

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**  
**INSTITUTO DE INGENIERÍA**

**Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería**



**“Desarrollo de Método Voltamétrico para Medición de As (III)  
en Aguas Naturales”**

**Tesis que para obtener el grado de:  
Maestro en Ingeniería**

**Presenta  
Mafalda Argüelles Mier**

**Director de tesis  
Dr. Roumen Koytchev Zlatev**

**Mexicali, Baja California**

**Junio 2011**

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi familia que siempre me ha apoyado en todos mi proyectos de vida, sin su valiosa ayuda no podría lograr de manera satisfactoria mis metas propuestas. Sobre todo a mi padre Victor Argüelles por aportar siempre su gran conocimiento en mis dudas.

A mi esposo por estar ahí en las buenas y en las malas y su disposición por ayudarme siempre.

## **RECONOCIMIENTO**

Al Dr. Roumen Zlatev por guiarme en este proyecto y por su gran ayuda y apoyo a lo largo de este periodo muchas gracias.

A mis maestros; Dra. Margarita Stoytcheva, Dr. Benjamín Valdez, Dra. Mónica Carrillo por su disposición para compartir sus conocimientos y ayuda.

A CONACYT por su apoyo durante este proceso.

## CONTENIDO

<b>Resumen</b>	7
<b>Capítulo 1 Introducción</b>	
1.1 Antecedentes	9
1.2 Planteamiento del problema	15
1.3 Objetivos	17
1.4 Justificación	18
<b>Capítulo 2 Marco Teórico</b>	
2.1 Arsénico y sus propiedades químicas	19
2.2 Diferentes especies de Arsénico	20
2.2.1 Especies de arsénico inorgánicas	21
2.2.2 Especies de arsénico orgánicas	24
2.2.3 Orden de la toxicidad de las especies de arsénico inorgánico y orgánico y norma (concentración máxima) del agua potable	25
2.3 Métodos espectroscópicos utilizados para la determinación de arsénico	26
2.4 Métodos electroquímicos utilizados para la determinación de arsénico	26
2.5 Método voltamétrico con alta resolución DAPV y sus características analíticas	29
2.5.1. Principios de método voltamétrico DAPV	31
2.5.2. Característica Corriente – Potencial del método DAPV	32
<b>Capítulo 3 Metodología</b>	38

<b>Capítulo 4 Resultados y Discusiones</b>	
4.1 Electrodo de BDD (Diamante Dopado con Boro) y sus modificaciones	39
4.1.1 Preparación del electrodo de BDD	39
4.1.2 Modificación del electrodo BDD con Au	40
4.1.3 Modificación del electrodo BDD con TiO <sub>2</sub>	40
4.2 Aplicación de los electrodos de BDD en la determinación de As(III)	41
4.3 Comparación con electrodos de BDD no modificados	44
4.4 Determinación de As (III) en presencia de Pb(II)	45
4.4.1 Determinación de los potenciales de picos de As(III) y Pb(II) aplicando la técnica DPP con soluciones modelo	46
4.4.2 Aplicación preliminar de la técnica DAPV con soluciones modelo	47
4.4.3 Determinación de las características analíticas del método	48
4.4.4 Determinación de As (III) en aguas naturales en presencia de concentración de Pb(II) menor	49
4.4.5 Determinación de As (III) en aguas naturales en la presencia de un exceso de Pb (II)	50
<b>Capítulo 5 Conclusiones</b>	52
<b>Bibliografía</b>	54
<b>Anexos</b>	62

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1</b> Límite de detección de métodos aplicados para la determinación de As	26
<b>Tabla 4.1</b> La altura del pico en función del porcentaje de cobertura con TiO <sub>2</sub>	44

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Arsénico	9
<b>Figura 1.2</b> Arsenopirita	9
<b>Figura 1.3</b> Enfermedades de la piel por ingesta de Arsénico	16
<b>Figura 2.1</b> Arsénico gris metálico puro	19
<b>Figura 2.2</b> Estructura de las especies de arsénico	20
<b>Figura 2.3</b> Equilibrio de los compuestos de As (V) en formación de pH	21
<b>Figura 2.4</b> Equilibrio de los compuestos de As (III) en formación de pH	22
<b>Figura 2.5</b> Equilibrio de los compuestos de As (III) en formación de pH y potencial redox del sistema Fh	23
<b>Figura 2.6</b> Forma de pulsos utilizados en la técnica voltamétrica DAPV	33
<b>Figura 2.7 A:</b> Respuesta de la corriente provocada por pulsos anódicos y catódicos (curvas 1 y 2) y su suma – la curva DAPV (curva 3); <b>B:</b> DAPV curva en función de la amplitud de los pulsos	35
<b>Figura 2.8 A:</b> 3D Curva DAPV teorica, <b>B:</b> Altura del pico como función de la amplitud de los pulsos	36
<b>Figura 2.9</b> Curvas DAPV reales	36
<b>Figura 2.10</b> Comparación de la resolución de DPV y DAPV con una muestra real	37
<b>Figura 4.1</b> Foto SEM de la superficie de BDD. Área Visible: 4 x 3 μm	40
<b>Figure 4.2</b> Familia de curvas SWASV para As(III) con concentraciones de 0 hasta 50 ppb en buffer PBS con pH = 5 sobre electrodo de BDD modificado con Au/TiO <sub>2</sub>	43

- Figura 4.3** Curvas de calibración de 0 to 500 ppb As(III) en PBS, pH = 5. A: electrodo de BDD modificado con Au; Curva B: electrodo de BDD modificado con Au y TiO<sub>2</sub> 44
- Figura 4.4** DPP curvas registradas en 1M HCl contenida: 5 mM As(III) y 1 mM Pb(II). Amplitud del pulso = -50mV; velocidad del barrido de potencial = -10 mV s<sup>-1</sup>; tiempo de purga = 4 minutos 46
- Figura 4.5** curvas DAPV de: 1 mg L<sup>-1</sup> de Pb (II) sólo; 5 mg L<sup>-1</sup> de As(III) sólo; mixto de 1 mg L<sup>-1</sup> de Pb(II) y 5 mg L<sup>-1</sup> de As (III) 47
- Figura 4.6** curvas DAPV de 1 mg L<sup>-1</sup> de Pb (II) en HCl 1M y concentraciones de As (III) de: a = 1 mg L<sup>-1</sup>, b = 2 mg L<sup>-1</sup>, c = 3 mg L<sup>-1</sup>, d = 4 g L<sup>-1</sup>, e = 5 mg L<sup>-1</sup>, f = 10 mg L<sup>-1</sup>. Condiciones: amplitudes de pulsos = + / -10 mV; velocidad del barrido de potencial = -10 mV s<sup>-1</sup>; tiempo de purga = 4 minutos 49
- Figura 4.7** Zoom del pico de 1 mM de As (III) en presencia de Pb (II) con concentraciones: 1 M/L de la curva a, 2 M/L de la curva m, 4 M/L de la curva n 50

## RESUMEN

La importancia de la medición de As (III) en aguas naturales proviene de la gran contaminación de las aguas naturales en Estados centrales de México con este componente tóxico y cancerígeno. Actualmente para la determinación de concentración de As (III) se aplican métodos instrumentales de laboratorio como: Espectrometría de Absorción Atómica (AAS), Plasma Acoplada Inductivamente (ICP) y Cromatografía que necesitan equipos complicados y costosos.

El As (III) tiene afinidad grande al oxígeno y la presencia de éste lo convierte fácilmente en As (V) que es mucho menos tóxico que el As(III). La oxidación de As(III) durante el tiempo de transporte de las muestras de aguas naturales al laboratorio afecta bastante y contribuye a la obtención de resultados falsos para la concentración real de la forma tóxica del arsénico: As(III). Este problema se puede resolver desarrollando un método simple y aplicable *“in-situ”* que permita medir las muestras inmediatamente. La cuantificación de especies de arsénico *“in situ”* es de una gran importancia para obtener resultados correctos, porque las Normas requieren conservación de las muestras con la adición HNO<sub>3</sub> o EDTA [1] que cambia el equilibrio entre As (III) y As (V)

Para resolver el problema se propone un nuevo método para la detección y la cuantificación del As (III), basado en:

- La técnica voltamétrica con alta resolución y sensibilidad: Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos (DAPV) [2].
- Electrodo de BDD con superficie modificada con nano-partículas de Au y TiO<sub>2</sub> que proporcionara alta sensibilidad debido de la afinidad del Au al As(III) y propiedades de adsorción de TiO<sub>2</sub>

La modificación de la técnica voltamétrica DAPV permite su aplicación en modos de: “stripping” catódico y anódico con la aplicación de electrodos sólidos modificados y de mediciones directas, sin extracción de As (III) en laboratorio aplicando métodos químicos.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1 ANTECEDENTES

La contaminación de aguas naturales con Arsénico es un problema grave para los Estados centrales de México como Durango, Coahuila y Jalisco. Esta contaminación proviene de varios procesos naturales y artificiales: degradación de desechos industriales, lixiviación de pesticidas, procesos de erosión de rocas y minerales con la contribución de las lluvias ácidas, procesos magmáticos, procesos industriales como: minería, fundición de metales, plantas carbó-eléctricas etc.



**Figura 1.1** Arsénico



**Figura 1.2** Arsenopirita

Más de dos millones de mexicanos podrían sufrir alteraciones en el sistema nervioso, digestivo y respiratorio debido al consumo de agua contaminada con arsénico. El arsénico tiene dos efectos sobre la salud humana: su toxicidad y sus propiedades cancerígenas. El efecto tóxico del arsénico actúa sobre todos los órganos del cuerpo humano y los niños son más sensibles a intoxicaciones con arsénico que los adultos.

Los métodos industriales de rutina utilizados para el tratamiento de agua potable no pueden eliminar este contaminante. En algunos Estados de México las concentraciones de arsénico son más altas que lo permitido por las Normas Oficiales Mexicanas (0.05 mg/l). El límite máximo permisible de la Organización Mundial de la salud sobre la concentración de arsénico en agua potable es 0.01 mg/l. [3]

La única manera prevenir la intoxicación con arsénico es la purificación local (en casa) con la aplicación de cartuchos de intercambio iónico combinado con medición de concentraciones. El desarrollo de un método simple y confiable es el objetivo de este proyecto.

Existen dos estados de oxidación de arsénico: As (III) y As (IV) La forma trivalente As (III) es 10 veces más tóxica, la dosis letal para adultos es 1-4 mg/kg de peso de cuerpo humano. Para otros compuestos de arsénico la dosis letal están entre 1.5 mg/kg y 500 mg/kg [4]. La toxicidad de compuestos de arsénico depende del grado de oxidación, la estructura química y solubilidad en medios biológicos y disminuye en el siguiente orden: arsina >  $As^{+3}$  inorgánico >  $As^{+3}$  organico >  $As^{+5}$  inorganico >  $As^{+5}$  organico > arsenico elemental [5].

La toxicidad del As (III) está basada sobre la inhibición de varias enzimas celulares contenidas en grupos sulfhidrilo bloqueando el consumo celular de glucosa, la oxidación de ácidos grasos y la producción de glutación.

La toxicidad del arsénico pentavalente ocurre como resultado de la reducción a arsénico trivalente y se parece a fosfatos inorgánicos y sustitutos de fosfatos en la respiración celular. El cuerpo humano se protege particularmente con la metilación del arsénico, produciendo metabolitos menos tóxicos y más extraíbles [6]

Los métodos utilizados para controlar la calidad de agua incluyen la medición de concentraciones de arsénico. La alta toxicidad de arsénico (III) determina la necesidad de medición de concentraciones muy bajas en el rango de ppb y distinguirlo del As(V) (la forma de arsénico menos tóxica). Los métodos de Cromatografía Iónica (IC) acoplada con ICP-MS, Espectrometría de Absorción Atómica por Generación de Hidruros (HGAAS) y la Espectrometría Atómica Fluorescente (AFS) pueden proveer información de las especies de arsénico en formas inorgánica y orgánica. Desafortunadamente estos métodos son muy complicados y requieren de equipo sofisticado y costoso. [7-12]

Los métodos electroquímicos proveen mediciones precisas de concentraciones bajas en el rango de ppb de As (III) con la aplicación de equipo simple y barato. Están publicadas muchas aplicaciones de la voltametría desarrolladas para la medición de concentraciones de arsénico como aplicaciones de los métodos:

- Voltametría de Disolución Anódica (ASV)
- Voltametría de Disolución Catódica (CSV)
- Voltametría Diferencial de Pulsos de Disolución Anódica (DPASV)
- Voltametría Diferencial de Pulsos de Disolución Catódica (DPCSV)

Para la determinación de arsénico con varios tipos de materiales utilizados como electrodos con superficies puras y modificadas como: Hg, Pt, Au, carbono etc. [13-25]

- Simm et al [26] describe un método que involucra vibraciones metálicas con frecuencias de audio y electroanálisis para detección de arsénico con electrodo de oro.
- El método Anodic Stripping Voltammetry fue aplicado por Dai et al [27] con electrodo de carbono modificado con nanopartículas de oro. Donde un límite de detección (LOD) como 0.0096 ppb fue obtenido.
- Alternativamente se han utilizado ligandos tales como ditiocarbamato de pirrolidina para acomplejar arsenita, la cual es adsorbida sobre electrodo de gotas de mercurio HMDE [28]
- Fueron desarrollados también métodos para separación de las dos formas de arsénico utilizando resinas iónicas de intercambio que desafortunadamente no se puede aplicar “in-situ” [29, 30].

Existen métodos calorimétricos comerciales como “kit” para aplicación “in-situ”. Generalmente estos métodos proveen resultados para la concentración de arsénico total solamente. Por ejemplo, el más frecuentemente utilizado Merck Test Kit [31] obtiene resultados como: <10 o >100 mg/l y no puede diferenciar entre estos dos valores. Muchos métodos fueron desarrollados para ser aplicados “in-situ”: electroquímicos [18], colorimétricos [31, 33, 34] y fotométricos [35]. Únicamente los métodos electroquímicos son simples, sensibles, baratos, con capacidad para distinguir las especies de arsénico [35].

La medición de la concentración de As (III) aplicando la voltametría es enmascarada por la interferencia de otros metales como: Pb (II), Cu (II), Sb (III), Ag (I), Se (IV), Bi (III), Hg (II), Fe (II), Tl (I) cuyos picos de potencial son cercanos al potencial de pico de As (III). Entre ellos, el cobre (II) es el contaminante más común en todas las aguas en el mundo en concentraciones relativamente altas. Por esto el cobre (II) representa un problema potencial para la medición de As (III),

cuando se aplican métodos voltamétricos y especialmente en modo “stripping”. El cobre se co-deposita como compuesto intermetálico  $\text{Cu}_3\text{As}_2$  y como metal puro, cambiando el potencial de pico de arsénico en fase de disolución o formando un segundo pico empalmado el pico de As (III).

Para evitar este problema, Lown et al [36] desarrolló un método para la detección de arsénico basado en la oxidación de As(III) hasta As(V) utilizando un electrodo de Pt en celda de flujo de tipo “flow-through”. Williams et al [37] desarrolló un método voltamétrico de impulsos con la aplicación de electrodo rotatorio de Pt. El problema de estos métodos es la baja sensibilidad de mediciones.

Hasta el momento existen muchos tipos de electrodos sólidos aplicados en la detección de As (III): Cui et al [38] describe un electrodo de carbono modificado con nanopartículas de platino. Electrodos con superficies de capa delgada de óxido de iridio (ITO) modificados fueron aplicados con oro [40-42] o con aplicación de polímeros [42-44]. Desafortunadamente la aplicación de todos los tipos de electrodos sólidos es limitada por el “efecto de la memoria”. El electrodo HMDE con superficie de mercurio renovada tiene una aplicación limitada debida a la toxicidad del mercurio. [45-50].

La problemática durante la medición “in-situ” de la concentración de As (III) en niveles ppb sin interferencias de otros metales (particularmente el cobre) contenidos en el agua es probable. Las técnicas analíticas espectrométricas son técnicas costosas, sofisticadas y solo pueden ser aplicadas en laboratorio. Las técnicas analíticas voltamétricas como DDP, DPASV, DPCSV son técnicas simples y baratas pero no tienen suficiente resolución y son desarrolladas hasta el momento en electrodos sin efecto de memoria o no tóxico para aplicación “in-situ”.

La aplicación de la técnica voltamétrica con alta resolución y sensibilidad DAPV desarrollado por Zlatev [1] muestra una modificación para ser aplicada en modo

“stripping” catódico y anódico combinado con electrodos con superficie modificada, cambiables de uso único puede resolver este problema.

