this toxic heavy metal [1 - 3] and hence led to increased interest in its quantification. The most common laboratory analytical techniques as atomic adsorption spectrometry (AAS) and inductively coupled plasma (ICP) applied for indium quantification require sampling, samples conservation and transportation to equipped laboratories to be determined by trained personnel, making the analysis long and cost ineffective [4, 5]. In contrast, the voltammetric techniques and especially the second order ones [6- 9] are very suitable for direct applications *on-site* because of their high resolution not requiring laboratory sample pretreatment, as well as because of the portable, simple and low cost equipment needed [6 - 33].

In case of trace concentrations measurement, the voltammetric technique have to be applied in stripping mode to obtain precise and reliable analytical results. Unfortunately, the resolution power of the second order voltammetric techniques applied in stripping mode degrades to that of the first order ones. Voltammogram shape altering occurs (anodic to cathodic peak ratio degradation), which makes problematic the peaks resolving. This problem defined the need of improvement of the second order voltammetric techniques allowing their application in stripping mode.

The second order voltammetric techniques are based on the nonlinearity of the I - E characteristic of the electrochemical systems resulting in its "electrochemical derivation" when periodic bipolar deviations (with rectangular or sinusoidal form and small amplitudes) are superimposed on the scanning DC potential [6-9]. The voltammogram's shape as second derivative of voltammetric wave combined with the small half-widths of the registered anodic and cathodic peaks for any of the quantified species allow their distinction in case of overlapping even at very small $E_{1/2}$ difference. Any of the anodic and the cathodic peaks belonging to different species remained on the voltammogram after the

peaks overlapping can be employed for concentrations evaluation as showed the authors earlier [9]. Unfortunately, because of the negligible current response caused by the cathodic pulse in anodic stripping mode and the anodic one in cathodic stripping mode respectively, the voltammogram shape degrades to that of the first order voltammetric techniques (peak) annulling this way the second order techniques advantage in terms of resolution.

The most common interfering ions in case of In^{3+} voltammetric quantification are Cd^{2+} , Pb^{2+} and Sn^{2+} because of their very close $E_{1/2}$ potentials in almost all the supporting electrolytes [1]. Unfortunately, the interfering species concentrations are usually higher than that of In^{3+} which makes its precise voltammetric quantification problematic because of the peaks overlapping. For example, by the application of the first order technique Differential Pulse Voltammetry (DPV) peak overlapping occurs even at Cd^{2+} concentration less than that of In^{3+} (see the text below). Instrumental, mathematical and chemical approaches have been developed till now to solve the interference problem. The instrumental approach was directed mainly to the scan rate and the mercury film thickness optimization [1, 20, 34]. The chemical approach includes species extraction, complexation or inhibition requiring complicated sample pretreatment performed by trained personnel degrading the results precision and cost efficiency [18, 22, 35]. The mathematical approach applying digital methods for curve treatment is easy, but peak heights altering occurs causing quantification precision degradation [19]. Unfortunately, none of the mentioned approaches resulted in complete solution of the problem to yield precise quantification of In^{3+} traces in presence of higher concentrations of interfering species.

The Differential Alternative Pulse Voltammetry (DAPV) [9, 36] is a voltammetric technique introduced recently combining the simplicity and the high sensitivity of the Differential Pulse Voltammetry with the high resolution of the second order voltammetric techniques. Similar to the other second order techniques, the DAPV performance in stripping mode is inferior to its direct mode in terms of resolution. The bipolar pulses application resulting in sharp anodic and cathodic peaks is the base of the DAPV high resolution, but on the other hand exactly the bipolar pulses application is the root of its resolution degradation in stripping mode. This led to the conclusion that to keep the DAPV high resolution when applied in stripping mode, same polarity pulses have to be applied combined

with an appropriate signal processing yielding the specific DAPV voltammogram shape.

The objectives of this paper are: a) DAPV potential-time waveform and the signal processing modification allowing its application in anodic stripping mode (ASDAPV); b) ASDAPV parameters optimization for maximal resolution and sensitivity achievement; c) ASDAPV In^{3+} *on-line* monitoring in industrial waste waters containing excess of Cd^{2+} and Pb^{2+} purified by *Streptomyces griseus* [37] bacterial biomass loaded column.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Instrumentation

EG&G PARC model 303A electrode stand in its original configuration was employed. Only in the real samples experiments its original glass cell was replaced by an acrylic homemade 5 mL flow type one. A small stream was diverted from the column flow controlled by a punch valve to fill acrylic cell and returned back to the column after the quantifications. Mercury was chosen as working electrode material because of its wide potential window allowing electrode potentials higher than -1V application in the deposition step of the ASDAPV. Mercury film electrodes were not preferred because of the HMDE easier surface renovation. The used mercury drops in the real samples experiments were separated by the gravity and collected in a flask before the sample returning to the column.

