

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA**

**SENSORES ELECTROQUÍMICOS
PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ARSÉNICO
EN AGUA**

TESIS

que para obtener el grado de

DOCTOR EN QUÍMICA

Presenta:

Q. SANDRA PERLA MÉNDEZ CORTÉS

Director:

DR. CARLOS ANDRÉS GALÁN VIDAL

Mineral de la Reforma, Hidalgo, 2010

***El presente trabajo fue realizado en el Laboratorio 1
Área Académica de Química
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo***

Los trabajos listados a continuación fueron presentados en diversos eventos académicos y son parte de los resultados generados.

- 1 Determinación electroquímica de arsénico (III) mediante un electrodo desechable de plata. Galán Vidal, C. A., Méndez Cortés, S. P., Rodríguez Ávila, J. A., Álvarez Romero G. A., Páez Hernández, M. E. Hernández Cruz, M. XXII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. Pachuca, Hidalgo. 27 Mayo-1° Junio 2007
- 2 Desarrollo de un sensor electroquímico de segunda especie para la determinación de arsénico (V). Méndez Cortés S. P., Galán Vidal, C.A., Rodríguez Ávila J.A. XXII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. Pachuca, Hidalgo. 27 Mayo-1° Junio 2007
- 3 As(III) quantification by square wave anodic stripping voltammetry at planar silver electrode. S. P. Méndez Cortés, C. A. Galán Vidal, J. A. Rodríguez, G. A. Álvarez Romero, M. E. Páez Hernández, M. Hernández Cruz. 12th International Conference on Electroanalysis. Praga, República Checa. . 16-19 Junio 2008
- 4 Determinación de arsénico (III) mediante un electrodo de carbón vítreo por SWASV. Sandra Perla Méndez Cortés, Carlos Andrés Galán Vidal, José Antonio Rodríguez Ávila, Giaan Arturo Álvarez Romero, María Elena Páez Hernández. XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. Puerto Vallarta, Jalisco. 31 mayo-5 Junio 2009
- 5 Cuantificación de arsénico (III) por voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada sobre un electrodo de carbón vítreo. S. P. Méndez Cortés, C. A. Galán Vidal, J. A. Rodríguez Ávila, G. A. Álvarez Romero, M. E. Páez Hernández. Primer Foro Estudiantil: Jóvenes en el Desarrollo de la Ciencia de la UAEH. Pachuca, Hidalgo. 26 agosto 2009

Las publicaciones generadas durante el presente trabajo se listan a continuación:

- 1 Electrochemical assay of arsenic (III) by square wave anodic stripping voltammetry at a silver disposable screen printed electrode. Carlos Andrés Galán Vidal, Sandra Perla Méndez Cortés, José Antonio Rodríguez Ávila, Giaan Arturo Álvarez Romero, Ma. Elena Páez Hernández, Mónica Hernández Cruz. en: Electrochemistry and Material Engineering. Ed. M. Palomar. (Research Signpost). India 2007. Pags 67-80. ISBN 978-81-308-0205-3.
- 2 Determinación electroquímica de arsénico (III) mediante un electrodo desechable de plata. Galán Vidal, C. A., Méndez Cortés, S. P., Rodríguez Ávila, J. A., Álvarez Romero G. A., Páez Hernández, M. E. Hernández Cruz, M. Memorias en extenso del XXII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. 2007, ISBN 978-970-991-02-2
- 3 Desarrollo de un sensor electroquímico de segunda especie para la determinación de arsénico (V). Méndez Cortés S. P., Galán Vidal, C.A., Rodríguez Ávila J.A. Memorias en extenso del XXII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. 2007, ISBN 978-970-991-02-2
- 4 Determinación de arsénico (III) mediante un electrodo de carbón vítreo por SWASV. Sandra Perla Méndez Cortés, Carlos Andrés Galán Vidal, José Antonio Rodríguez Ávila, Giaan Arturo Álvarez Romero, María Elena Páez Hernández. Memorias en extenso del XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. 2009, ISBN 978-970-764-739-8
- 5 Square wave anodic stripping voltammetry determination of arsenic (III) onto carbon electrodes by means of co-deposition with silver. Sandra Perla Méndez Cortés, Carlos Andrés Galán-Vidal, José A. Rodríguez, Giaan Arturo Álvarez Romero and M. Elena Páez-Hernández. Sometido a Sensors, 2010

DEDICATORIA

A mi mamá Alicia

A mis hermanos Beto, Miguel y Liz

A mi sobrina Jessy

*Por todo su amor, apoyo y comprensión
Por ser parte de mi vida y dejarme ser parte de la suya
Gracias! Este logro es de todos!*

Con todo mi amor

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor Dr. Carlos Andrés Galán Vidal por la confianza depositada en mí al aceptarme en su equipo de trabajo, por su asesoría y apoyo.