## 1.2 Planteamiento del Problema

El Arsénico es un metaloide de alta toxicidad que en la actualidad se encuentra presente en sus diferentes estados de oxidación en aguas naturales superficiales y subterráneas. Los ríos, lagos y lagunas donde se encuentra el metaloide son importantes fuentes abastecedoras de agua para consumo humano.

Por lo general, se puede encontrar el arsénico en su estado de oxidación  $\text{As}^{3+}$  (arsenito) en aguas subterráneas y  $\text{As}^{5+}$  (arseniato) en aguas superficiales, que es donde se tiene un mayor contenido de oxígeno [51].

En México se ha identificado este problema en diferentes regiones que incluyen a los estados de Baja California Sur, Chihuahua, Coahuila, Durango, Guanajuato, Hidalgo y Morelos [52-53], donde se rebasa el límite máximo permisible de Arsénico de  $10\mu\text{g/L}$  establecido en la Norma Oficial Mexicana NOM-127SSA-1-1994 para el año 2004, lo que representa problemas de moderados a graves para la salud pública [54].

La presencia del Arsénico en estas aguas se debe a distintas causas, entre algunas de ellas está la contaminación por pesticidas utilizados en el campo y agricultura, por contaminación industrial, de las plantas de procesamiento de minerales y por disolución en los lagos y ríos al pasar el agua por las rocas donde se puede encontrar incrustado el metaloide [55-58].

La ingesta del Arsénico es muy riesgosa para la salud debido a que el cuerpo humano no lo desecha, éste se acumula en el organismo y si su consumo es prolongado, pueden ocurrir distintas enfermedades crónicas, tales como cáncer de piel, arsenicosis, problemas con la presión arterial, entre otras [59] (ver Figura 1.3).



**Figura 1.3** Enfermedades de la piel por ingesta de Arsénico

El As (III) tiene una toxicidad aproximadamente 10 veces mayor a la del As (V), convirtiéndolo así en un contaminante ambiental de gran importancia [60]. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) ha establecido un límite máximo permisible de 10mg/L para el As (III) en agua potable y es por eso que la determinación de éste es de gran importancia para los conocimientos ecológicos.

Comúnmente, el Arsénico se encuentra en aguas contaminadas por otros componentes tóxicos y el Plomo en su estado de oxidación (II) es con frecuencia uno de ellos. El As (III) en bajas concentraciones se oxida a As (V) en presencia de Fe (II) ó Fe(III) debido al oxígeno disuelto durante el almacenamiento o el transporte de la muestra de agua, arrojando resultados no confiables para la concentración de ambas especies [61-65].

Existen algunos métodos usados para detectar la concentración de Arsénico, entre ellos se encuentran los métodos espectrales, como la espectrometría de absorción atómica acoplada inductivamente (ICP), espectrofotometría, así como la cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC), pero generalmente se aplican en muestras de laboratorio, dando así resultados poco confiables de concentración de As (III). Sólo la aplicación de un método de análisis *in-situ* puede resolver este problema.

### **1.3 Objetivos**

#### ***Objetivo general.***

El objetivo general de la tesis es: desarrollar un método voltamétrico a base de la técnica Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos para medir *in-situ* la concentración de Arsénico (III) en aguas naturales.

#### ***Objetivos específicos.***

1. Modificar la técnica DAPV [1] (Voltametría de Pulsos con Alta Resolución) y aplicarla para medir *in-situ* el arsénico (III) en aguas naturales.
2. Desarrollar la técnica con un electrodo desechable con superficie modificada para ser aplicable en mediciones de bajas concentraciones de arsénico (III) en presencia de metales pesados.

#### **1.4 Justificación**

La mayoría de métodos analíticos instrumentales enfocados en la medición de la concentración de arsénico sirven en general para medir la concentración total del arsénico sin distinguir su estado de oxidación. Como se ha comentado anteriormente, el As (III) es la especie más importante respecto a la toxicidad que éste representa para el ser humano. Por otro lado, el As (III) se oxida fácilmente hasta As (V), lo que provoca resultados falsos en la evaluación de la toxicidad del agua. Es por eso el desarrollo de un método confiable aplicable *in-situ* para medir solamente la concentración de As (III) en aguas naturales.

## CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Arsénico y sus propiedades químicas

El arsénico es un elemento químico que pertenece a la tabla periódica cuyo número atómico es el 33. El arsénico raramente se presenta en estado sólido, es más común encontrarlo en forma de sulfuros. Se considera a este elemento como un metaloide debido a que presenta propiedades entre los metales y los no metales.



**Figura 2.1** Arsénico gris metálico puro

Se le conoce la propiedad al arsénico de ser un compuesto extremadamente tóxico. Este metaloide es utilizado en la fabricación de semiconductores y algunos de compuestos de arsénico se usan como componentes de algunos medicamentos.

## 2.2. Diferentes especies del Arsénico

- Arseniato  $As(V)$
- Arsenito  $As(III)$
- Ácido dimetilarsínico  $DMA^V$
- Ácido dimetilarsenioso  $DMA^{III}$
- Óxido de trimetilarsina  $TMAO^V$
- Arsenobetaina  $AB$
- Cation tetrametilarsonio  $TMA^+$
- Arsenoazúcares
- Arsenolípidos

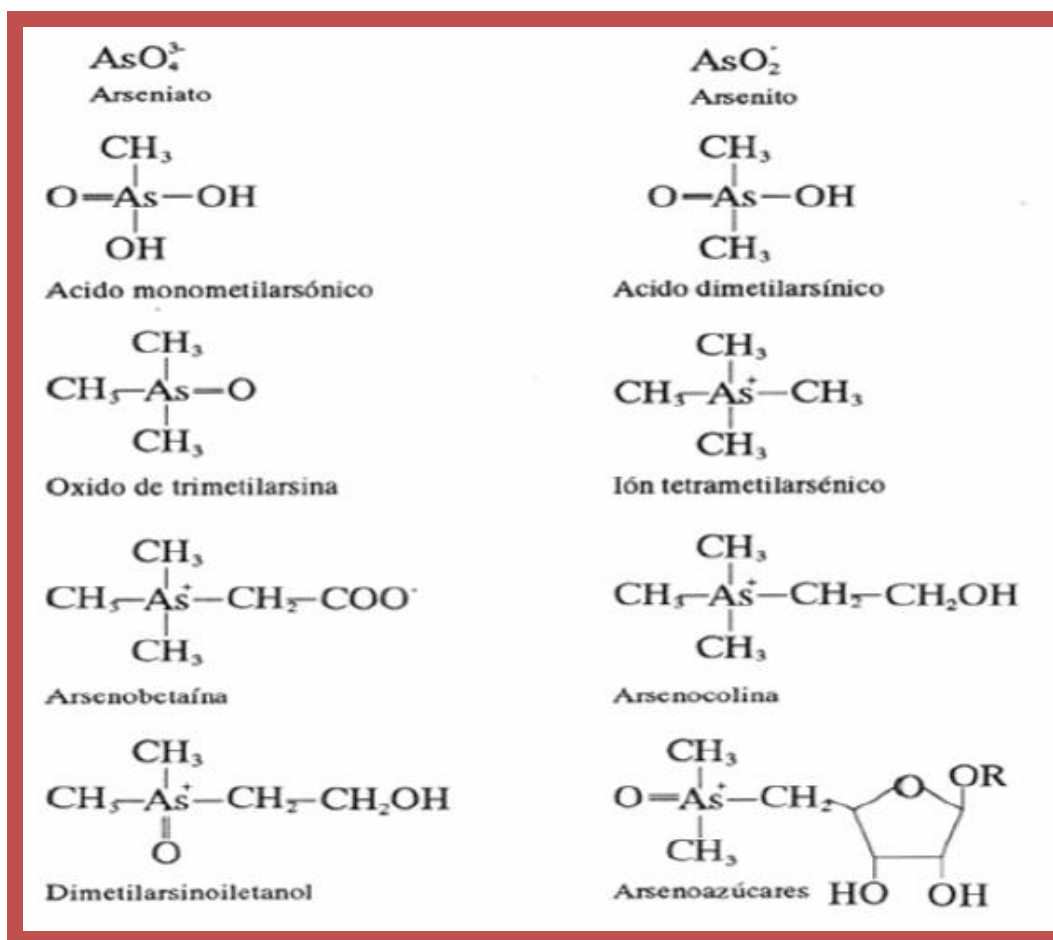
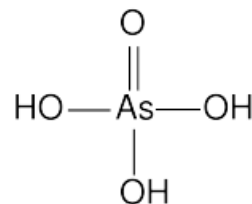


Figura 2.2 Estructura de las especies de arsénico

### 2.2.1. Especies de arsénico inorgánicas

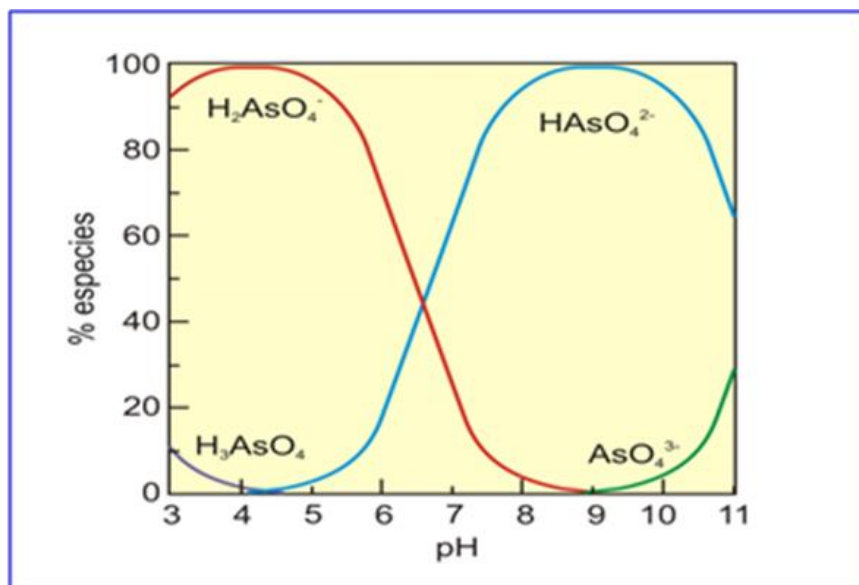
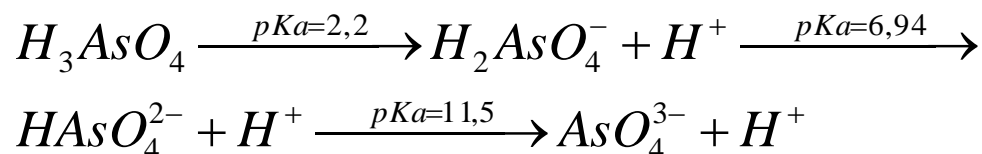
**Arseniato As (V):**  $H_3AsO_4$ ,  $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$  y  $AsO_4^{3-}$ .



Es la especie más difundida en el ambiente.

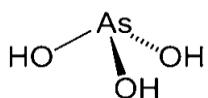
- Mayoritaria en agua y suelos.
- Presente en plantas, algas y animales acuáticos terrestres.
- Mayoritaria en agua potable con altos niveles de As.

Los arseniats tienen mayor capacidad de ionización debido a la presencia del doble enlace, la molécula que al perder el ion hidrógeno por la disociación, queda con carga negativa formando varios aniones según las ecuaciones:



**Figura 2.3** Equilibrio de los compuestos de As (V) en formación de pH

**Arsenito As(III):**  $H_3AsO_3$ ,  $H_2AsO_3^-$ ,  $HAsO_3^{2-}$ ,  $AsO_3^{3-}$  en pH entre 5 a 9.

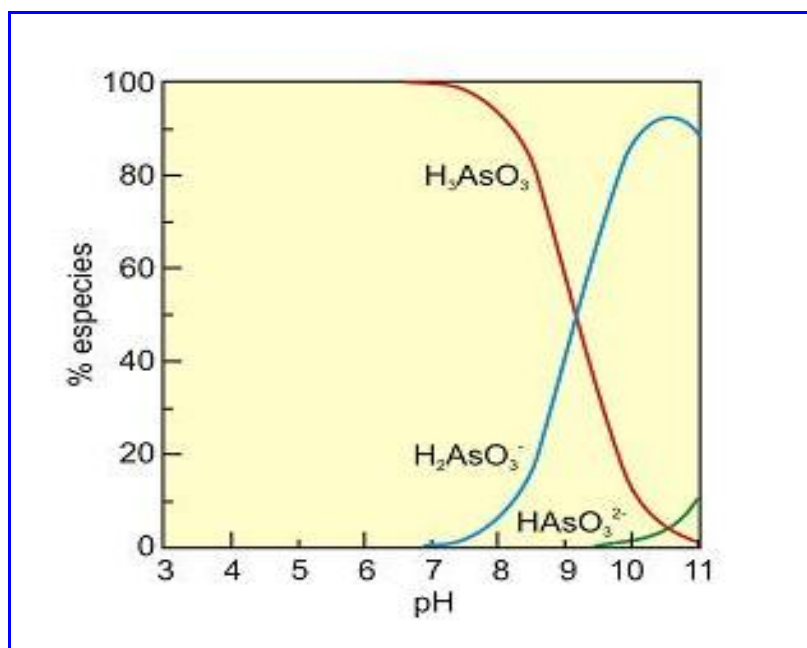
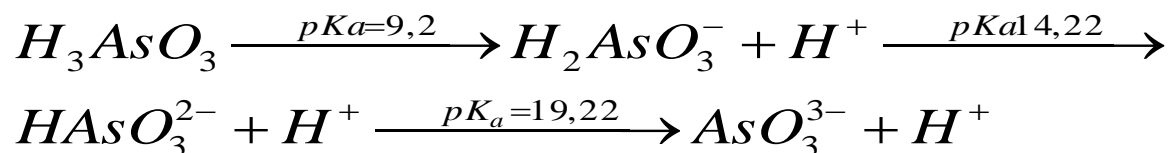


Ácido arsenioso

El arsenito:

- ❑ Presente en aguas, suelos y seres vivos de forma minoritaria.
- ❑ Considerada durante mucho tiempo la especie arsenical más tóxica.

Como resultado de la disociación del ácido arsenioso característico en aguas subterráneas con pH mayor de 7, se presentan las siguientes formas:



**Figura 2.4** Equilibrio de los compuestos de As (III) en formación de pH

✓ Diagrama potencial redox (Eh)-pH del sistema Arsénico – Oxígeno – Agua

El arsénico está entre los elementos químicos con estado de oxidación, el cual depende de condiciones como el potencial redox (Eh) y pH:

- Bajo condiciones oxidantes, predomina  $As(V)$  sobre  $As(III)$ , en la forma de  $H_2AsO_4^-$  (en  $pH < 6.9$ ) y en la forma de  $HAsO_4^{2-}$  (en  $pH$  mayor).
- En  $pH < 2$  (extrema acides) especie dominante es  $H_3AsO_4$ .
- En  $pH > 12$  (extrema basicidad): especie dominante es  $AsO_4^{3-}$ .
- En condiciones reductoras y  $pH < 9.2$ , predomina especie neutra  $H_3AsO_3$ .

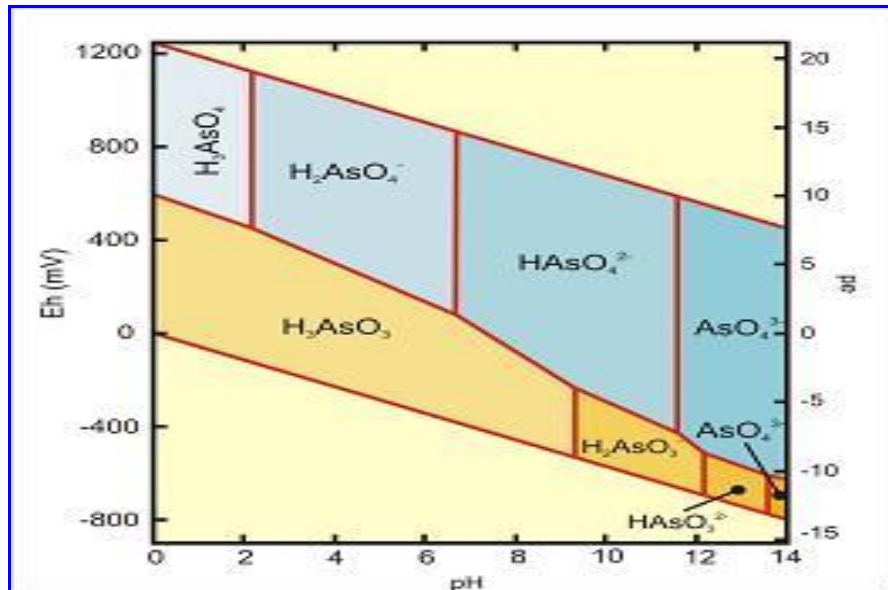


Figura 2.5 El equilibrio de los compuestos de As (III) en formación de pH y potencial redox del sistema Fh

En aguas superficiales, el As (V) predomina sobre el As (III) mientras que en las aguas subterráneas pueden estar presentes ambos.