The reference electrode was Ag/AgCl/ KCl and a Pt wire served as auxiliary electrode, both part of the EG&G PAR 303A electrode stand. The samples were purged for 2 minutes with N_2 gas before the quantifications and 60 s deposition at -1.2 V was applied in all the experiments.

Model CompactStat.h 20250 potentiostat (Ivium Technologies, Netherlands) was used for the ASDAPV voltammograms registration by IviumPulse software application. The Hg drop change in HMDE mode, purging and stirring functions of the EG&G 303A electrode stand as well as the punch

valve opening and closing were controlled by this software as well driven through the DB37 potentiostat peripheral port using a special homemade interface.

2.2. Reagents and supporting electrolytes

HCl (0.1 mol L^{-1}) was used as supporting electrolyte in all the experiment. No additional reagents to serve as supporting electrolytes were added in real samples experiments because the analyzed samples were returned back to the sorption column. For the ASDAPV characterization model solution using standard metal ions solutions of $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ (ULTRAGrade™ Solution from ULTRA Scientific, USA) of analytical grade were used.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Potential-Time waveform and the signal processing modification

The DAPV potential-time waveform diagram was modified as presented in the first part of this work and according to the consideration mentioned above (see Figure 1). Unlike the original version of the DAPV potential-time diagram where one anodic and one cathodic pulse with a delay time between them were applied in the repetitive cycle [9] here the two pulses have the same polarity (anodic) and the delay time between them is zero. In case of cathodic stripping mode both pulses have to have cathodic polarity respectively.

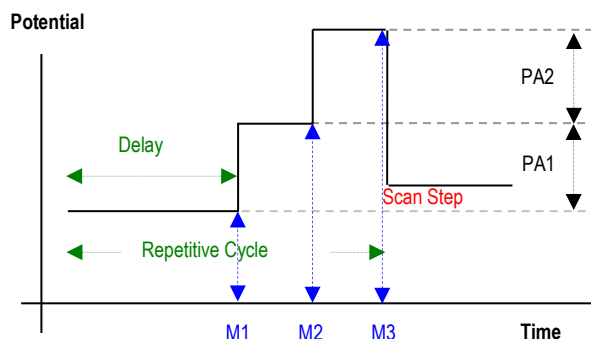


Figure 1. Potential-Time waveform of ASDAPV/CSDAPV: PA1 and PA2 are the pulse amplitudes and M1, M2, M3 are the measured currents responses.

The signal processing was modified as follows: the first pulse faradic current response M2 serves as a base value in the ASDAPV current response ΔI evaluation. In respect to this base value the first pulse can be considered cathodic, while the second one, anodic (see Figure 1):

$$\Delta I_p = M1 + M3 - 2M2 \quad (1)$$

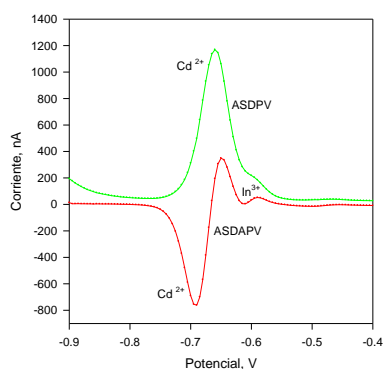


Figure 2. ASDAPV and ASDPV curves of 20 ppb In^{3+} and 160 ppb Cd^{2+} in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ registered at the same conditions. Deposition time = 60 s, $\text{PA1} = \text{PA2} = 25 \text{ mV}$.

The timing was synchronized with the power line frequency of 60 (50) Hz as well as signal integration was performed for a full power line cycle period to reduce the electrical noise at the current measurement. The optimal values determined experimentally and employed in all the ASDAPV experiments (see the text bellow) were as follows: the pulse widths were 33.3 ms (2 power line cycles) with integration time at the current measurement of 16.6 ms (1 power line cycle) at the ends of each pulse; a delay time of 200 ms (12 power line cycles) was applied between the scan step of 5 mV and the first pulse rising edge. The pulse amplitudes PA1 and PA2 were of +25 mV each.