A CONACyT por la beca otorgada.

A mi comité tutorial por sus sugerencias y correcciones.

Al Dr. José Antonio Rodríguez por su ayuda, sugerencias y comentarios durante el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Luis Felipe Juárez por su valiosa ayuda en el equipo de Absorción Atómica.

A mi mamá y hermanos porque son ustedes los que me impulsan a seguir siempre adelante, por todo el amor y la confianza y porque sin ustedes esto no hubiera sido posible.

A mi sobrina Jessy y a Celia la nueva integrante de mi familia gracias por su apoyo.

A Olga, Adriana, Bere, Felipe, Zefe y Flor por su amistad incondicional.

A Madai, Alida, Irmita, Judith, Julito, Alfredo por formar parte de esta etapa de mi vida.

RESUMEN

En la actualidad, la preocupación por la contaminación ambiental ha ido en aumento ya que cada vez es mayor el crecimiento de las industrias y con esto el número de desechos tóxicos que son arrojados al medio ambiente lo que incrementa los riesgos a la salud. En este sentido, uno de los contaminantes de especial interés es el arsénico, ya que la combinación de su alta toxicidad y amplia diseminación en el medio ambiente ha creado la necesidad de supervisar la cantidad que se encuentra en suelo y agua.

Diversos investigadores han propuesto técnicas para determinar los niveles de arsénico en varios medios, pero éstas son muy costosas y requieren de personal calificado para ser llevadas a cabo, por lo que no se consideran factibles para la monitorización directa en campo.

En el presente trabajo se desarrollaron diversas estrategias para obtener sensores electroquímicos económicos, sensibles y portátiles para la determinación descentralizada de arsénico en aguas conforme a las normas oficiales mexicanas, para el control de los niveles de dicho elemento.

Las estrategias investigadas incluyen el desarrollo de un electrodo de segunda especie basado en el electrodeposición de Ag_3AsO_4 sobre un electrodo de plata. Asimismo, se desarrollaron sensores potenciométricos mediante el electrodeposición de polipirrol dopado con arsenito o arsenato sobre electrodos de carbón vítreo a fin de generar el fenómeno de impresión molecular y conseguir la selectividad en la membrana.

Por otra parte se desarrollaron electrodos voltamperométricos para la cuantificación de As (III). Las alternativas investigadas involucran el uso de voltamperometría de redisolución anódica sobre electrodos de plata y carbón vítreo; además de sus contrapartes en electrodos serigráficos construidos con base en pastas termoplásticas comerciales cargadas con plata y grafito.

El trabajo realizado constituye el primer reporte del uso de la co-deposición de plata sobre electrodos de carbono para cuantificar arsénico. Las características de respuestas de las metodologías desarrolladas y los límites de detección alcanzados, permiten dar seguimiento a los niveles de arsénico en aguas conforme a las normas nacionales e internacionales.

SENSORES ELECTROQUÍMICOS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA

Contenido

1	Antecedentes y objetivos	1
1.1	Arsénico	2
1.2	Fuentes de contaminación de arsénico	3
1.3	Efectos sobre la salud	4
1.4	Países contaminados por arsénico	5
1.5	Límites permisibles	5
1.6	Técnicas analíticas para la determinación de arsénico	6
1.6.1	Espectrometría de Absorción Atómica por Generación de Hidruros y Espectrometría de Fluorescencia Atómica por Generación de Hidruros	8
1.6.2	Espectrometría de Absorción Atómica por Horno de Grafito	9
1.6.3	Plasma de acoplamiento inductivo con detector de masas y plasma de acoplamiento inductivo con espectrometría de fluorescencia atómica	9
1.6.4	Voltamperometría de redisolución anódica	10
1.6.5	Voltamperometría de redisolución catódica	10
1.6.6	Potenciometría	10
1.7	Objetivos	11
1.7.1	Objetivo general	11
1.7.2	Objetivos particulares	11
1.8	Referencias	12
2	Desarrollo de sensores potenciométricos para la cuantificación de arsénico	15
2.1	Introducción	16
2.2	Antecedentes	16
2.3	Metodología	19
2.3.1	Reactivos y soluciones	19
2.3.2	Equipo	19
2.3.3	Procedimiento de construcción de los electrodos	20
2.3.3.1	Electrodo de segunda especie	20
2.3.3.2	Electrodos basados en impresión molecular	21
2.4	Resultados y discusión	21
2.4.1	Electrodo de segunda especie	21
2.4.1.1	Optimización de las variables de la construcción de los	25