### 2.2.2. Especies de arsénico orgánicas

Las especies de arsénico orgánicas son ampliamente distribuidas en la atmósfera, sistemas acuáticos, suelos, sedimentos y tejidos biológicos. El As (V) y el As (III) se unen al carbono de grupos funcionales orgánicos por enlaces covalentes formando especies como alquil y arilderivados. Participan en la metilación mediada biológicamente que ocurre en organismos terrestres y marinos y que convierte el arsénico inorgánico en compuestos metilados de toxicidad moderada o no tóxicos.

Referente al agua en forma particular tienen mayor importancia las especies siguientes:

Formas orgánicas del  $H_2AsO_3^-$  - arsenato,

- $HAsCH_3O^-$  - metilarsenato,
- $As(CH_3)_2O^-$  - dimetilarsenato,

Formas orgánicas del  $H_2AsO_5^-$  - arseniato,

- $HAsCH_3O_2^-$  - metilarseniato,
- $As(CH_3)_2O_2^-$  - dimetilarseniato

Las formas orgánicas de arsénico suelen aparecer en concentraciones menores que las especies inorgánicas, aunque pueden incrementar su proporción como resultado de reacciones de metilación catalizadas por actividad microbiana (bacterias, algas). Las formas orgánicas dominantes son: el ácido dimetilarsínico (DMAA,  $(CH_3)_2AsO(OH)$ ) y el ácido monometilarsónico (MMAA,  $CH_3AsO(OH)_2$ ), donde el arsénico está presente en ambos casos como As (V).

### 2.2.3. Orden de la toxicidad de las especies de arsénico inorgánico y orgánico y Norma de concentración máxima permitida en el agua potable.

La toxicidad de las especies de arsénico disminuye en el orden siguiente [66]:

$As^{III} > \text{óxido de monometilarsina (MMAsO}^{III}) > \text{dimetilarsónico (DMAsO}^V) > \text{monometilarseniato (MMAsO}^V) > As^V$

y estas especies pueden ser transformadas de una en otra debido a su actividad biológica, el potencial redox o el pH.

La forma trivalente As (III) es 10 veces más tóxica, la dosis letal para adultos es 1-4 mg/kg de peso de cuerpo humano. Para otros compuestos de arsénico la dosis letal están entre 1.5 mg/kg y 500 mg/kg [67]. El cuerpo humano se protege particularmente con la metilación del arsénico, produciendo metabolitos menos tóxicos y más extraíbles [6]

La OMS (Organización Mundial de la Salud) advierte que la máxima concentración de Arsénico segura en el agua para la salud es de 10 ppb [18], aunque la Norma Oficial Mexicana es de 50 ppb. Los métodos industriales de rutina utilizados para el tratamiento de agua potable no pueden eliminar este contaminante y como resultado en algunos Estados de México las concentraciones de arsénico son más altas que lo permitido por Normas Oficiales Mexicanas. Por ejemplo en Chihuahua: hay aguas subterráneas con concentración de Arsénico total 49 - 750  $\mu\text{g/l}$ . El arsénico puede encontrarse en aguas superficiales también en las aguas subterráneas, las cuales son la principal fuente de arsénico en agua potable.

En otros países hay aguas subterráneas mucho más contaminadas con arsénico que México. Por ejemplo en Calcuta, India fue medida concentración de arsénico

total 50 – 23,800 µg/l y en Córdoba, Argentina: 100 – 3800 µg/l. El Promedio mundial es menos que la Norma de 10 µg/l.

### 2.3. Métodos espectroscópicos utilizados para la determinación de arsénico

Existen varios métodos para la determinación de las especies de arsénico y arsénico total (la suma de las concentraciones de todas las especies).

**Tabla 2.1** Límite de detección de métodos aplicados para la determinación de As

<b>Método</b>	<b>Límite de Detección, µg/l</b>
Colorimétrico con Dietilditiocarbamato de plata	<b>5</b>
Colorimétrico con Azul de molibdeno	<b>1-15</b>
AAS con Generación de hidruros	<b>0.1</b>
ICP con Generación de hidruros	<b>0.1</b>
AAS - ET	<b>0.05</b>
ICP-MS	<b>0.03</b>
Fluorescencia de rayos X	<b>50</b>

Cada uno de estos métodos tiene sus características analíticas como sensibilidad y resolución y su campo de aplicación [59-64].

### 2.4 Métodos Electroquímicos utilizados para la determinación de arsénico

Los métodos electroquímicos proveen mediciones precisas de concentraciones bajas en el rango de ppb con la aplicación de equipo simple y barato. Están

publicadas muchas aplicaciones de la voltametría desarrolladas para la medición de concentraciones de arsénico usando:

- Voltametría de Onda Cuadrada (SWV)
- Voltametría Diferencial de Pulsos (DPV)

y sus modos de Disolución Anódica o Catódica:

- Voltametría de Onda Cuadrada de disolución anódica (SWASV)
- Voltametría de Onda Cuadrada de disolución catódica (SWCSV)
- Voltametría Diferencial de Pulsos de Disolución Anódica (DPASV)
- Voltametría Diferencial de Pulsos de Disolución Catódica (DPCSV)

Varios tipos de materiales fueron utilizados raramente como electrodos con superficies puras y modificadas tales como: Hg, Pt, Au, carbono etc. [38-40]. Simm et al [26] describe un método voltamétrico para la detección de arsénico con electrodo de oro. El método ASV fue aplicado por Dai et al [68] con un electrodo de carbono modificado con nano partículas de oro con un límite de detección (LOD) alrededor de 0.0096 ppb. Alternativamente se han utilizado ligandos, tales como ditiocarbamato de pirrolidina para acomplejar el arsenito, la cual es adsorbida sobre una superficie de HMDE [69]

Fueron desarrollados también métodos químicos para separar las dos formas de arsénico utilizando resinas iónicas de intercambio que desafortunadamente no se puede aplicar “*in-situ*” [70, 71].

La medición de la concentración de As (III) aplicando la voltametría se puede complicar debido a la interferencia de otros metales presenten en la muestra tales como: Pb(II), Cu(II), Sb(III), Ag(I), Se(IV), Bi(III), Hg(II), Fe(II), Tl(I) cuyos potenciales de picos son cercanos al potencial de pico del As (III). Entre ellos está el Cu (II), que es el contaminante más común en todas las aguas en el mundo en concentraciones relativamente altas. Por esto el Cu (II) representa un problema

potencial para la medición de As (III) cuando se aplican métodos voltamétricos y especialmente en modo “stripping”. El cobre se co deposita como compuesto intermetálico  $\text{Cu}_3\text{As}_2$  y como metal puro, cambiando el potencial de pico de arsénico en fase de disolución o formando un segundo pico enmascarando el pico de As (III).

Para evitar este problema, Lown et al [72] desarrolló un método para la detección de arsénico basado en la oxidación de As (III) hasta As (V) utilizando un electrodo de Pt en celda de flujo de tipo “*flow-through*”. Williams et al [73] desarrolló un método voltamétrico de impulsos con la aplicación de un electrodo rotatorio de Pt. El problema de estos métodos es la baja sensibilidad de mediciones.

Hasta el momento existen muchos tipos de electrodos sólidos aplicados en la detección de As (III): Cui et al [74] describe un electrodo de carbono modificado con nanopartículas de platino. Electrodos con superficies de capa delgada de óxido de iridio (ITO) modificados con oro fueron aplicados [75 - 77] o con aplicación de polímeros [77 - 79].

Desafortunadamente la aplicación de todos los tipos de electrodos sólidos está limitada por el “efecto de la memoria”. El electrodo HMDE con superficie de mercurio renovada tiene una aplicación limitada debido a la toxicidad del mercurio [80 – 85].

Que se presente una problemática durante la medición de la concentración “*in-situ*” del As (III) en niveles ppb sin interferencias de otros metales (particularmente el cobre) contenidos en el agua es probable. Las técnicas analíticas espectrométricas son técnicas costosas, sofisticadas y para ser aplicadas en laboratorio. Las técnicas analíticas voltamétricas como DDP, DPASV, DPCSV son técnicas simples y baratas pero no tienen suficiente resolución y son desarrolladas hasta el momento con electrodos sin efecto de memoria o no tóxico para aplicación “*in-situ*”.

La aplicación de la técnica voltamétrica con alta resolución y sensibilidad DAPV [1] muestra una modificación para ser aplicada en modo “stripping” catódico y anódico combinado con electrodos con superficie modificada, intercambiables de uso único puede resolver este problema.

## **2.5. Método voltamétrico con alta resolución DAPV y sus características analíticas**

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 muchos autores [86 - 88].

Las determinaciones simultáneas de voltamétrica de las parejas de especies que tienen potenciales de semionda  $E_{1/2}$  muy cercano tales 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 son problemas que se presentan.

En la aplicación de técnicas de voltametría como Voltametría Diferencial de Pulsos (DPP) [89 - 93] o Voltametría de Onda Cuadrada (SWP) [94 - 102] ocurre un empalme picos, 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 [56].

La explotación de algunos de los procedimientos matemáticos de procesamiento de datos, tales como APC [103, 104] 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 Radio-Frecuencia Polarografía (RFP) [105, 106], el diferencial de Faraday Rectificación Polarografía (DFRP) [107] o Polarografía de Segundo Orden Armónica AC (SHACP) [108 - 115].

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. Muchas reacciones electroquímicas sin embargo, llegan a ser irreversibles en la aplicación de frecuencias altas aplicadas en RFP (0,1 MHz hasta 6,4 MHz), lo que disminuye la sensibilidad de las determinaciones [116, 117]. Por otro lado, la sensibilidad de algunas técnicas de segundo orden (tal como SHACP) no es satisfactorio [59]. 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 que limita su uso más amplio, a pesar de su poder de resolución superior.

La aplicación de la técnica DAPV, suministró una alta resolución como la de las técnicas de segundo orden, combinada con la alta sensibilidad y sencillez instrumental. La sensibilidad de DAPV fue determinada por los criterios comunes y la resolución se evaluó comparativamente con las otras técnicas voltamétrica en las mismas condiciones, ya que los iones par ideal no existen se proporcionan las propiedades que corresponden a la definición estricta de poder de resolución [118 - 120].

### 2.5.1. Principios del Método Voltamétrico DAPV

✓ *Característica Corriente – Potencial de un sistema electroquímico*

Las reacciones electroquímicas reversibles de difusión controlada son descritas por la siguiente ecuación, la curva de rendimiento en forma de ola que tiene un punto de inflexión para  $E = E_{1/2}$  [121]:

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

Donde:

E es el potencial,

$E_{1/2}$  es el potencial medio de la 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 la 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 actuales los cuales siguen la pendiente de esta curva  $I / E$ , produciendo curva con forma de pico.

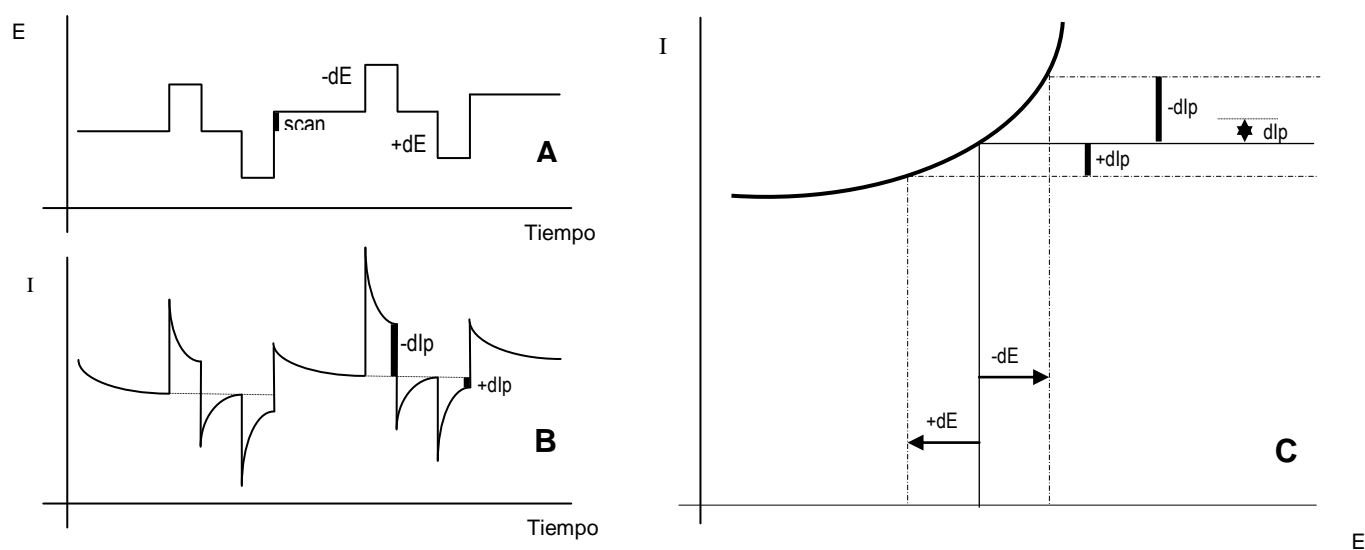
La curva  $dI_p/E$  tiene la forma de pico con una altura proporcional a la concentración del analito, y el potencial de pico correspondiente a  $E_{1/2}$  desplazado con  $dE / 2$  [89 – 93, 122, 123].

Las técnicas voltamétricas del segundo orden se basan en el efecto de rectificación de Faraday, descrito por primera vez por Doss y Agarwal [124 - 126] como "efecto cinético redox". Su teoría se explica más adelante por Oldham [127], Delahay et al. [128, 129] y otros [130 – 137]. 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 sinusoidal bipolar en el electrodo principal de potencial  $E$ . La frecuencia puede ser muy alta, de hasta 6,4 MHz, como fue reportado por Barker [105, 106], así como por debajo de 1 kHz según lo informado por Saur [29]. Como se muestra en Barker, Saur y Chernenko [105, 137, 138], la aparición de los efectos de la rectificación Faradaica se debe a la no linealidad de  $E / I$  característica única y que no depende de la frecuencia, que pueden influir en la amplitud de una respuesta única.

### **2.5.2. Característica Corriente – Potencial del método DAPV**

Como se ha demostrado teóricamente por Delahay et al. [125], la corriente de la respuesta generada por rectificación faradaica 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  $E / E$  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 polaridades opuestas (+ dE y DE- respectivamente) y con un tiempo de retardo entre ellos, de acuerdo con la Figura 2.6A. La combinación de esta forma de potencial con un procesamiento de señal de acuerdo a la ecuación (4), obtiene un método voltamétrico: con alta resolución como los métodos de segundo orden (RFP y DFRP) y con alta sensibilidad y simplicidad instrumental de los métodos DPP y SWP.



**Figura 2.6** Forma de pulsos utilizados en la técnica voltamétrica DAPV

La superposición de pulsos catódicos y anódicos rectangulares generan pulsos de corriente respectivamente descrito por las ecuaciones siguientes: (2) y (3) [92, 123, 139]:

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

$$dI_{p+} = \frac{n^2 F^2}{RT} ACdE \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \frac{P_+}{(1+P_+)^2} \quad (3)$$

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

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 y

t es el tiempo de retraso de medición de corriente

Estés ecuaciones son válidos para las reacciones reversible, y la reversibilidad puede ser cuantitativamente fiable caracteriza por la técnica propuesta por Osteryoung et al. [62].