A typical ASDAPV curve registered by the application of the modified potential – time waveform diagram, the modified signal processing and the mentioned optimal parameters values is presented in Figure 2 in comparison with the corresponding ASDPV curve registered at the same conditions. Separate and free of overlapping In^{3+} anodic peak and a Cd^{2+} cathodic peak appear on the

ASDPV curve while the In^{3+} peak is completely overlapped by that of Cd^{2+} on the ASDPV curve not allowing precise quantifications.

3.2. In^{3+} and interfering species $E_{1/2}$ determination

The $E_{1/2}$ of Cd^{2+} and Pb^{2+} are close to that of In^{3+} in all the supporting electrolytes applied for In^{3+} quantification: NaCl, HCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, HNO_3 , oxalic, citric, tartaric acids, KOH, LiOH, NH_4F , and HBr making the peaks resolving complicated [1].

According to the already published data [25] the $E_{1/2}$ difference between In^{3+} and Cd^{2+} is smaller than that with Pb^{2+} which turns the Cd^{2+} the most important interfering specie in case of In^{3+} quantification. The In^{3+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} peak potentials were determined experimentally registering DPV curves in anodic stripping mode (ASDPV) of any of them separately at same conditions in supporting electrolyte of 0.1 mol L^{-1} HCl (see Figure 3).

$E_{\text{peak Cd}} = -0.675 \text{ V}$, $E_{\text{peak In}} = -0.630 \text{ V}$ and $E_{\text{peak Pb}} = -0.475 \text{ V}$ were determined from the voltammograms. Similar value for In^{3+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} $E_{1/2}$ were also determined in KCl, NaCl and almost all the mentioned above supporting electrolytes applying the same procedure. Peaks overlapping occur on the ASDPV voltammograms at this small $E_{1/2}$ difference of 45 mV even at Cd^{2+} concentrations inferior to that of In^{3+} , as seen from Figure 3 right.

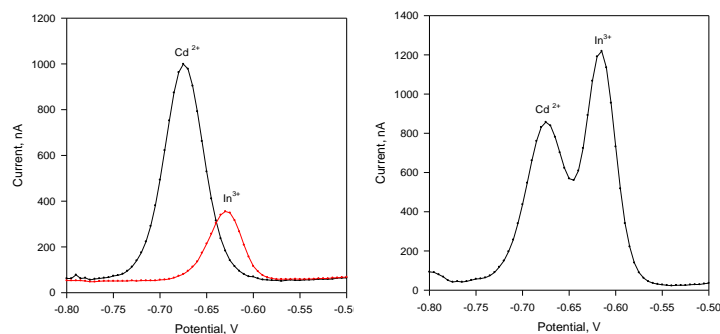


Figure 3. ASDPV curves registered on HMDE in 0.1 mol L^{-1} HCl at pulse height of 25 mV, pulse width of 33.3 ms and deposition time of 60 s. Left: 35 ppb

In^{3+} and 90 ppb Cd^{2+} . Right: 100 ppb of In^{3+} and 80 ppb of Cd^{2+} . The Pb^{2+} peak is not shown because of its much more positive $E_{1/2}$.

3.3. Pulse amplitudes ratio optimizing to obtain maximal ASDAPV resolution

The pulse amplitudes ratio variation alters the ASDAPV voltammogram shape changing the anodic to cathodic peak heights ratio affecting the ASDAPV resolution power as illustrated in Figure 4. Best Cd^{2+} and In^{3+} peaks resolving in case of superior Cd^{2+} concentration was achieved at $\text{PA}_2 = \text{PA}_1$ (see curve **b**).

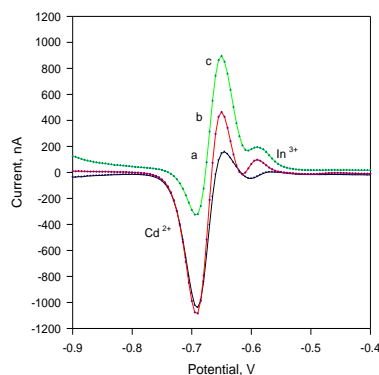


Figure 4. ASDAPV curves of 35 ppb Cd^{2+} and 220 ppb In^{3+} in 1 mol L⁻¹ HCl, deposition time 60 s at -1.2 V. Pulse amplitudes for curve a: $\text{PA}_1 = 15$, $\text{PA}_2 = 25$ mV; for curve b: $\text{PA}_1 = \text{PA}_2 = 25$ mV; for curve c: $\text{PA}_1 = 25$, $\text{PA}_2 = 15$ mV

3.4. Pulses widths optimizing to obtain maximal ASDAPV sensitivity

The decay rate of the pulse faradaic current component determines the pulse width influence on the ASDAPV sensitivity as discussed in the first part of this work. ASDAPV curves of 60 ppb In^{3+} and 60 ppb Cd^{2+} in 0.1 mol L⁻¹ HCl are shown in Figure 4 (left) registered with pulse widths of 2, 3, 4 and 5 power line periods of 16.66 ms. each.