electrodos	
2.4.1.1.1 Régimen de electrodepósito de Ag_3AsO_4	25
2.4.1.1.2 Corriente de electrodepósito.	26
2.4.1.1.3 Tiempo de electrodepósito	27
2.4.1.1.4 Concentración de HAsO_4^{2-} en la solución de electrodepósito	28
2.4.1.2 Parámetros analíticos	29
2.4.1.2.1 Curva de calibración	29
2.4.1.2.2 Tiempo de vida	30
2.4.1.2.3 Interferencias	31
2.4.2 Electrodo potenciométricos basados en impresión molecular	32
2.4.2.1 Electrodo potenciométrico basado en impresión molecular sensible a As (V)	32
2.4.2.1.1 Parámetros analíticos	33
2.4.2.1.1.1 Curva de calibración	33
2.4.2.1.2 Interferencias	33
2.4.2.2 Electrodo potenciométrico basado en impresión molecular sensible a As(III)	34
2.4.2.2.1 Parámetros analíticos	34
2.4.2.2.1.1 Curva de calibración	34
2.4.2.3 Electrodo potenciométrico basado en la combinación de un electrodo de segunda especie e impresión molecular para As (V)	35
2.5 Referencias	36
3 Desarrollo y optimización de sensores voltamperométricos para la cuantificación de arsénico	38
3.1 Introducción	39
3.2 Antecedentes	39
3.3 Metodología	42
3.3.1 Reactivos y soluciones	42
3.3.2 Instrumentación	42
3.3.3 Construcción de los electrodos de trabajo	42
3.3.4 Reducción de arsénico (V)	43
3.3.4.1 Reducción de arsénico (V) utilizando sulfito de sodio	43
3.3.4.2 Reducción de arsénico (V) utilizando L-cisteína	43
3.3.5 Determinación de arsénico por HG-AAS	43
3.4 Resultados y discusión	44
3.4.1 Electrodo de plata	44
3.4.1.1 Electrodo serigráfico de plata	44
3.4.1.1.1 Efecto del proceso de desoxigenación	46

3.4.1.1.2 Optimización de la frecuencia, potencial y tiempo de depósito	47
3.4.1.1.2.1 Estudio de la frecuencia	47
3.4.1.1.2.2 Potencial de reducción	48
3.4.1.1.2.3 Tiempo de deposición	49
3.4.1.1.3 Parámetros analíticos	50
3.4.1.1.4 Interferencias	51
3.4.1.2 Electrodo cilíndrico de plata	54
3.4.1.2.1 Pretratamiento del electrodo cilíndrico de plata	54
3.4.1.2.2 Parámetros analíticos	56
3.4.2 Electroodos de carbono	59
3.4.2.1 Electrodo de carbón vítreo	60
3.4.2.1.1 Optimización de paso de potencial, amplitud y frecuencia	61
3.4.2.1.2 Parámetros analíticos	64
3.4.2.1.3 Optimización Box-Benhken	65
3.4.2.1.4 Optimización Box-Benhken a partir de un punto de partida con respuesta mayor	70
3.4.2.1.5 Parámetros analíticos utilizando las condiciones óptimas obtenidas por DBB	74
3.4.2.1.6 Interferencias	75
3.4.2.2 Electroodos serigráficos de grafito	76
3.4.2.2.1 Pretratamiento para los electrodos serigráficos de grafito	77
3.4.2.2.2 Optimización Box-Behnken	77
3.4.2.2.3 Análisis de lotes de electrodos serigráficos de grafito	82
3.4.2.2.4 Parámetros analíticos	82
3.5 Reducción de arsénico (V)	84
3.5.1 Reducción de arsénico (V) utilizando sulfito de sodio	85
3.5.2 Reducción de arsénico (V) utilizando L-cisteína	86
3.6 Aplicación	87
3.7 Referencias	89
4 Conclusiones y perspectivas	92
4.1 Conclusiones	93
4.2 Perspectivas	94

Capítulo 1

Antecedentes y Objetivos

1.1 Arsénico

El arsénico (As) es un elemento que se encuentra en el núcleo, en las arcillas y en las porciones ricas en sulfuros de la tierra, siendo los fluidos hidrotermales los responsables del transporte y concentración de arsénico en la corteza terrestre. Comprender las propiedades químicas del arsénico y su comportamiento en la naturaleza es extremadamente importante, ya que estos conocimientos son imprescindibles para predecir los riesgos medioambientales y de salud que este elemento representa, así como para desarrollar y elegir tecnologías económicas y efectivas para el tratamiento de desechos y la remediación de los sitios contaminados que lo contengan [Henke, 2009].