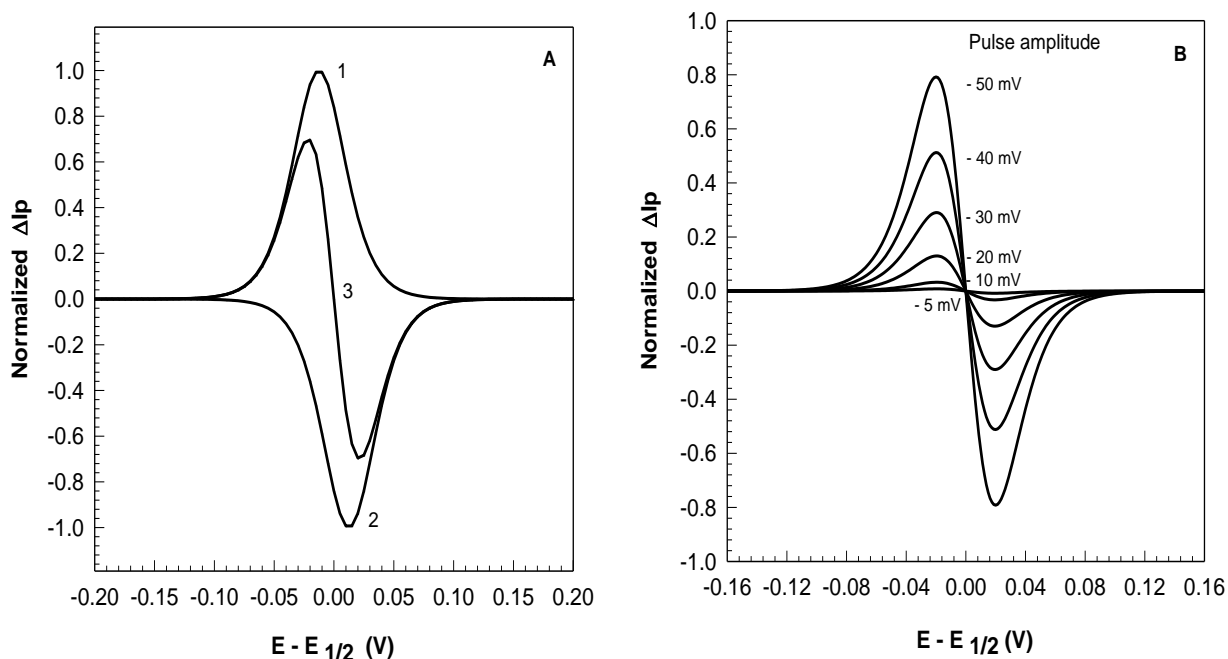
De acuerdo a las ecuaciones (2) y (3) para  $E = \text{const}$ , los valores absolutos de la respuestas farádicas catódica y anódica no son iguales en general. Su diferencia se debe a la no linealidad de la I-E característica del sistema electroquímico, expresada por la ecuación (1), que se ilustra en la Figura 2.6C.

Para cada valor del potencial E principal el desplazamiento de la respuesta de pulsos media se puede expresar por la siguiente ecuación válida para las reacciones electroquímicas reversibles:

$$dI_p = \frac{n^2 F^2}{RT} ACdE \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left[ \frac{P_+}{(1+P_+)^2} - \frac{P_-}{(1+P_-)^2} \right] \quad (4)$$

La curva  $dI_p/E$  pasa tres veces por cero como se muestra cualitativamente en la Figura 2.7A. Las curvas 1 y 2 presentan las respuestas anódica y catódica 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 la semionda cercanos.



**Figura 2.7, A:** 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 2.7B y 2.8B. 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 2.8B. Una completa presentación 3D de la ecuación (4) se muestra en la Figura 2.8A, donde la

inclinación de respuesta actual se representa frente a la E potencial del electrodo y la dE la amplitud del pulso.

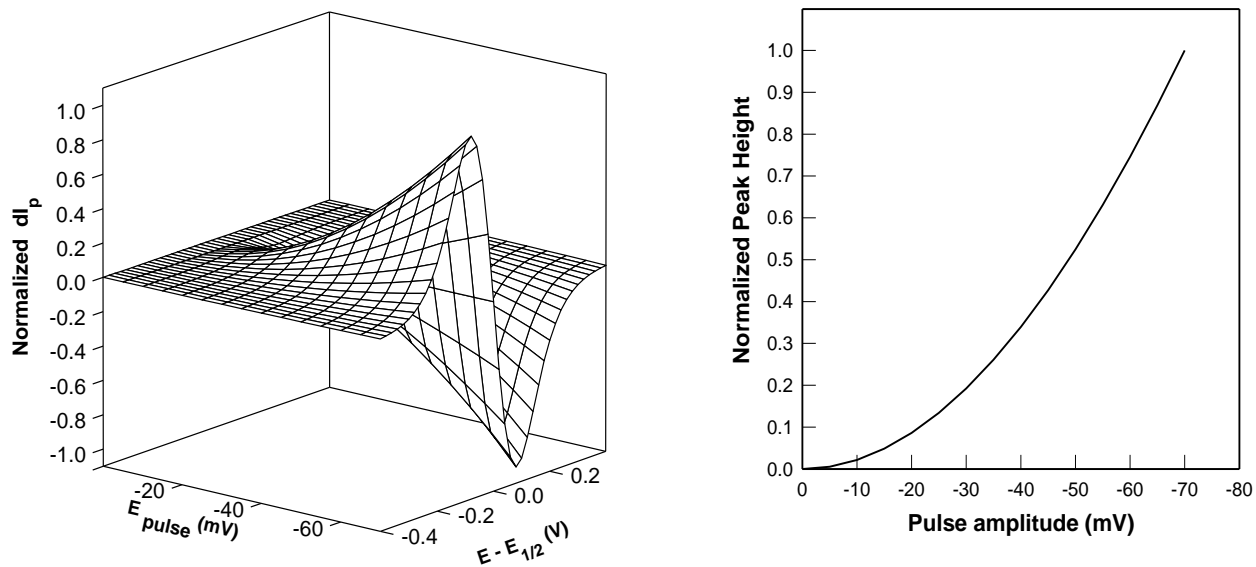


Figura 2.8, A: 3D Curva DAPV teórica, B: Altura del pico como función de la amplitud de los pulsos

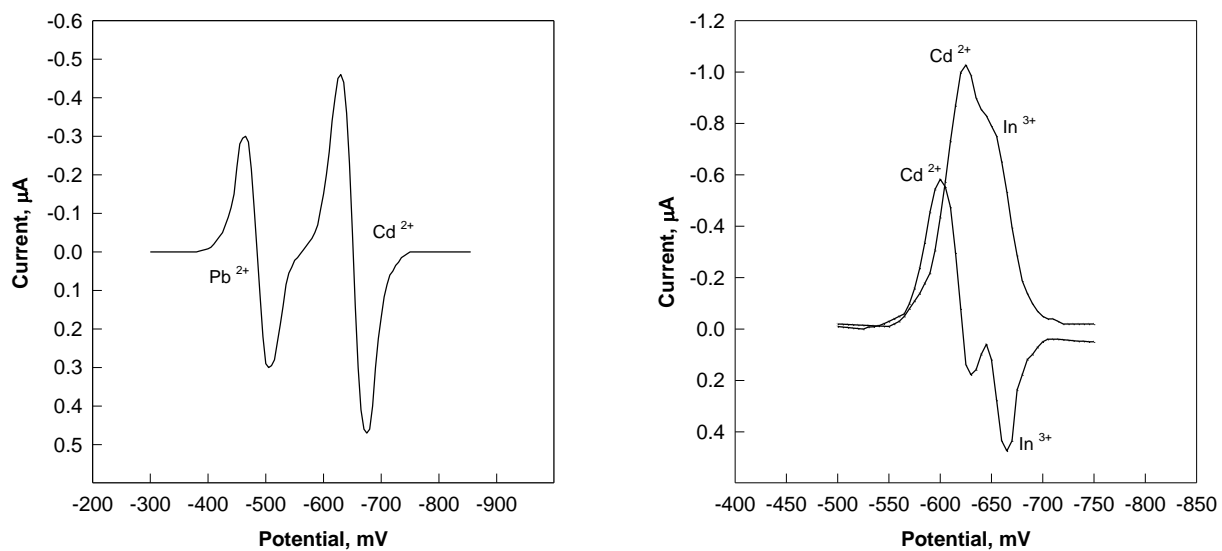
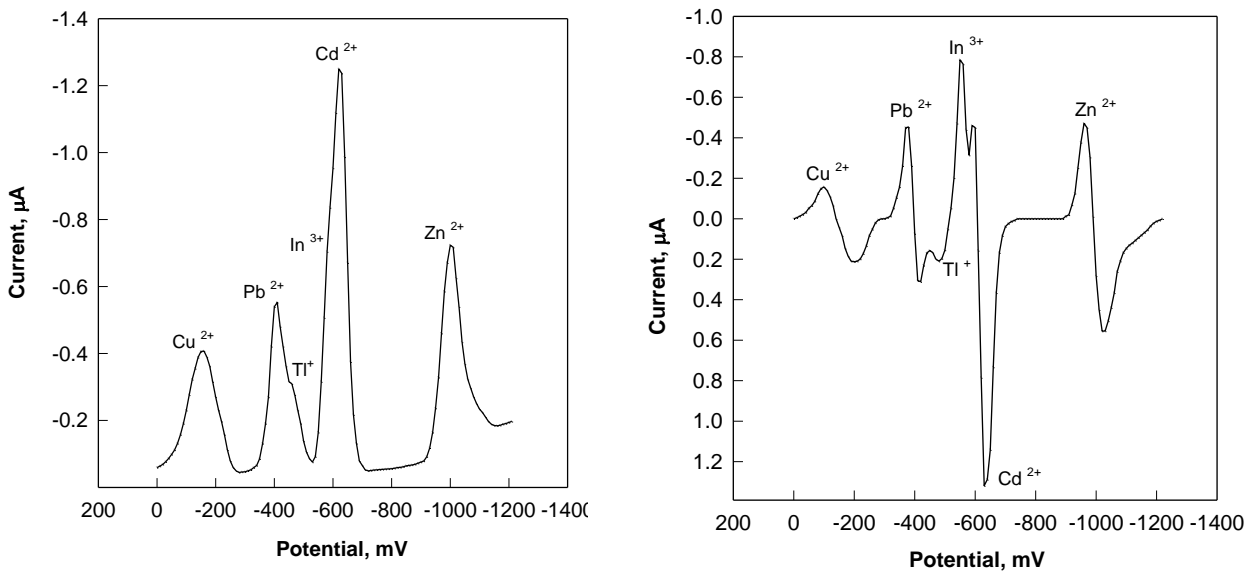


Figura 2.9. Curvas DAPV reales

La curva real coincide muy bien con la curva teórica de DAPV que se muestra en las Figuras 2.9 y 2.10.



**Figura 2.10,** Comparación de la resolución de DPV y DAPV con una muestra real

Las curvas DPP y DAPV en la Figura 2.10 muestran la resolución elevada del método DAPV. Los picos de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{TI}^+$ , tal como los picos de  $\text{In}^{3+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  no se pueden distinguir en la curva DPP, mientras en la curva DAPV cada uno de estas especies tiene su pico por separado. Eso permite determinar las concentraciones de las especies presentes en conjunto en la muestra sin la aplicación de métodos químicos para separar las especies.

### CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

**Técnica Voltamétrica:** El método propuesto en este proyecto está basado en la técnica DAPV [1]. En esta técnica se aplican dos impulsos con polaridad alternativa que permiten para cada componente medido obtener en la curva corriente – potencial picos menos anchos con parte positiva y parte negativa. En caso de la medición de componentes con potenciales de picos muy cercanos y que pueden interferir, uno de los componentes será determinado por el pico positivo, y el otro por el pico negativo, aumentando la resolución 6 veces con respecto de técnica DPP.

Para aplicar la técnica DAPV en modo “stripping” anódico y catódico el cronograma de impulsos deber ser modificado, haciendo el periodo entre cada pareja de impulsos cero y cambiando el orden de impulsos según el modo catódico o anódico.

**Electrodo:** La aplicación de electrodo de gota de mercurio tiene muchas ventajas como la reproducibilidad muy precisa de la superficie, sobre el potencial de hidrogeno en la mayoría de los electrolitos soportes, pero también una desventaja grande, la toxicidad y alto costo del mercurio. Sin embargo, el electrodo de mercurio tiene una ventaja que no se puede realizar con ninguno de los electrodos sólidos: no tiene “efecto de memoria” y cada muestra se mide con la superficie del electrodo limpia. El efecto de memoria de electrodos sólidos se puede eliminar utilizando electrodos desechables de uso único y también electrodos reusables de superficie inerte que se puede limpiar fácilmente (con  $\text{HNO}_3$  por ejemplo sin cambiar el estado de la superficie). Los electrodos desechables tienen una reproducibilidad de superficie no muy alta que afecta la precisión de las mediciones. Estos problemas se puede resolver utilizando electrodos sólidos de superficie inerte y uso múltiple como por ejemplo el BDD (Diamante Dopado con Boro) que permite limpiar la superficie sin cambiar su estado.

## **CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION**

### **4.1. Electrodo de BDD (Diamante Dopado con Boro) y sus modificaciones**

La ventaja principal del electrodo de BDD es su superficie inerte que permite su aplicación múltiple sin “memoria” combinado con su rango amplio de potenciales.

#### **4.1.1. Preparación del electrodo de BDD**

El diamante sintético altamente dopado con boro que proporciona una buena conductividad eléctrica fue depositado sobre obleas de Si (100) con tamaños de 5 x 5 mm, utilizados para la preparación de electrodos de trabajo usados en la determinación de arsénico por voltametría.

El contacto eléctrico se hizo desde el lado de la cara del BDD para evitar la resistencia de la oblea. Una pequeña gota de pasta de plata curada a temperatura ambiente se puso en contacto con una parte muy pequeña de la superficie, junto con un alambre delgado que sirve como contacto. El área de contacto fue aislado con una gota de resina acrílica y el alambre delgado estaba conectado a la terminal del electrodo. El electrodo de BDD se aplicó verticalmente para evitar la acumulación de gases en su superficie producida durante los procesos electroquímicos.

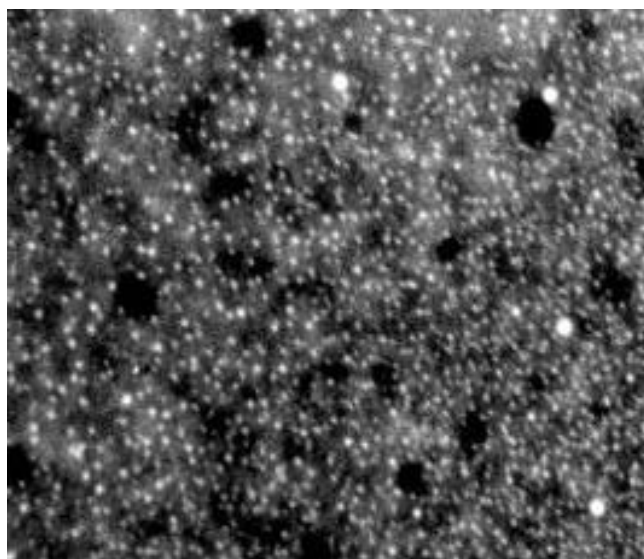
Para obtener mejores resultados (sensibilidad más grande) en determinación de As (III) con el electrodo de BDD una activación del mismo con la deposición de nanopartículas de Au y TiO<sub>2</sub> fue aplicada. El As (III) forma compuestos en la superficie de Au debido a su afinidad química que facilita la reacción electroquímica y como resultado aumenta la sensibilidad. Por otro lado, el TiO<sub>2</sub> proporciona propiedades de un adsorbente fuerte y específico de As (III) que aumenta la concentración local del As (III) en la superficie del electrodo y también la señal analítica.

#### 4.1.2. Modificación del electrodo BDD con Au

El procedimiento propuesto por Yamada et al. [140] se aplicó sin cambios donde se utilizaba una concentración muy baja (50 mM / l) de sal de oro en  $H_2SO_4$ . Las propiedades del electrodo modificado con Au estaban verificadas aplicándolo para mediciones de la concentración del As (III) en soluciones modelos. Los resultados de estas mediciones son presentadas abajo.

#### 4.1.3. Modificación del electrodo BDD con $TiO_2$ .

El procedimiento propuesto por Kavan et al [141] adaptado posteriormente por Manivannan et al. [142] para la modificación del BDD con  $TiO_2$  fue aplicado. El óxido de Ti (IV) se deposita en el potencial electroquímico constante de una solución acuosa diluida (50 mM/L) de  $TiCl_3$  a  $pH = 2$ . El porcentaje de la cobertura de la superficie de  $TiO_2$  en función del tiempo de deposición, alcanza valores alrededor de 75%.