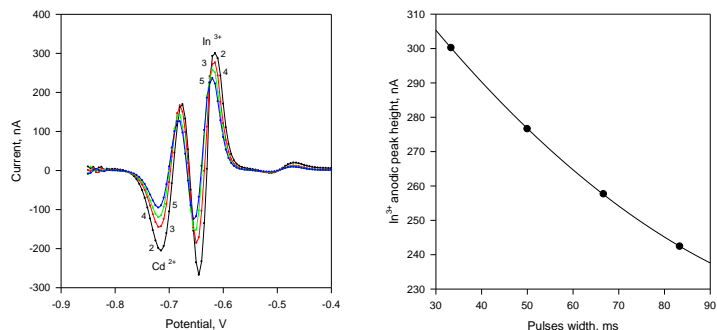


Figure 5. Left: ASDAPV curves of 60 ppb In^{3+} and 60 ppb Cd^{2+} in 0.1 mol L^{-1} HCl. Pulse width (2 to 5 power line cycles of 60 Hz = 33.33 to 83.33 ms). Deposition time = 60 s at -1.2 V. Right: In^{3+} peak heights as a function of the pulse width.

As seen in Fig. 5 maximal peak height (sensitivity) can be obtained at pulse width equal to 33.3 ms or two power line cycles of 60 Hz.

3.5. Maximal Cd^{2+} to In^{3+} concentration ratio determination

Separate and overlapping free cathodic Cd^{2+} and anodic In^{3+} peaks appear on the ASDAPV voltammograms as presented in Figure 6. The right chart corresponds to In^{3+} concentration inferior than the Cd^{2+} , while the left chart illustrates the opposite case plus 1.6 times higher Cd^{2+} concentration.

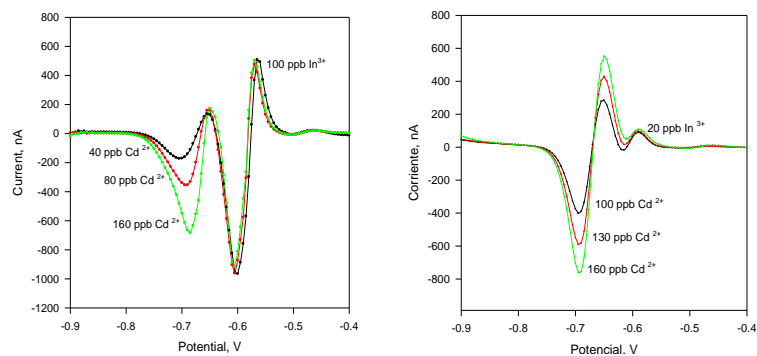


Figure 6. ASDAPV voltammograms at different concentration ratios of Cd^{2+} and In^{3+} in 0.1 mol L^{-1} HCl. Pulse amplitudes: $\text{PA1} = \text{PA2} = 25 \text{ mV}$. Deposition time = 60 s at -1,2 V.

In case of Cd^{2+} concentration superior to the one of In^{3+} the anodic Cd^{2+} peak base broadening with its concentration increase not affects at all the In^{3+} anodic peak up to Cd^{2+} to In^{3+} concentration ratio of 6 (see Figure 6 right). The further increase of this ratio up to 8 slightly alters the anodic In^{3+} peak and separate peaks are still registered up to ratio of 11 but affected by progressive overlapping. For comparison the Cd^{2+} and In^{3+} peaks are overlapped on the ASDPV curve even at ratio less than 1, as illustrated in Figure 3 right.

The shape, polarity and height of the resulting peak in the central part of the charts (see Figures 6 and 7) depend on the species concentrations ratio. In general this peak is not utilizable for analytical purpose.