**Figura 4.1,** Foto SEM de la superficie de BDD. Área Visible: 4 x 3  $\mu m$

Los resultados obtenidos con la aplicación de los electrodos modificados y sin modificaciones permitieron evaluar el efecto de adsorción de As (III) sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$  y también su influencia sobre la sensibilidad de la determinación de As (III). La superficie de BDD modificada se visualizó aplicando un SEM (ver Figura 4.1).

Seis electrodos de BDD de tamaños iguales se prepararon y sus superficies se han modificado (activado) por nanopartículas de oro, aplicando el procedimiento desarrollado por Yamada antes mencionado. A continuación, cinco de los electrodos fueron modificados por la aplicación de  $\text{TiO}_2$  obteniendo así diferentes porcentajes de cobertura de la superficie, sin la aplicación de un tratamiento térmico a  $450^\circ\text{C}$  de acuerdo con el procedimiento propuesto por Kavan [141].

#### **4.2. Aplicación de los electrodos de BDD en la determinación de As (III)**

La técnica de Voltametría Diferencial de Pulsos en modo de disolución anódica (SWASV) se aplicó como técnica analítica utilizada para la cuantificación del As(III) en aguas naturales.

Durante la etapa de deposición del arsénico sobre la superficie del electrodo fue aplicado un valor de potencial de  $-400\text{ mV}$  con respecto de (Ag / AgCl) provocando una reducción de As (III) a As (0). El As (0) formó una capa mono molecular sobre la superficie del electrodo. Durante la etapa de la disolución anódica el As (0) se oxida de nuevo hasta As (III) en el valor de potencial cerca de  $0\text{ V}$  con respecto de (Ag / AgCl).

Las nano partículas de oro depositadas en la superficie de BDD juegan un papel importante durante la formación de compuestos intermetálicos con el As (0) durante la etapa de deposición, mientras que el  $\text{TiO}_2$  aumenta la concentración local del As (III) sobre la superficie del electrodo.

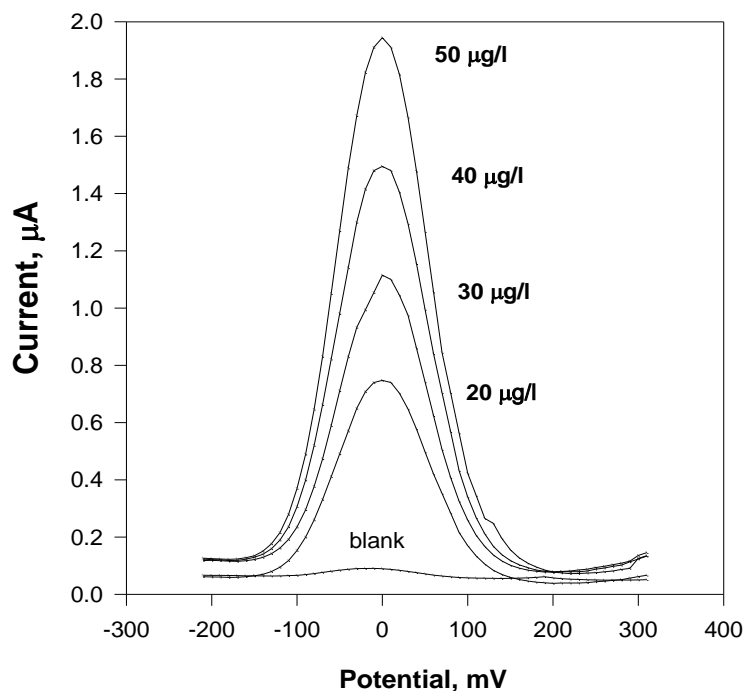
Debido a la conductividad insignificante de los depósitos de As (0), una película de monocapa sólo se puede formar en la superficie del electrodo de BDD durante la deposición por electrólisis de As (III). El aumento del tiempo de deposición no puede influir mucho en el porcentaje de recubrimiento de la superficie del electrodo con As (0) depositado sobre su superficie debido a que la formación de mono capa que cubre la superficie completa del electrodo la hace aislante y logra que la deposición electroquímica sea imposible. Como resultado, la demasiada prórroga del tiempo de deposición no resulta en el aumento de la altura del pico registrado durante la etapa de disolución anódica que limita el rango de la determinación de respuesta lineal. La solución de este problema exige una regulación preliminar del tiempo de deposición de acuerdo a la concentración del As (III).

La presencia de  $\text{TiO}_2$  afecta a la primera etapa del análisis: la deposición por electrolisis que resulta en un aumento de la concentración local de As (III) en la superficie del electrodo ( $X = 0$ ) debido a las propiedades adsortivas del  $\text{TiO}_2$  hacia el As (III). Como resultado el tiempo de deposición debe ser más corto comparado con la aplicación de electrodo de BDD no modificado con  $\text{TiO}_2$ . Evitando la saturación de la superficie con As(0) y salir fuera del rango de la linealidad.

Una familia de curvas SWASV de As (III) en el rango de concentración de 0 a 50 ppb en solución buffer de fosfato PBS con  $\text{pH} = 5$  utilizado como electrolito de soporte registrado en electrodo de BDD de  $25 \text{ mm}^2$  modificado con  $\text{Au/TiO}_2$  se presentan en la Figura 4.2. Los parámetros del experimento fueron los siguientes: potencial de deposición,  $E_{\text{dep}} = -0,4 \text{ V}$ , tiempo de deposición = 60 s.

La influencia del porcentaje de cobertura de  $\text{TiO}_2$  sobre el aumento de la altura de pico de As (III) se muestra en la Tabla 4.1. El aumento del porcentaje de la cobertura de la superficie del BDD por dióxido de titanio controlado por el tiempo de deposición provoca el aumento de la altura de pico del As (III). Este efecto sin embargo, aparece para mayores porcentajes de cobertura ( $> 45\%$ ) solamente.

Este hecho se explica por la distribución no uniforme de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y Au en la superficie del BDD.



**Figure 4.2,** Familia de curvas SWASV para As(III) con concentraciones de 0 hasta 50 ppb en buffer PBS con pH = 5 sobre electrodo de BDD modificado con Au/ $\text{TiO}_2$

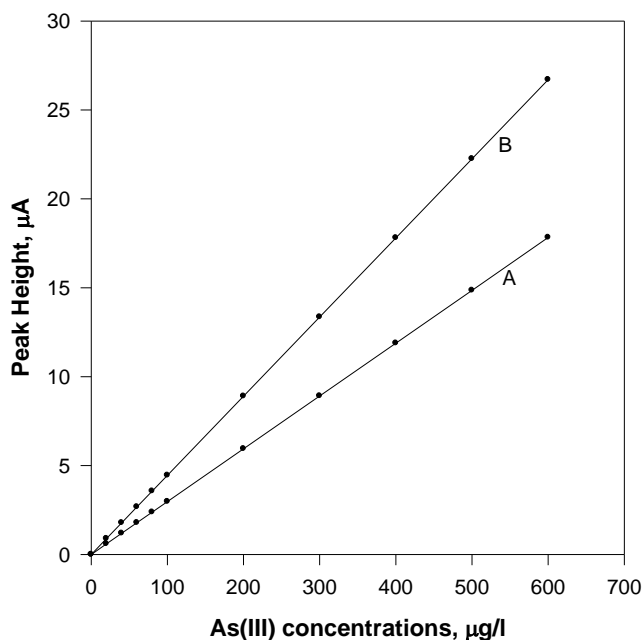
Debido a la propiedad de las nanopartículas de Au como zonas activas sobre las cuales se deposita el As (0) durante la primera fase del análisis se pela a saber, las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  deben estar ubicadas muy cerca de las nanopartículas de Au al aparecer el efecto del aumento de la señal analítica que ocurre nada mas en porcentajes altos de cobertura con  $\text{TiO}_2$ . Prácticamente el  $\text{TiO}_2$  y la distribución de las nanopartículas de Au en la superficie de BDD no están relacionados el uno con el otro y su distribución es caótica. Por eso, la mayor cobertura de la superficie de  $\text{TiO}_2$  BDD aumenta la probabilidad de deposición de  $\text{TiO}_2$  cerca del Au aumentando así el efecto de la adsorción del  $\text{TiO}_2$ .

**Tabla 2.** La altura del pico en función del porcentaje de cobertura con TiO<sub>2</sub>.

Porcentaje de cobertura con TiO <sub>2</sub>	Aumentación de la altura del pico %
10	0
22	0
31	0
45	3
58	22
75	57

### 4.3. Comparación con electrodos de BDD no modificados

En la Figura 4.3 se presenta la curva de calibración (B) basada en los picos presentados en la Figura 4.2 realizados con un electrodo de BDD modificado con Au/TiO<sub>2</sub>. La curva A corresponde a las mismas concentraciones de As (III) en las mismas condiciones pero con la aplicación de electrodo de BDD modificado solamente con Au.



**Figura 4.3,** Curvas de calibración de 0 a 500 ppb As(III) en PBS, pH = 5. A: electrodo de BDD modificado con Au; Curva B: electrodo de BDD modificado con Au y TiO<sub>2</sub>.

El aumento de la sensibilidad de la determinación del As(III) está determinada por: 49.8 % con respecto al resultado obtenido con el electrodo no modificado

#### **4.4. Determinación de As (III) en presencia de Pb(II)**

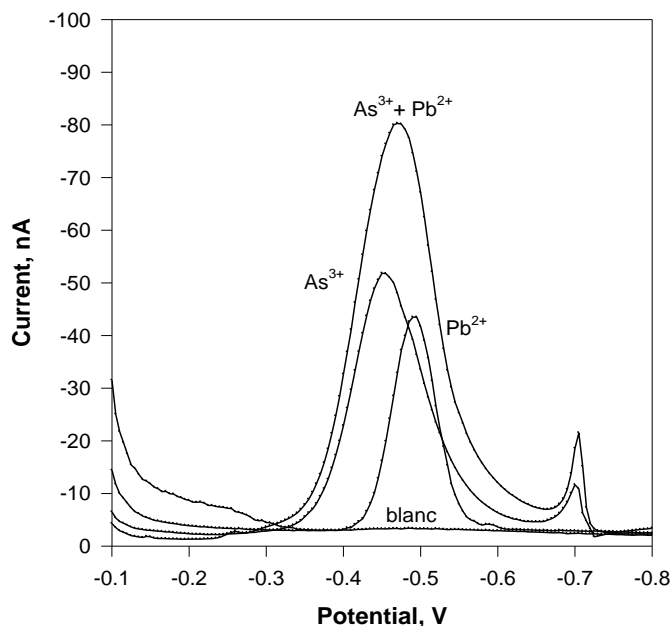
La medición confiable de las concentraciones de As (III) en muestras reales de aguas naturales requiere que se conozcan las interferencias de las otras especies en las muestras. Hay un contaminante, el Pb (II) que interfiere más que los otros en la determinación de As (III) porque casi siempre viene en conjunto con el As(III) en las aguas contaminadas y además su potencial de pico está muy cerca del potencial de pico del As (III).

Para encontrar las mejores condiciones para medir de manera simultánea el As(III) en concentraciones muy bajas y el Pb(II) varios electrolitos de soporte fueron aprobados. La naturaleza del electrolito de soporte determina el potencial del pico porque el anión forma complejos más estables con una de las especies determinadas, puede desplazar su potencial en dirección negativa. De esta manera la diferencia entre los potenciales de picos se aumenta permitiendo determinarlos de manera simultánea.

Los resultados obtenidos en diferentes electrolitos de soporte mostraron que la altura de pico de arsénico es más alta en 1M/L HCl. La sensibilidad de las mediciones en los otros electrolitos de soporte no es satisfactoria porque no se pueden medir las concentraciones previstas por las Normas con precisión. Para determinar los mejores valores de los parámetros por el método DAPV como duración de los pulsos y el intervalo de tiempo entre los pulso catódico y pulso anódico están determinados los potenciales de pico de As(III) y Pb(II) en 1 M HCl como electrolito de soporte.

#### 4.4.1. Determinación de los potenciales de picos de As(III) y Pb(II) aplicando la técnica DPP con soluciones modelo

El primer pico de As (III) (que es de interés analítico) aparece en -430 mV vs Ag/AgCl/3M KCl en HCl 1M como electrolito soporte aplicando el método DPP, correspondiente a la reducción de As(III) a As(0). Este valor coincide así con los datos obtenidos por Myers et al. [25] en condiciones similares. El pico de Pb (II) en las mismas condiciones aparece en -480 mV y no interfiere con el pico de hidrógeno catalítico observado a -0,7 V en presencia del As (III) como se ve en la Figura 4.4.



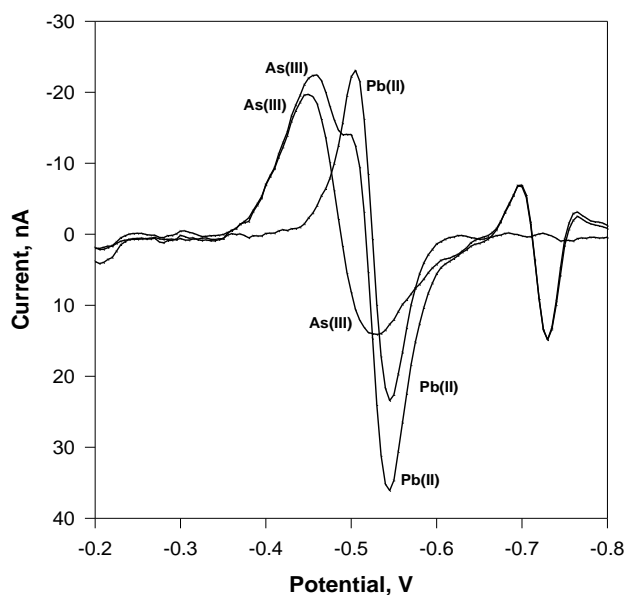
**Figura 4.4** Curvas registradas en HCl 1M contenido: 5 mM As(III) y 1 mM Pb(II) por DPP. Amplitud del pulso = -50mV; velocidad del barrido de potencial = -10 mV s<sup>-1</sup>; tiempo de purga = 4 minutos

El ancho del pico del As(III) en la mitad de su altura (alrededor de 102 mV) es más de tres veces superior que el valor teórico de 30,2 mV correspondiente a la reducción reversible de tres electrones ( $90,6 / n$ ,  $n = 3$ ), demostrando que el As(III) se reduce en forma irreversible. Otro hecho que comprueba la irreversibilidad de la

reducción del As (III) es la altura del pico del As (III), en comparación con la dicha de Pb (II) en mismas concentraciones. De este modo, ocurre una completa superposición de As (III) y Pb (II) en los picos en cualquier relación de concentración, como se ilustra en la Figura 4.4, haciendo que la determinación del As (III) en HCl 1M sea imposible en la presencia de Pb(II) aplicando la técnica voltamétrica DPP.

#### 4.4.2. Aplicación preliminar de la técnica DAPV con soluciones modelos

Soluciones modelos de As (III) y Pb (II) con relación de concentraciones de 0,25 a 1 hasta 20 a 1 preparadas directamente en la celda voltamétrica que contiene HCl 1M se utilizaron en los experimentos, de acuerdo con la relación máxima de las concentraciones de As(III) y Pb (II) en las aguas subterráneas contaminadas tomadas de San Luis Potosí, México.



**Figura 4.5,** Curvas DAPV de: 1 mg L<sup>-1</sup> de Pb (II) sólo; 5 mg L<sup>-1</sup> de As(III) sólo; Solución mixta de 1 mg L<sup>-1</sup> de Pb(II) y 5 mg L<sup>-1</sup> de As (III);

Las curvas registradas aplicando el método DAPV se muestra en la Figura 4.5 con las siguientes condiciones: amplitud del pulsos = + / -50 mV, velocidad de barrido = -10 mV s<sup>-1</sup> tiempo de purga = 4 minutos. Como se muestra en la Figura 4.5 el As(III) se puede determinar utilizando el pico catódico, mientras que el Pb(II) se determina por pico anódico.

#### 4.4.3. Determinación de las características analíticas del método

**El límite de detección** de medición de la concentración de As (III) aplicando el método DAPV en la ausencia de interferencias resultó ser  $0.12 \pm 0.016 \mu\text{M}$  ( $8,7 \text{ mg L}^{-1} \pm 1,13 \text{ mg L}^{-1}$ ) de acuerdo a las condiciones experimentales de la Figura 4.5.

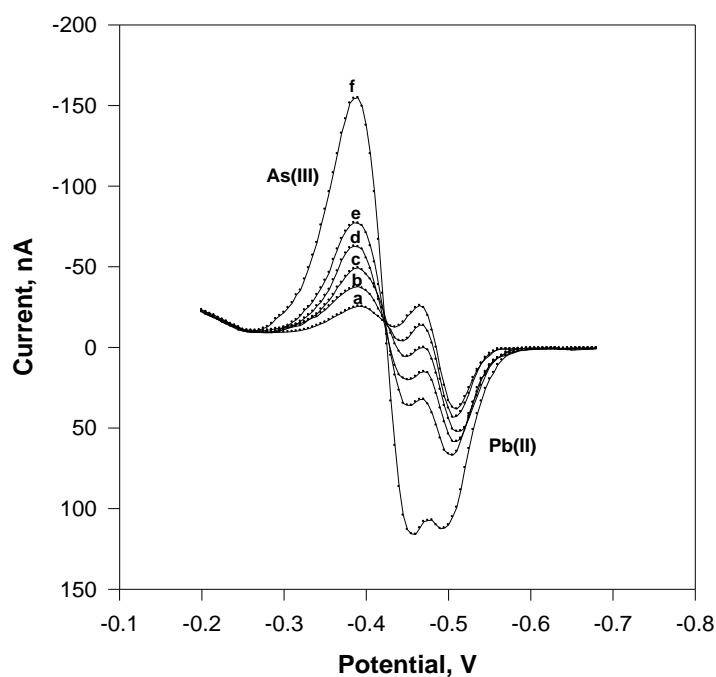
**El rango de linealidad** de las concentraciones de As (III) medidas por DAPV en las mismas condiciones fue  $0,12$  a  $27,1 \mu\text{M}$  ( $8,7$  a  $2000 \text{ mg L}^{-1}$ ) en HCl 1M en la ausencia de interferencias.

**Parámetros de la curva de calibración:** Los parámetros de la curva de calibración para el rango de linealidad de concentración mencionados anteriormente obtenida por la aplicación DAPV fueron: pendiente =  $6,723 \text{ nA mg L}^{-1}$ ; interceptar =  $-8.7364 \text{ nA}$  ( $R^2 = 0,9980$ ).

**La precisión de las determinaciones** del As (III) aplicando la técnica DAPV en la ausencia de interferencias se calculó en términos de reproducibilidad de la cuantificación de los cinco grupos de cuatro muestras diferentes cada uno (soluciones artificiales modelo) con  $0,14 / \text{M}$ ,  $1 / \text{M}$ ,  $10 / \text{M}$ , y  $25 / \text{M}$ . Las concentraciones fueron evaluadas por cuatro diferentes calibraciones empleando la altura del pico catódico solamente. Los valores obtenidos para los cuatro grupos de muestras fueron:  $12,8\%$ ,  $5.11\%$ ,  $3.51\%$ , y  $3.12\%$  respectivamente.

#### 4.4.4. Determinación de As (III) en aguas naturales en presencia de concentración menor de Pb(II).

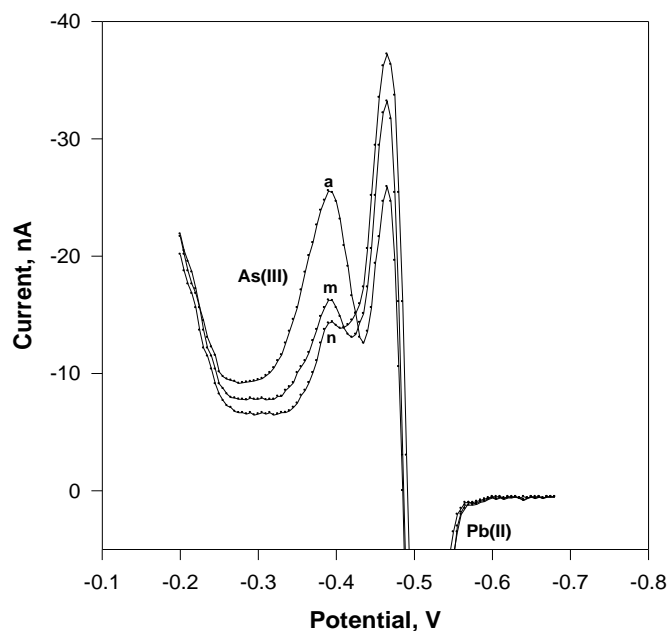
No se manifiesta una interferencia en caso de que exista la presencia de Pb (II) en concentración menor que la concentración de As (III). El As (III) se determina utilizando el pico catódico de la curva DAPV que no está afectado por la presencia del Pb(II) como se muestra en la Figura 4.6. La relación Concentración de As(III) / Concentración del Pb(II) es prácticamente ilimitada.



**Figura 4.6,** Curvas DAPV de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de Pb (II) en HCl 1M y concentraciones de As (III) de: a =  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , b =  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , c =  $3 \text{ mg L}^{-1}$ , d =  $4 \text{ g L}^{-1}$ , e =  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , f =  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Condiciones: amplitud de pulsos =  $+ / -10 \text{ mV}$ ; velocidad del barrido de potencial =  $-10 \text{ mV s}^{-1}$ ; tiempo de purga = 4 minutos.

#### 4.4.5. Determinación de As (III) en aguas naturales en la presencia de un exceso de Pb (II)

La determinación de As (III) en la presencia de exceso de Pb (II) se muestra en la Figura 4.7 bajo las siguientes condiciones: amplitud de pulso = + / -10 mV, velocidad de barrido = -10 mV s<sup>-1</sup>; tiempo de purga = 4 minutos, temperatura 25 °C. A pesar de la completa superposición de los picos por DPP en estas condiciones, la presencia de Pb (II) no interfiere en absoluto el pico negativo del As (III) en el voltograma de DAPV en exceso de As (III). El gráfico de calibración DAPV de As (III) en el rango de concentración de 1 a 10 mg L<sup>-1</sup> en presencia de 1 mg L<sup>-1</sup> de Pb (II) proporciona una pendiente: nA 6,8378 mg L<sup>-1</sup> y la intersección: -12.0635 nA (R<sup>2</sup> =0,9972). Como la altura del pico de As (III) se midió frente a la tangente trazada a la línea de base en el lado izquierdo del As (III) después de un pico de extracción de fondo realizado por el software Z 54.



**Figura 4.7,** Zoom del pico de 1 mM de As (III) en presencia de Pb (II) con concentraciones: 1 M/L de la curva **a**, 2 M/L de la curva **m**, 4 M/L de la curva **n**.

Como se mencionó anteriormente este caso es más complicado debido a la menor sensibilidad hacia la reducción irreversible de As (III) en comparación con Pb (II). El pico catódico de As(III) puede ser empleado para la evaluación de la concentración hasta el exceso de 6 veces Pb (II).

En casos de exceso más grande, con la aplicación del procedimiento matemático que se basa en las variaciones de la altura de los dos picos traslapados, mientras que la curva resultante coincide con la registrada dentro de un porcentaje preestablecido, los datos necesarios son: los potenciales de pico, el ancho del pico en la mitad de su altura y así como la curvas de calibración de los parámetros (pendiente y la intersección) para cada una de las dos especies en las mismas condiciones.

El R.S.D. de los resultados depende de las concentraciones de As(III) y Pb (II) así como del relación de sus concentraciones. Para el caso ilustrado en la Figura 4.7, el RSD se determinó de la siguiente manera: 5,14% para la curva uno, 5,87% para m curva y 6,02% para la curva numero N. El mismo procedimiento se aplicó para la cuantificación de Pb (II) en el caso de exceso de As(III), que permite la determinación simultánea.

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Se desarrolló un nuevo método para la detección y la cuantificación de los contaminantes ambientales tales como As (III). El método está basado sobre la técnica voltamétrica con alta resolución y sensibilidad voltametría aplicada de pulsos diferencial alternativas (DAPV) modificada y electrodos de BDD con superficie modificada que proporcionara alta sensibilidad

La modificación de la técnica voltamétrica DAPV permite que sea aplicada en modo “stripping”.

Los electrodos de BDD se modificaron con nanoparticulas de Au y TiO<sub>2</sub> permitiendo mediciones directas, sin extracción de las especies de As(III) por procedimiento químico en el laboratorio.

El método se aplicó para la determinación de especies de As(III) “*in situ*” permitiendo obtener resultados correctos porque la exposición de muestras de aguas naturales al oxígeno durante su transporte y almacenamiento provoca oxidación de As(III) a As(V).

La DAPV se aplicó para determinar *in situ* el As(III) en aguas de las muestras tomadas de una zona industrial en el estado de San Luis Potosí de México, donde el Pb (II) en exceso de concentración fue inferior a 2 frente a As (III). La concentración de As (III) determinada aplicando el método de adiciones estándares para una de las muestra real fue de  $0,59 \pm 0,031 \mu\text{M}$  ( $43,7 \pm 2,1 \text{ mg L}^{-1}$ ) en 1.3 veces el exceso de Pb (II). Este resultado estaba de acuerdo (error relativo del 3,95%) con el resultado de ( $0,61 \pm 0,03 \mu\text{M}$  o  $45.5 \pm 2.3 \text{ mg L}^{-1}$ ), obtenido aplicando el método espectrofotométrico basado en dietilditiocarbamato de plata después de tratamiento químico adecuado en la muestra.

Se aplicó por primera vez la DAPV para determinar el As (III) en la presencia de Pb (II) en un electrolito de soporte HCl 1M sin tratamiento previo de la muestra. El

Pb (II) en concentraciones inferiores a la concentración de As (III) no interfiere en la determinación de arsénico. En la presencia de concentraciones de Pb(II) superiores de las concentración de As (III) las determinaciones se pueden realizar hasta el coeficiente de la relación de concentraciones de Pb (II) / As (III) igual a 6.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Roumen Zlatev, M. Stoytcheva, B. Valdez, J-P. Magnin, P Ozil, *Electrochemistry Communications*, 8 (2006), 1699-1706,
- [2] A. J. Vendar et al, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 2213–2218
- [3] M. Méndez and M. A. Armienta, *Geofísica Internacional* (2003), Vol. 42, Num. 1, pp. 131-140
- [4] [W.R. Penrose, *CRC Crit. Rev. Environ. Contr.* 6 (1974) 1259
- [5] M.L. Castro de Esparza, *International Congress Mexico City, 20-24 June 2006 Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America*
- [6] P. Sharma, *Analytical Sciences*, Vol.11 , No.2 (1995) pp.261-262
- [7] M. Kumaresan, P. Riyazuddin, *CURRENT SCIENCE*, VOL. 80, NO. 7, 10 APRIL 2001
- [8] *Engineering Conference, Edmonton, Alta., Canada, 1997*
- [9] B.P. Jackson, P.M. Bertsch, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 4868– 4873.
- [10] A. Chatterjee, Y. Shibata, J. Yoshinaga, M. Morita, *Anal. Chem.* 72 (2000) 4402–4412.
- [11] J.Y. Cabon, N. Cabon, *Fresen. J. Anal. Chem.* 368 (2000) 484–489.
- [12] E. Buyuktuncel, S. Bektas, B. Salih, M.M. Evirgen, O. Genc, *Fresen. Environ. Bull.* 6 (1997) 494–501.
- [13] Forsberg et al *Anal Chem* 47(1975), 1586
- [14] *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res. • Abstracts • 7th FECS Conference 2000 PP 1.5/PP 1.6 p. 37, Inorganic Speciation of Arsenic in Natural Waters by Square Wave Cathodic Stripping Voltammetry M. M.Correia dos Santos1, Cristina Maria Barra]*
- [15] Yi He et al, *Analytica Chimica Acta* 511 (2004) 55–61
- [16] J. Zima, C.M.G. van den Berg, *Anal. Chim. Acta* 289 (1994) 291– 298.
- [17] R. Sadana, *Anal. Chem.* 55 (1983) 304–307.
- [18] W. Holak, *Anal. Chem.* 52 (1980) 2189–2192.

- [19] P.C. Leung, K.S. Subramanian, C. Meranger, *Talanta* 29 (1982) 515–518.
- [20] E.A. Viltchinskaia, L.L. Zeigman, D.M. Garcia, P.F. Santos, *Electroanalysis* 9 (1997) 633–640.
- [21] Y.-C. Sun, J. Mierzwa, M.-H. Yang, *Talanta* 44 (1997) 1379–1387.
- [22] M. Kotoucek, J. Vasicova, J. Ruzicka, *Mikrochim. Acta* 111 (1993) 55–62.
- [23] D.G. Williams, D.C. Johnson, *Anal. Chem.* 64 (1992) 1785–1789.
- [24] M.A. Ferreira, A.A. Barros, *Anal. Chim. Acta* 459 (2002) 151–159.
- [25] Dang Q. Hung, Olga Nekrassova, Richard G. Compton, *Talanta* 64 (2004) 269–277
- [26] Simm et al (2004) *Anal Chem.* 76:5051]
- [27] Dai et al. (2004) *Anal Chem* 76:5924].
- [28] J. Zima, C.M.G. van den Berg, *Anal. Chim. Acta* 289 (1994) 291– 298.
- [29] W.H. Ficklin, *Talanta* 30 (1983) 371–373.
- [30] J.G. Hering, V.Q. Chiu, *Proceedings of the 1997 CSCE/ASCE Environmental*
- [31] B.E. Erickson, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 35A–38A.
- [32] S.B. Rasul et al, *Talanta* 58 (2002) 33–43.
- [33] D.G. Kinniburgh, W. Kosmus, *Talanta* 58 (2002) 165–180.
- [34] D.L. Johnson, *Environ. Sci. Technol.* 5 (1971) 411–414.
- [35] P.K. Dasgupta, H. Huang, G. Zhang, G.P. Cobb, *Talanta* 58 (2002) 153–164.
- [36] Lown et al. (1980) *Anal Chim Acta* 116:41]
- [37] Williams et al [(1992) *Anal Chem* 64:1785]
- [38] Cui et al [(2005), *J Electroanal Chem*, 577:295]
- [39] Zhang et al, *Anal. Chim. Acta.*, 2005, 540, 299;
- [40] Zhang et al, *Electrochem. Commu.*, 2004, 6, 683; and

- [41] Zhang et al, *Electroanal. Chem.*, 2005, 577, 273)
- [42] Huang et al, *Anal. Chim. Acta.*, 2005, 535, 15],
- [43] Patolsky et al, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 479, 69]
- [44] Jaramiilo et al, [*J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 7148.26-28].
- [45] R. Sadana, *Anal. Chem.* 55 (1983) 304–307.
- [46] W. Holak, *Anal. Chem.* 52 (1980) 2189–2192.
- [47] M.A. Ferreira, A.A. Barros, *Anal. Chim. Acta* 459 (2002) 151–159.
- [48] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.
- [49] H. Li, R.B. Smart, *Anal. Chim. Acta* 325 (1996) 25–32.
- [50] C.M. Barra, M.M. Correia dos Santos, *Electroanalysis* 13 (2001) 1098–1104.
- [51] *Ordóñez, E.; Valbuena, N.; Letek, M.; Ramos, A.; Gil, JA.; Mateos, LM.* Caracterización de los Mecanismos de Resistencia a Arsénico en corinebacterias. Área de microbiología, Fac. CC Biológicas y Ambientales. Campus de Vegazana s/n. 24071. Leon
- [52] *MA Armienta;* Arsénico en el Valle de Zimapán, México: Problemática Ambiental Revista MAPFRE Seguridad, Madrid, España, 1996
- [53] *Alarcón Herrera, María Teresa; Flores Montenegro, Isela (Romero Navar, Pedro; Martín Domínguez, Ignacio R.; Trejo Vázquez, Rodolfo;* Contenido de arsénico en el agua potable del valle del Guadiana, México; Ingeniería Hidráulica en México, 2001 OCT-DIC; XVI (4) Páginas:63-70
- [54] *Diario Oficial de la Federación;* Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud Ambiental, Agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización".
- [55] Frankenberger W Jr (2001) *Environmental chemistry of arsenic.* Marcel Dekker Inc., NY
- [56] Mendez M, Armienta M (2003) *Geofis Int* 42: 131
- [57] Welch A, Lico M, Hughes J (2006) *Ground Water* 26: 333
- [58] Rodríguez R, Armienta A, Mejía A, Berlín J (2001) *Groundwater Quality Conference, Sheffield, UK* 275: 561

- [59] Bocanegra, E- Martínez, D- Massone; Groundwater and Human Development, H (Eds) 2002 ISBN 987-544-063-9
- [60] Hug SJ, Canonica L, Wegelin, M, Gechter D, Von Gunten U (2001) Environ Sci Technol 35: 2114
- [61] Voegelin A, Hug SJ (2003) Environ Sci Technol 37: 972
- [62] Leupin OX, Hug SJ (2005) Water Res 39: 1729
- [63] Hug SJ, Leupin O (2003) Environ Sci Technol 37: 2734
- [64] Kim Myoung-Jin, Nriagu J (2000) Sci Total Environ 247: 71
- [65] Sager M (1993) Fuel 72: 1327
- [66] *D. Melamed*. Monitoring arsenic in the environment: a review of science and technologies with the potential for fields measurements. Anal. Chim. Acta 2005 532: 1-13
- [67] *Wong M*. Procedimiento normalizado de operación para la determinación de arsénico por el método dietilcarbamato de plata. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. División de Salud y Ambiente. 2000 OMS Informe LA04003.1
- [68] B.E. Erickson, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 35A–38A.
- [69]. M. Sager, *Fuel*, **72**, 1327 (1993).
- [70]. Pei Liang and Rui Liu, *Anal. Chim. Acta*, **602**, 32 (2007).
- [71]. Noriko Hata,\* Hiromi Yamada, Issei Kasahara and Shigeru Taguch, *Analyst*, 1999, 124, 23–26
- [72] M. Kumaresan, P. Riyazuddin, CURRENT SCIENCE, VOL. 80, NO. 7, 10 APRIL 2001
- [73] Engineering Conference, Edmonton, Alta., Canada, 1997
- [74] B.P. Jackson, P.M. Bertsch, Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 4868– 4873.
- [75] A. Chatterjee, Y. Shibata, J. Yoshinaga, M. Morita, Anal. Chem. 72 (2000) 4402–4412.
- [76] J.Y. Cabon, N. Cabon, Fresen. J. Anal. Chem. 368 (2000) 484–489.