3.6. Peaks half-width determination

The half-width of the peaks is the most important parameter determining the resolution power of any analytical technique. Smaller peak half-width allows avoiding peaks overlapping at simultaneous quantification of species having small $E_{1/2}$ difference or at their high concentration ratio. It is known that the voltammetric peak half-width depends on the pulse amplitude, lower the amplitude, smaller the peak half-width and hence higher the resolution. However, low pulse amplitude leads to sensitivity decrease, so 25 mV was chosen as a balanced value for optimal sensitivity and resolution.

The Cd^{2+} and In^{3+} ASDAPV peak half-width values determined at $\text{PA1} = \text{PA2} = 25$ mV are presented in Table 1 in comparison with those obtained by ASDPV at the same conditions, determined from the curves presented in Figures 2 and 3. The data shown in the table fits well with those presented by the authors earlier related to the DAPV non-modified original version [9].

Table 1. ASDAPV and ASDPV Cd^{2+} and In^{3+} peaks half-widths

Voltammetric technique	In^{3+} peak half-width, mV	Cd^{3+} peak half-width, mV
ASDPV	38.8	48.4
ASDAPV	27.0	38.0
-----	ASDAPV/ASDPV width ratio = 0.69	half- ASDAPV/ASDPV ratio = 0.78

3.7. ASDAPV characterization in terms of precision

The In^{3+} quantification precision in excess of Cd^{2+} was evaluated in the concentration ratio (Cd^{2+} to In^{3+}) from 0.4 up to 11 using the data derived from the voltammograms presented in Figure 6. Up to ratio of 6 the presence of Cd^{2+} practically does not affect the In^{3+} quantification and its precision equals to that of In^{3+} only quantification. Up to ratio of 11 the precision degrades progressively because of the peaks overlapping.

Table 2. Relative errors for In^{3+} quantification in presence of Cd^{2+}

Concentration ratio	6 or less	8	11
Relative error, % (5 assays)	+/- 1.72	-3.62	-5.23

3.8. ASDAPV application to real samples and results validation

Finally, the optimized ASDAPV pulse amplitudes and pulse widths values were applied for simultaneous In^{3+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} real time monitoring in a *Streptomyces griseus* dead bacterial biomass loaded column used for metal uptake from industrial waste waters. HCl was preliminary added to the waste water for pH adjustment required by the sorption process and served as 0.1 mol L^{-1} supporting electrolyte as well. All the quantifications were performed directly without any sample pretreatment. The ASDAPV curves registered at the beginning and at the end of purification process is presented in Figure 8. The initial about 8-fold excess of Cd^{2+} (decreasing along the time) does not affect at all the In^{3+} quantification by ASDAPV allowing the precise simultaneous quantification of all the species.

The In^{3+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} concentrations measured at the beginning of the purification process: 2.1 ppm, 15.9 ppm and 7.6 ppm respectively (see Figure 7 left) and their direct monitoring along the time by ASDAPV allow real time process control and purification column efficiency evaluation.

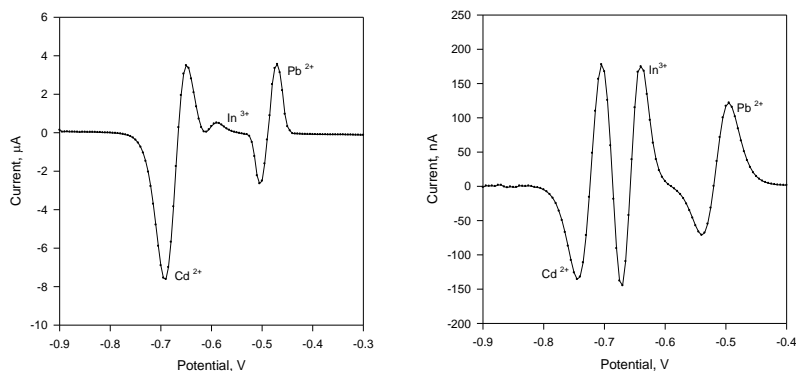


Figure 7. ASDAPV curve registered in industrial waste water at the beginning of the purification process (left) and at its end (right). PA1= PA2 = 25 mV, pulse width = 33.3 ms, deposition time = 60 s at -1.2 V, HMDE.

The In^{3+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} trace concentrations obtained at the end of the purification process evaluated by ASDAPV application were validated by ICP in independent laboratory and the results are presented in Table 3. Preliminary build calibration curves in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ was employed for the concentrations evaluation by ASDAPV.