- [77] E. Buyuktuncel, S. Bektas, B. Salih, M.M. Evirgen, O. Genc, Fresen. Environ. Bull. 6 (1997) 494–501.
- [78] .O. Shuvaeva, O. Koscheeva and N. Beisel, *Anal. Sci.*, **17**, 179 (2001).
- [79]. K. Jitmanee, O. Mitsuko and M. Shoji, *Talanta*, **66**, 529 (2005).
- [80] Dai et al. (2004) *Anal Chem* 76:5924].
- [81] J. Zima, C.M.G. van den Berg, *Anal. Chim. Acta* 289 (1994) 291– 298.
- [82] W.H. Ficklin, *Talanta* 30 (1983) 371–373.
- [83] J.G. Hering, V.Q. Chiu, Proceedings of the 1997 CSCE/ASCE Environmental
- [84] J. Wang, S. Thongngamdee, D. Lu, *Electroanalysis* 18 (2006) 59.
- [85] M. Kirowa\_Eisner, D. Brand, Tzur, *Anal. Chimica Acta* 385 (1999) 325.
- [86] S. Laschi, I. Palchetti, M. Mascini, *Sensors and Actuators B114* (2006), 460.
- [87] G. C. Barker, A. W.Gardner, *Z. Anal. Chem.* 173 (1960) 79.
- [88] G. C. Barker, A. W. Gardner, A.E.R.E., Harwell (1961) C/R 2297.
- [89] J. Osteryoung, *J. Chem. Education* 60 (1983) 296.
- [90] R. A. Osteryoung, J. Osteryoung, *Phil. Trans. Royal Society of London, Series A: Math., Phys. Eng. Sci.* 302 (1981) 315.
- [91] J. Osteryoung, K. Hasebe, *Review of Polarography* 22 (1976) 1.
- [92] G. C. Barker, I. L .Jenkins, *Analyst* 77 (1952) 685.
- [93] G. C. Barker, D. R. Cockbaine, A.E.R.E., Harwell (1957) C/R 1404.
- [95] G. C. Barker, R. L. Faircloth, A. W. Gardner, A.E.RE., Harwell (1958) C/R 1786.
- [96] G. C. Barker, A.E.RE., Harwell (1957) C/R 1563.
- [97] K. Wikel, J. Osteryoung, *Anal. Chem.* 61 (1989) 2086.
- [98] S. P. Kounaves, J. J. O'Dea, P. Chandresekhar, J. Osteryoung, *Anal. Chem.* 59 (1987) 386.

- [99] S. P. Kounaves, J. J. O'Dea, P. Chandresekhar, J. Osteryoung, *Anal. Chem.* 58 (1986) 3199.
- [100] E. J. Zachowski, M. Wojciechowski, J. Osteryoung, *Anal. Chim. Acta* 183 (1986) 47.
- [102] K. B. Oldham, D. J. Gavaghan, A. M. Bond, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 152.
- [103] R. Bock, *Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1979.
- [104] R. J. O'Halloran, D. E. Smith, *Anal. Chem.* 50 (1978) 1391.
- [105] D. E. Smith, *Anal. Chem.* 48 (1976) 221A.
- [106] G. C. Barker, *Anal. Chim. Acta* 18 (1958) 118.
- [107] G. C. Barker, A. W. Gardner, M. J. Williams, *J. Electroanal. Chem.* 42 (1973) App. 21.
- [108] S. Tsuruya, T. Kanno, *Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenkyusho Iho* 22 (1966) 17.
- [109] T. Kambara, Sh. Watarai, *Bull. Chem. Soc. Japan* 39 (1966) 521.
- [110] G. Wolff, W. H. Nurnberg, *Frezenius Z. Anal.Chem.* 224 (1967) 332.
- [111] V. V. Senkevich, L. P. Chernega, V. I. Bodyu, Yu. S. Lyalikov, *Zavodskaya Laboratoriya* 34 (1968) 1176.
- [112] H. P. Agarwal, M. Saxena, *Ind. J. Chem.* 16A (1978) 754.
- [113] G. C. Barker, *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.* 12 (1975) 179.
- [114] D. Saur, *Frezenius Z. Anal.Chem.* 298 (1979) 128.
- [115] H. Sawamoto, *Kochi Daigaku Gakujutsu Kenkyu Hokoku, Shizen Kagaku* 27 (1978) 181.
- [116] F. Fagioli, F. Dondi, C. Bigli, *Ann. Chim. (Rome, Italy)* 68 1978 111.
- [117] F. Fagioli, F. Dondi, T. Garai, J. Devay, *Kemiai Kozlemenyek* 48 (1977) 401.
- [118] F. Fagioli, T. Garai, J. Devay, *Ann. Chim. (Rome, Italy)* 64 (1974) 633.
- [119] H. Blutstein, A. M. Bond, *Anal. Chem.* 46 (1974) 1531.

- [120] H. H. Bauer, D. C. S. Foo, *Australian J. Chem.* 19 (1966) 1103.
- [121] H. H. Bauer, *J. Sci. Industr. Res. India* 24B (1965) 372.
- [122] R. Z. Neeb, *Anal. Chem.* 188 (1962) 401.
- [123] D. E. Smith, in: A. J. Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry*, vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1966, pp. 1-155
- [124] G. Wolff, H. W. Nürnberg, *Frezenius Z. Anal.Chem*, 224 (1966) 332.
- [125] C. Peker, M. Herlem, J. Badoz-Lambling, *Z. Anal. Chem.*, 224 (1966) 284.
- [126] C. Peker, M. Herlem, J. Badoz-Lambling, *Z. Anal. Chem.*, 224 (1966) 302.
- [127] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd Edition (1997) O.B. 76
- [128] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley-VCH, NY, 2000.
- [129] J. E. Anderson, A. M. Bond, R. D. Jones, *Anal. Chem.* 53 (1981) 1016.
- [130] J. Tacussel, P. Leclerc, J. J. Fombon, *J. Electroanal. Chem.* 214 (1986) 79.
- [131] K. S. G. Doss, H. P. Agarwal, *J. Sci. Industr. Res. India* 9B (1950) 280.
- [132] K. S. G. Doss, H. P. Agarwal, *Proc. India Acad. Sci.* 34A (1951) 263.
- [133] K. S. G. Doss, H. P. Agarwal, *Proc. India Acad. Sci.* 35A (1952) 45.
- [134] K. B. Oldham, *Trans. Faraday Soc.* 53 (1957) 80.
- [135] P. Delahay, M. Senda, C. Weis, *J. American Chem. Soc.* 83 (1961) 312.
- [136] P. Delahay, M. Senda, C. Weis. *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 960.
- [137] G.C. Barker, in: E.Yeager (Ed.), *Transaction on the Symposium on Electrode Processes*, Wiley-VCH, NY, 1961, pp. 325-364.
- [138] H. Imai, P. Delahay, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 1108.
- [139] M. Senda, H. Imai, P. Delahay, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 1253.
- [140]. D. Yamada, T. A. Ivandini, M. Komatsu, A. Fujishima and Y. Einada, *J. Electroanal. Chem.*, **615**, 145 (2008).

[141]. L. Kavan, B. O'Regan, A. Kay and M. Grätzel, *J. Electroanal. Chem.*, **346**, 291 (1993).

[142]. Manivannan, N. Spataru, K. Arihara and A. Fujishima, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, C138 (2005).

## ANEXOS

1 .R. Zlatev, M. Stoytcheva, J-P Magnin, B. Valdez, M. Argüelles, J. A. Valera  
**Application of TiO<sub>2</sub> Modified Boron Doped Diamond (BDD) Electrode for As(III) Determination in Natural Waters**, *ECS Transactions*, 19 (32) 87-93  
(2009) 10.1149/1.3268165 © The Electrochemical Society

2. R. Zlatev, M. Stoytcheva, B. Valdez, M. Argüelles  
***In-situ* As(III) Determination in Presence of Pb(II) by Differential Alternative Pulses Voltammetry**, *Trabajo presentado en el Congreso de Internatioanal Society of Electrochemistry: "Modern Electroanalytical Methods"*, Prague, Republica Checa 2009

## Application of TiO<sub>2</sub> Modified Boron Doped Diamond (BDD) Electrode for As(III) Determination in Natural Waters

R. Zlatev<sup>a</sup>, M. Stoytcheva<sup>a</sup>, J-P Magnin<sup>b</sup>, B. Valdez<sup>a</sup>, M. Argüelles<sup>a</sup> and J. A. Valera<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Engineering Institute of UABC, Blvd. Benito Juárez s/n, 21280 Mexicali, BC, México  
<sup>b</sup> LEPMI, ENSEEG, 1130 Rue de la Piscine, Grenoble, France

Activated by Au nanoparticles Boron Doped Diamond (BDD) electrode was modified electrochemically by TiO<sub>2</sub> and applied for As(III) determination in natural ground waters. The modification with TiO<sub>2</sub> results in up to 49.7% sensitivity increase compared with the non modified electrode, achieved at the maximum TiO<sub>2</sub> coverage percentage of about 73% of the BDD surface.

### Introduction

As(III) is chemically active, toxic and carcinogenic environmental pollutant affecting many regions of the planet (1-10), which determines the importance of its quantification. Among the four arsenic oxidation states found in the nature: As(V), As(III), As(0) and As(-III) (1), As(III) provides the highest toxicity, about 10 times higher than As(V), the second most dominating and toxic arsenic specie (1). As(III) and As(V) affect the health mainly through the contaminated ground and underground water used as drinking ones.

The different toxicity, biological activity and physiological action of As(III) and As(V) require their distinct determination. EPA set the maximal concentration level for As(III) in drinking waters to 10 µg/L (11). This imposes the application of analytical techniques which must be selective and sensitive as well.

As it is known the arsenic species in water may undergo oxidation state conversion which depends on factors as pH, dissolved oxygen, presence of catalytic acting substances, etc. As known the oxygen dissolved in the water samples oxidizes As(III) to the less toxic form As(V) at low pH and presence of iron compounds within hours (6-10). This time is long enough to be changed the As(III)/As(V) ration and hence the real sample toxicity during the time of its transportation to the analytical laboratory. The HNO<sub>3</sub> added to the water samples to prevent hydroxides precipitation according to the sample conservation procedures favors this process. That is why the only way to obtain reliable data about the real arsenic species concentrations and the real water toxicity is their determination “*in situ*”.

The Atomic Absorption Spectrometry (AAS) (2, 3), the Inductively Coupled Plasma (ICP) (4) and the High Performance Liquid Chromatography (HPLC) (5) require heavy, complicated and expensive laboratory equipment not applicable for “*in situ*”

determination. On the other hand some of the spectral methods such as AAS are not able to distinguish the arsenic species, determining “total” arsenic only. The AAS sensitivity is not satisfactory even with the application of the hydride system as well. In case of complicated matrixes containing relatively high concentration of some impurities, the AAS and ICP require preliminary laboratory As(III) separation from the matrix to prevent damaging of the equipment due to the high temperature salts crystallization.

The electroanalytical techniques such as Square Wave Anodic Stripping Voltammetry (SWASV), Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV) and Differential Pulse Voltammetry (DPP) however provide high sensitivity and resolution (12-18) allowing the direct As(III) determination even in high salt containing matrixes applying simple and portable equipment. On the other hand the two main arsenic oxidation forms As(III) and As(V) can be easily distinguished since As(V) is not electrochemically active (19). Thus, after the As(III) quantification, the As(V) is reduced chemically by KJ for example to As(III) which is determined again. As(V) concentration is found by the difference between the two As(III) quantifications (1).

The working electrodes based on mercury (mercury drop or mercury thin film) usually applied in the As(III) voltammetric determinations provide excellent electrochemical properties such as wide potential window and always clean surface. The toxicity of mercury however strongly limits its application as an electrode material. In attempt to replace the toxic mercury, some solid materials such as Au, Pt, carbon (graphite, glassy carbon, carbon paste, BDD) were tested until now as working electrodes. It was found for example that gold performs higher hydrogen overpotential than platinum, resulting in lowering of the hydrogen evolution during the pre-deposition stage of the stripping determination.

If applied for stripping As(III) determination the intermetallic Au-As(0) compound formed on the gold electrode surface during the electro-deposition results in higher and sharper oxidation peaks compared with platinum working electrode (20) favoring the Au application for As(III) determination. The response of both, gold and platinum electrodes however is strongly depended upon the past history of the electrode surface. The surface pretreatment and oxide film formation greatly alter the electrode reaction kinetics (21). Reproducible results can be obtained after carefully controlled electrode pretreatment only or by the application of disposable electrodes (22). The main disadvantage of the gold electrodes, the “memory effect” is manifested itself as dependence of the height and the potential of the registered peak on the electrode history.

The “memory effect” does not appear on Boron Doped Diamond Electrode (BDDE) combining its wide potential window with a high chemical and extremely high electrochemical stability. All these properties make this material suitable for application in As(III) determination (23, 24). BDD’s are passive in nature and do not interact or bind to organic pollutants nor do they catalyze the oxidation of pollutants present in the determined water samples (25).

Yamada et al. (24) introduced recently the application of activated by Au nanoparticles BDD electrode for As(III) quantification. On the other hand, as it is known, the TiO<sub>2</sub> performs adsorptive properties to As(III) used in the commercial As(III) adsorbents such as

Adsorbisia™ Gto™ produced by Dow Chemical for example. Manivannan et al. (26) developed a simple electrochemical technique for TiO<sub>2</sub> deposition on BDD surface based on the procedure applied by Kavan et al. for TiO<sub>2</sub> deposition on indium tin oxide (27).

Combining the electrochemical stability and wide potential window of the BDD with the adsorption property of the TiO<sub>2</sub> toward As(III), a solid electrode was developed performing increased sensitivity toward the As(III) quantification. Its characterization in terms of sensitivity of As(III) stripping determination is the goal of the present work.

## **Experimental**

### Electrochemical cell and instrumentation

A model POL 150 Tracelab Polarographic Analyzer (Radiometer Copenhagen) controlled by a PC was employed together with an especially modified EG&G PAR model 303A electrode stand. The glass capillary was removed and replaced by the BDD electrode using a special support. The 10 ml glass electrochemical cell, the reference Ag/AgCl/3M KCl electrode and the Pt wire counter electrode were the PAR 303A stand original ones. An EG&G PAR Model 305 Stirrer was used during the deposition step of the stripping determination.

### Reagents

All the reagents were of analytical grade purity. Standard solution of As(III) (1000 mg/l) were used for more diluted stock solution preparation used daily. The deionized water produced by MiliQ reverse osmoses installation (Millipore) was employed for the preparation of all the solutions. The supporting electrolyte was 0.1 M PBS (pH=5). The As(III) low concentrated solutions were prepared directly in the electrochemical cell using small volume (μl) of the diluted stock solution automatic pipettes.