Table 3. In^{3+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} concentrations at the end of the purification process comparison evaluated by ASDAPV and ICP

Analytical method	In^{3+} , ppb	Cd^{2+} , ppb	Pb^{2+} , ppb
ASDAPV	36.2	28.4	25.5
ICP	36.9	27.8	26.1
Rel. Error %	-1.89	2.15	-2.29

The results obtained for In^{3+} quantification in presence of excess of Cd^{2+} by ASDAPV were compared with data obtained by other methods reported in the literature. Geca et al [38] proposed a stripping procedure for In^{3+} determination by anodic stripping voltammetry using double deposition step on GC electrode and Bi film deposited on GC electrode in 0.1 mol L^{-1} acetate buffer (pH 4.5) and 0.1 mol L^{-1} KBr applied as supporting electrolytes. The $E_{1/2}$ difference of the two species is about 110 mV at these conditions, allowing the In^{3+} and Cd^{2+} peak resolving. The main drawback of this analytic procedure however is the very complicated manner of the electrode surface preparation making it hard to be

applied in the analytical practice leading also to quantification precision degradation (RSD = 5.3 %).

Charalambous et al [24] reported Bi film electrode (BiFE) application for In^{3+} and Cd^{2+} simultaneous quantification in supporting electrolytes with different composition employing DPV. Complete overlapping of the In^{3+} and Cd^{2+} peaks occurs in acetate buffer improved by the addition of KCl, KSCN and KBr. The main drawback of this method is the In^{3+} peak height dependence on the Bi^{3+} concentration added to the sample to form the BiFE, which strongly affects the quantification precision. The maximal In^{3+} to Cd^{2+} concentration ratio reported was 1 to 8 – 12. The ASDAPV results presented here showed that ASDAPV allows the achievement of same In^{3+} to Cd^{2+} concentration ratio applying much simpler and rapid procedure allowing its application in *on-line* analysis.

4. CONCLUSION

The potential-time waveform and signal processing of the second order voltammetric technique DAPV were modified which allowed its application in stripping mode. Parameters as pulses width and pulse amplitudes ratio were optimized to achieve maximal resolution and sensitivity. Precise In^{3+} quantification were obtained at Cd^{2+} to In^{3+} concentration ratio as high as 11:1 at 45 mV $E_{1/2}$ difference, while peaks overlapping occurs even at ratios less than 1:1 at the same conditions by the application of the commonly used voltammetric technique ASDPV. Finally, the improved voltammetric technique was applied for precise simultaneous *on-line* ASDAPV trace of In^{3+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} quantification in industrial waste waters purified by *Streptomyces griseus* dead biomass loaded columns without any sample pretreatment.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was financially supported by PRODEP, SEP, Mexico.

References

1. K. Honeychurch, *World Journal of Analytical Chemistry*, 1 (2013) 8.
2. Y. Nozaki, D. Lerche, D. S. Alibo, M. Tsutsumi, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64 (2000) 3975
3. P. Hoet, E. De Graef, B. Swennen, T. Seminc, Y. Yakoub, G. Deumer, V. Haufroid, D. Lison, *Toxicol. Lett.* 213 (2012) 122

4. S. White, H. Hemond, *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, 42 (2012) 155.
5. J. Wang, in: *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation, and Application*, VCH Publishers, Inc., Deerfield Beach, FL, USA, 1985.
6. G. Barker, *Analytica Chimica Acta*, 18 (1958) 118.
7. D. Saur, *Frezenius Z. Anal. Chem.*, 298 (1979) 128.
8. P. Delahay, M. Senda, C. H. Weis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1960) 312.
9. R. Zlatev, M. Stoytcheva, B. Valdez, J-P. Magnin, P. Ozil, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 1699.
10. J. Aguilar, E. Rodriguez de San Miguel, J. Gyves, *Rev. Soc. Quím. Méx.*, 45 (2001) 17.
11. P. Farias, C. Martin, A. Ohara, J. Gold, *Anal. Chim. Acta*, 293 (1994) 29.
12. A. Benvidi, M. Ardakani, *Anal. Letters*, 42 (2009) 2430.
13. T. Florence, G. Batley, Y. Farrar, *Electroanal. Chem.*, 56 (1974) 301.
14. A. Ciszewski, Z. Lukaszewski, *Anal. Chim. Acta*, 146 (1983) 51.
15. I. Paolicchi, O. Dominguez Renedo, M. Asunción Alonso Lomillo, M. Arcos Martínez, *Anal. Chim. Acta*, 511 (2004) 223.
16. L. Medvecký, J. Briančin, *Chem. Pap.*, 58 (2004) 93.
17. K. Pratt, W. Koch, *Anal. Chim. Acta*, 215 (1988) 21.
18. T. Liu, D. Lai, J. Osterloh, *Anal. Chem.*, 69 (1997) 3539.
19. K. Wikiel, Z. Kublik, *J. Electroanal. Chem.*, 165 (1984) 71.
20. A. Nosal-Wiercinska, G. Dalmata, *Monatsh Chem.*, 140 (2009) 1421.
21. J. Labuda, M. Vanickova, *Anal. Chim. Acta*, 208 (1988) 219.
22. G. Batley, T. Florence, *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 55 (1974) 23.
23. M Ali Taher, *Talanta*, 52 (2000) 301.
24. A. Charalambous, A. Economou, *Anal. Chim. Acta*, 547 (2005) 53.
25. A. Bobrowski, M. Putek, J. Zarebski, *Electroanalysis*, 24 (2012) 1071.
26. J. L. Zhang, Y. J. Shan, J. Ma, L. Xie, X. Y. Du, *Sensor Lett.*, 7 (2009) 605.
27. L. Sopher-Baldrianova, E. Tesarova, S. Hocevar, L. Svancara, B. Ogorevc, K. Vytras, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 7929.
28. C. Xiang, Y. Zou, J. Xie, X. Fei, J. Li, *Anal. Letters*, 38 (2005) 2045.
29. I. Gecaz M. Korolczuk, *J. Electrochem. Soc.*, 164 (2017) 183.
30. R. Ouyang, L. Xu, H. Wen, P. Cao, P. Jia, T. Lei, X. Zhou, M. Tie, X. Fu, Y. Zhao, H. Chang, Y. Miao, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 (2018) 1423, doi: 10.20964/2018.02.02
31. A. M. Ashrafi, K. Vytřas, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 2095
32. E. Nagles, V. Arancibia, R. Ríos, C. Rojas, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 5521
33. O. A. Farghaly, R. S. Abdel Hameed, A-A. H. Abu-Nawwas, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 3287
34. H. N. Hassan, M. E. M. Hassouna, *Talanta* 46 (1998) 1195.
35. J. Opydo, *Anal. Chim. Acta*, 298 (1994) 99.

36. R. Zlatev, M. Stoytcheva, B. Valdez, *Electroanalysis*, 22 (2010), 1671.
37. S. Antony-Babu, M. Goodfellow, *Antonie van Leeuwenhoek*, 94 (2008) 581
38. I. Geca, M. Korolczuk, *Journal of The Electrochemical Society*, **164** (4) 2017 H183

© 2018 The Authors. Published by ESG (www.electrochemsci.org). This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

ANEXO 7: ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Clasificación de las técnicas electroquímicas.....	35
Figura 2. Diagrama y patrones de respuesta típica obtenida de las perturbaciones.	36
Figura 3. Celda electrolítica (izquierda) y celda galvánica (derecha).....	37
Figura 4. Diagrama de un sistema básico de monitoreo electroquímico.	40
Figura 5. Mecanismos de transporte de masa al electrodo.	41
Figura 6. Esquema de potenciostato de tres electrodos con sistemas de control.	49
Figura 7. Representación típica de la señal de excitación para la VC de onda triangular.	58
Figura 8. Diagrama: potencial-tiempo y la Señal de excitación en voltametría de pulso diferencial.	62
Figura 9. Diagrama potencial tiempo y la respuesta de corriente no-lineal dI de un sistema electroquímico provocada por desviaciones simétricas del potencial E con amplitud dE (el caso de DAPV).	70
Figura 10. Respuesta de la corriente provocada por pulsos anódicos y catódicos (curvas 1 y 2) y su suma, la curva DAPV (curva 3). B: DAPV curva en función de la amplitud de los pulsos.	73
Figura 11. 3D Curva DAPV teórica. B: Altura del pico como función de la amplitud de los pulsos.....	74
Figura 12. Curvas DAPV reales.	74
Figura 13. Comparación de la resolución de DPP y DAPV con una muestra real.	75
Figura 14. Foto del equipo aplicado en todos los experimentos: potenciostato energizado por el puerto USB; electrodo de tipo HMDE y computadora.	80
Figura 15. Comparación entre Modo Directo (curva azul) y Modo Striping anódico (curva roja) de la DPV: 120 ppb de Pb^{2+} y 150 ppb de Cd^{2+} , mismas condiciones.....	82
Figura 16. Curvas de Cd^{2+} y In^{3+} en 2M HCl electrolito soporte registradas por DPV. A: Relación de las concentraciones 1:1; B: Relación de las concentraciones 20:1.....	83
Figura 17. Curvas de Cd^{2+} e In^{3+} registradas por DAPV en relación de las concentraciones 20:1. Mismas condiciones como en la Figura 16.....	84
Figura 18. Curvas de Pb^{2+} y Tl^{+} en 2M HCl registradas por DPV (izquierda) y DAPV (derecha) en relaciones de las concentraciones $Pb^{2+}/Tl^{+} = 0.2:1$ y $0.1:1$	85
Figura 19. El cronograma básico de la técnica DAPV.....	86
Figura 20. El cronograma de la técnica ASDAPV, modificación #1.	87
Figura 21. Influencia de la anchura del pulso sobre la altura del pico de In^{3+} registrado por el método DAPV en modo stripping anódico.....	88
Figura 22. A: curvas de calibración de In^{3+} registradas aplicando el método DAPV en modo stripping anódico (#1) construidas aplicando pulsos catódicos con duración desde 17 hasta 83 ms. B: Altura de los picos en mismas condiciones.	89