### BDD electrode preparation and modification with Au nanoparticles

Pieces measured 5 x 5 mm of Si(100) wafer, covered by highly boron doped diamond (BDD) providing a good electrical conductivity were fixed on acrylic stick supports. The electrical contact was made on the face side of the BDD to avoid the wafer resistance. A small drop of a silver conducting paste cured at ambient temperature was put in contact with a very small part of the BDD surface and a thin wire, the other end of which was connected to the electrode terminal. The BDD contact area was insulated by a drop of fast cured at room temperature acrylic resin. The BDD surface was used vertically to avoid the accumulation of gas bubbles produced on its surface during the electrochemical processes.

The BDD electrode activation by Au nanoparticles deposition was made as described without any modifications according to the procedure applied by Yamda (24), using very low (50 μM/l) concentration of gold salt in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## Results and discussion

### BDD electrode modification with TiO<sub>2</sub>

The procedure proposed by Kavan et al. (26) for deposition on indium tin oxide, later improved by Manivannan et al. (27) and adapted for BDD modification with TiO<sub>2</sub> was applied in the present work for BDD modification with TiO<sub>2</sub>. The TiO<sub>2</sub> was deposited electrochemically at constant potential from diluted (50 mM/L) aqueous solution of TiCl<sub>3</sub> at pH 2 following the Manivannan et al. procedure (27). The maximal coverage percentage of the BDD surface by TiO<sub>2</sub> was determined to be about 73% using SEM micrographs (Figure 1).

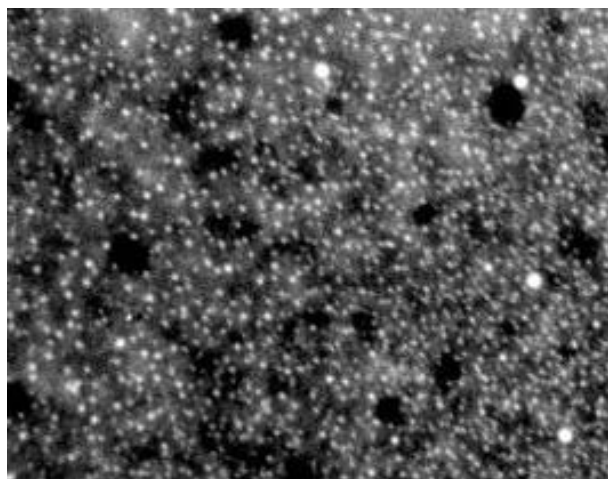


Figure 1. SEM picture of the modified BDD surface. Visible area: 4 x 3  $\mu\text{m}$

Two types of modified BDD electrodes were employed for As(III) concentration determination: (a) activated by Au nanoparticles only and (b) activated by Au nanoparticles and modified with TiO<sub>2</sub>. The obtained results allowed to evaluate the influence of the TiO<sub>2</sub> adsorption properties on the sensitivity of the As(III) determination.

Six identical BDD electrodes were modified (activated) by Au nanoparticles, applying the procedure developed by Yamada mentioned above. Five of them (from number 2 to number 6 in Table I) were modified by TiO<sub>2</sub> as well applying five different deposition times at same conditions, obtaining thus different percentages of surface coverage. No thermal annealing at 450°C according to the procedure proposed by Kavan (26) was applied.

### Voltammetric measurements

The Square Wave Anodic Stripping Voltammetry (SWASV) was used as As(III) quantification technique in all the experiments. During the deposition step performed at a potential value of  $-400$  mV, a reduction of As(III) to As(0) occurred. During the dissolution step the deposited on the electrode surface As(0) monolayer is oxidized back to As(III) at a potential value near to 0.00 V (Ag/3M AgCl).

Because of the negligible conductivity of the deposited As(0) due to its semiconductor properties, a monolayer film only can be formed on the BDD electrode surface during the electrolysis, making complicated the application of all type of solid electrodes in As(III) stripping determination. The long electrochemical deposition, applied at high As(III) concentrations and small electrode areas leads to complete covering of the entire electrode surface by As(0) monolayer, which small electrical conductivity prevent the further development of the process. As a result, the dissolution step yields peaks having equal heights not dependent on As(III) concentration, corresponding to the deposited As(0) monolayer, thus limiting the quantification linear response range. To avoid this problem a preliminary determination to adjust the deposition time according to the As(III) concentration and electrode area must be performed.

The presence of TiO<sub>2</sub> affects the deposition step of the stripping determination only resulting in an increase of the local As(III) concentration on the BDD electrode surface (X=0), due to the TiO<sub>2</sub> adsorptive properties towards As(III). As a result, the quantity of the deposited As(0) increase compared with the activated with Au only BDD electrode at same conditions. As a result the height of the registered peak increases.

A family of SWASV curves for As(III) in the concentration range from 0 to 50 ppb in phosphate buffer solution with pH=5 supporting electrolyte registered with the Au/TiO<sub>2</sub> modified BDD electrode of 25 mm<sup>2</sup> and 73 % of coverage are presented in Figure 2. The stripping parameters were the following: deposition potential, E<sub>dep</sub>= -0.4 V, deposition time, T<sub>dep</sub>=60 s.

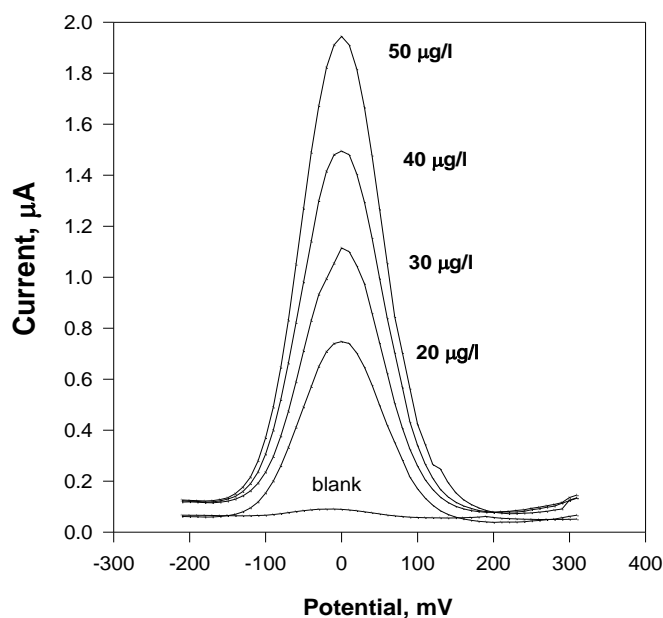


Figure 2. Family of SWASV curves for As(III) in the concentration range from 0 to 50 ppb in PBS (pH=5) with Au/TiO<sub>2</sub> modified BDD electrode with 73 % TiO<sub>2</sub> coverage

### Influence of TiO<sub>2</sub> coverage percentage (deposition time) on As(III) SWASV peak height

As shown in Table I the increased coverage percentage of the BDD surface by TiO<sub>2</sub> controlled by deposition time results in increase of the registered by SWASV As(III) peaks. This effect however appears for the highest (>45%) coverage percentages only.

Table I. Dependence of the peak height on TiO<sub>2</sub> coverage percentage of activated BDD

<i>Number of electrode</i>	<i>Percentage of coverage by TiO<sub>2</sub>, %</i>	<i>Peak Height Increase, %</i>
1	0	0
2	22	0
3	31	0
4	45	3.4
5	58	22.1
6	73	49.7

This fact can be explained by the random (chaotic) distribution of the TiO<sub>2</sub> and Au nanoparticles on the BDD surface. Since the Au nanoparticles serve as active zones of As(0) depositions during the first step of the stripping analysis, the TiO<sub>2</sub> nanoparticles must be located very near around to appear the effect of the As(III) adsorption by TiO<sub>2</sub>. That is why the higher TiO<sub>2</sub> coverage of the BDD surface increases the probability of TiO<sub>2</sub> nanoparticles deposition near the Au ones, increasing thus the adsorption effect of the TiO<sub>2</sub> toward As(III).

Curve B in Figure 3 presents the calibration plot based on the measurement series partly shown in Figure 2, performed with Au-73 % TiO<sub>2</sub> modified electrode, while the curve A corresponds to the same As(III) concentrations at same conditions but registered with the application of Au activated only BDD electrode.

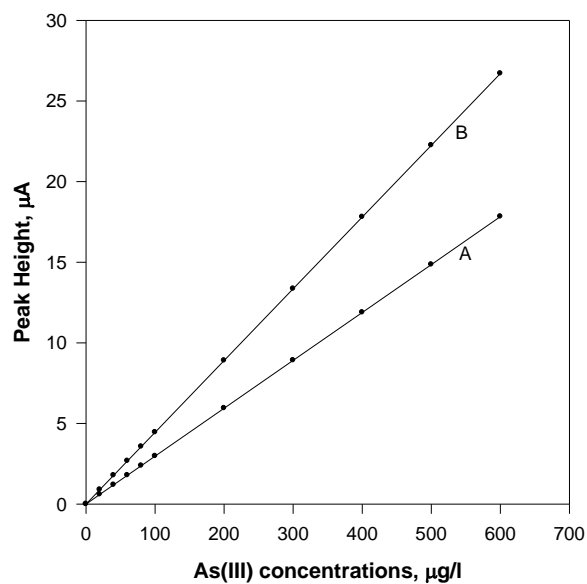


Figure 3. Calibration curves for 0 to 500 ppb As(III) in PBS, pH=5. Curve A: Au only modified BDD electrode; curve B: Au/TiO<sub>2</sub> modified BDD electrode, 73 % coverage.

### Conclusion

Highly Boron Doped Diamond electrodes (BDD) activated by Au nanoparticles were modified electrochemically by TiO<sub>2</sub> and applied for As(III) determination. The adsorption properties of TiO<sub>2</sub> deposited on the BDD electrode surface results in sensitivity increase of the As(III) SWASV determinations with 49.7% at maximum surface coverage by TiO<sub>2</sub> of 73 % compared with the non modified BDD electrode. The small coverage percentages (< 45 %) do not affect the sensitivity of quantification due to the random (chaotic) distribution of the Au and TiO<sub>2</sub> nanoparticles.

### Acknowledgement

This work was supported by research grants: 91241/SNI 1, 2008 of CONACYT Mexico and 2409 of the “13 Convocatoria de Proyectos de Investigación” of the UABC, Mexicali, Mexico.

### References

1. D. Hung, O. Nekrassova and R. Compton, *Talanta*, **64**, 269 (2004).
2. M. Sager, *Fuel*, **72**, 1327 (1993).
3. Pei Liang and Rui Liu, *Anal. Chim. Acta*, **602**, 32 (2007).
4. K. Jitmanee, O. Mitsuko and M. Shoji, *Talanta*, **66**, 529 (2005).
5. O. Shuvaeva, O. Koscheeva and N. Beisel, *Anal. Sci.*, **17**, 179 (2001).
6. S. Hug, L. Canonica, M. Wegelin, D. Gechter and U. Von Gunten, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2114 (2001).
7. A. Voegelin and S. Hug, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 972 (2003).
8. O. Leupin and S. Hug, *J. Water Res.*, **39**, 1729 (2005).
9. S. Hug, O. Leupin *Environ Sci Technol* **37**, 2734 (2003).
10. Kim Myoung-Jin and J. Nriagu, *Sci. Total Environ.*, **247**, 71 (2000).
11. B. K. Mandal and K. T. Suzuki, *Talanta*, **58** 201 (2002).
12. M. Leandro, P. Nascimento and D. Bohrer, *Quim. Nova*, **27**, 261 (2004).
13. Y. He, Y. Zheng, M. Ramnaraine and D. Locke, *Anal. Chim. Acta*, **511**, 55 (2004).
14. M. Esteban, C. Arino, I. Ruisanchez, M. Larrechi and F. Rius, *Anal. Chim. Acta*, **285**, 193 (1994).
15. G. Henze, W. Wagner and S. Sander, *Fr. J. Anal. Chem.*, **358**, 741 (1997).
16. E. X. Dai and R. G. Compton, *Electroanalysis*, **17**, 1325 (2005).
17. E. X. Dai, O. Nekrasova, M. Hyde and R. G. Compton, *Anal. Chem.*, **76**, 5924 (2004).
18. C. Prado, S. J. Wilkins, F. Marken and R. G. Compton, *Electroanalysis*, **14**, 262 (2002).
19. D. Myers and J. Osterioug, *Anal. Chem.*, **45**, 267 (1973).
20. G. Forsberg, J. O’Laughl, R. Megargle and S. Koirtyohann, *Anal. Chem.*, **47**, 1586 (1975).

21. D. G. Davis, *Talanta*, **3**, 335 (1960).
22. S. Laschi, G. Bagni, I. Palchetti and M. Mascini, *Anal Letters*, **40**, 3002 (2007).
23. Y. Song and G. M. Swain, *Anal. Chem.*, **79**, 2412 (2007).
24. D. Yamada, T. A. Ivandini, M. Komatsu, A. Fujishima and Y. Einada, *J. Electroanal. Chem.*, **615**, 145 (2008).
25. D. Gandini, P.A. Michaud, I. Duo, E. Mahé, W. Hänni and A. Perret, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, Ed. MYU, Tokyo, JP, **9/5** 303 (1999).
26. L. Kavan, B. O'Regan, A. Kay and M. Grätzel, *J. Electroanal. Chem.*, **346**, 291 (1993).
27. A. Manivannan, N. Spataru, K. Arihara and A. Fujishima, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, C138 (2005).

## IN-SITU AS(III) DETERMINATION IN PRESENCE OF PB(II) BY DIFFERENTIAL ALTERNATIVE PULSES VOLTAMMETRY

**Roumen Zlatev\***, Margarita Stoytcheva, Benjamin Valdez And Mafalda Argüelles

Engineering Institute of UABC

Bldv. Benito Juárez s/n, 21280 Mexicali, B.C. México

e-mail: roumen@iing.mxl.uabc.mx

The Differential Alternative Pulses Voltammetry (DAPV) introduced by the author earlier<sup>1</sup> combines the high sensitivity of the Differential Pulse Polarography (DPP) and the high resolution power of the second order polarographic techniques. The small peaks half-width and the shape of the DAPV curve, as second derivative of the polarographic wave allow direct simultaneous determination of species having very small  $E_{1/2}$  difference as well as at high concentration ratios using the peaks situated at both side of the zero line (Figure 1).

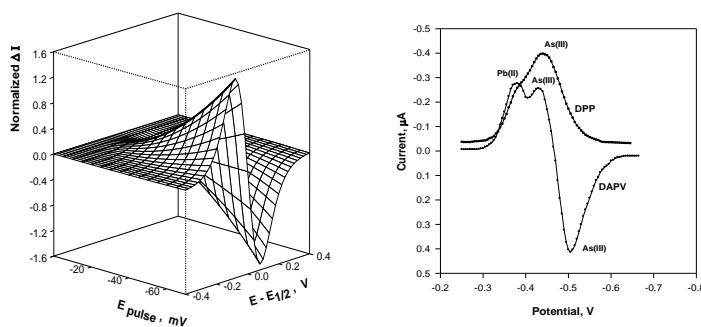


Figure 1. Theoretical DAPV curves (left); Pb(II) and As(III) at 0.5:1 ratio DPP and DAPV polarograms in HCl (right)

DAPV was applied for direct determination of As(III) in ground water containing also Pb(II) using HCl as supporting electrolyte where the As(III)/Pb(II)  $E_{1/2}$  difference is about 40 mV. No chemical pretreatment procedure was applied for analyte separation. Complete peak overlapping occurs at 0.5:1 Pb(II) to As(III) concentration ratio applying DPP, while the DAPV application yields distinct peaks registration up to ratio as high as 12:1. The DAPV allows reliable, rapid, simple and precise *in-situ* As(III) determination preventing thus its oxidation to electrochemically inactive As(V) by the oxygen during the sample transportation to the analytical laboratory.

This work was supported by research grants: # 91241 (SNI 1), 2008 from CONACYT, Mexico and # 2409 (13 Convocatoria de Proyectos de Investigacion) from UABC, Mexicali, Mexico.

### REFERENCES

1. Zlatev R., Stoytcheva M, Valdez B., Magnin J-P., Ozil P.: Electrochem. Comm, 8, 1699,(2006)
2. Kraus T., Buděšinský M., Závada J.: Carbohydr. Res. 304, 81 (1997).

3. Kuneš J., Hrabálek A., Pour M., Pilař M., Waisser K., Odlerová Ž.: *Zh. Org. Chim.* 34, 786 (1998).