Figura 23. Curvas en coordenadas: altura de los picos vs. amplitud de los pulsos para Cd^{2+} (por su pico anódico) e In^{3+} (por su pico catódico).	90
Figura 24. Influencia de la amplitud de pulsos aplicados en la técnica DAPV sobre la anchura de los picos – curvas ASDAPV (modificación #1).	91
Figura 25. Influencia de la amplitud de pulsos aplicados en la técnica DAPV sobre la anchura de los picos.	92
Figura 26. El Diagrama: Potencial – Tiempo de ASDAPV, modificación #2	94
Figura 27. Curvas típicas ASDAPV y ASDPV de 20 ppb In^{3+} y 160 ppb Cd^{2+} en 0.1 mol L ⁻¹ HCl registrado en las mismas condiciones. Tiempo de deposición = 60 s, PA1 = PA2 = 25 mV.	95
Figura 28. Curvas ASDPV registradas con electrodo HMDE en 0.1 m L ⁻¹ HCl aplicando amplitud de los pulsos de 25 mV, anchura de los pulsos de 33.3 ms y tiempo de deposición (acumulación) de 60 s. Izquierda: 35 ppb In^{3+} y 90 ppb Cd^{2+} . Derecha: 100 ppb de In^{3+} y 80 p.....	96
Figura 29. Curvas ASDAPV de 35 ppb Cd^{2+} y 220 ppb In^{3+} en 1 mol L ⁻¹ HCl, deposición 60 s a -1.2 V. Amplitudes de los pulsos para curva a: PA1 = 15, PA2 = 25 mV; para curva b: PA1 = PA2 = 25 mV y para curva c: PA1 = 25, PA2 = 15 mV.....	98
Figura 30. Izquierda: Curvas ASDAPV de 60 ppb In^{3+} y 60 ppb Cd^{2+} en 0.1 mol L ⁻¹ HCl. Anchura de los pulsos de 2 hasta 5 ciclos del voltaje AC de la línea eléctrica de 60 Hz = 33.33 a 83.33 ms. Tiempo de deposición = 60 s a -1.2 V. Derecha: La altura del pico de I	99
Figura 31. Presentación gráfica normalizada de la Ecuación de Cottrell	99
Figura 32. Voltamogramas ASDAPV registradas a diferentes relaciones de las concentraciones de Cd^{2+} y In^{3+} en 0.1 mol L ⁻¹ HCl. Amplitudes de los pulsos: PA1 = PA2 = 25mV. Tiempo de deposición = 60 s a -1,2 V.....	100
Figura 33. ASDAPV curve registered in industrial waste water at the beginning of the purification process (left) and at its end (right). PA1= PA2 = 25 mV, pulse width = 33.3 ms, deposition time = 60 s at -1.2 V.	104

ANEXO 8: ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de las técnicas analíticas.....	34
Tabla 2. Anchuras de los picos de Cd^{2+} y In^{3+} registrados por ASDAPV y ASDPV.....	102
Tabla 3. Error relativo de determinación de In^{3+} en presencia de Cd^{2+}	102
Tabla 4. Concentraciones de In^{3+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} a la salida de una columna de purificación de agua negra industrial. Comparación entre ASDAPV y ICP	104