Los estados de oxidación más comunes del arsénico son -3 (arsenuros), 0 (elemental), +3 (arsenitos trivalentes) y +5 (arsenatos pentavalentes). En presencia de agua superficial, los minerales que contienen arsenuros y arsenosulfuros se oxidan a arsenatos, por lo que esta forma de arsénico es la que se encuentra mayoritariamente presente en agua [Henke, 2009]. La movilidad y toxicidad del arsénico son determinadas por su estado de oxidación, muchas de estas especies químicas pueden ser transformadas debido a la actividad biológica y otros cambios en el medioambiente tales como el potencial de oxidación-reducción y pH. Las principales especies de arsénico presentes en el agua son el arsénico (V) y el arsénico (III) y en menor cantidad sus compuestos orgánicos metilado y dimetilado (Figura 1.1) [Hung, 2004].

La toxicidad del arsénico depende de su forma química, los compuestos inorgánicos son más tóxicos que sus compuestos orgánicos; siendo en orden ascendente del menos tóxico al más dañino: As^0 < compuestos de arsonio < arsenatos (V) < arsenóxidos (III) < arsenitos (III) < arseninas [Dunnette, 2004].

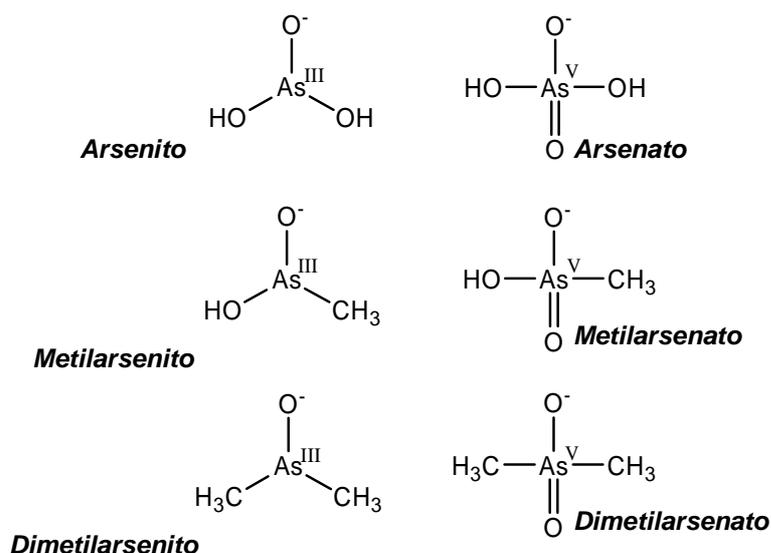


Figura 1.1 Especies de arsénico encontradas en agua.

1.2 Fuentes de contaminación de arsénico

Durante siglos, los humanos han utilizado compuestos que contienen arsénico, especialmente realgar (As_4S_4), orpimento (As_2S_3) y arsenolita (As_2O_3) en una gran variedad de productos, entre los cuales se incluyen pigmentos, medicinas, aleaciones, pesticidas, líquidos para embalsamar y como depilatorio en los procesos de tratamiento de pieles [Henke, 2009].

El arsénico es el vigésimo elemento en abundancia en la corteza terrestre y su presencia se atribuye principalmente a la acción volcánica. Así, la contaminación en el agua por este elemento es principalmente debida a la erosión y lixiviación de los cerca de 200 minerales que lo contienen, siendo el más común la arsenopirita. [Majid, 2006]. Aunque la contaminación del agua por arsénico es mayoritariamente de índole natural, este elemento también puede ser encontrado en el medio ambiente como resultado de una gran variedad de aplicaciones industriales como pesticidas, tratamientos de piel y algodón, manufactura de aleaciones y metales, refinamiento de petróleo y quema de desechos y combustibles. Estas actividades

son responsables de una gran contaminación por este elemento en todo el mundo [Melamed, 2004].

1. 3 Efectos sobre la salud

El arsénico es conocido como un elemento tóxico por lo que la Agencia de Protección Ambiental (EPA) y la Organización Mundial de la Salud (WHO por sus siglas en inglés) lo considera como un elemento carcinogénico [Melamed, 2004]. Entre los diversos efectos adversos que causa a la salud se han reportado enfermedades en la piel como melanosis, leucomelanosis, keratosis, hiperkeratosis, gangrena y cáncer [Huang, 1999]; enfermedades vasculares, cardiovasculares, gastrointestinales, genotóxicas y mutagénicas [Hung, 2004]; así como diversas formas de cáncer en pulmón e hígado. En general, las formas orgánicas e inorgánicas de arsénico (III) son más tóxicas en los humanos que el arsénico (V). La exposición a arsénico se puede dar a través de la inhalación, absorción dérmica e ingestión de comida, agua o suelo [Henke, 2009].

El metabolismo y disposición de arsénico inorgánico depende principalmente de su estado de oxidación. Como ha sido mencionado anteriormente, los dos estados de oxidación de arsénico inorgánico a los cuales se encuentran expuestos los humanos en el medioambiente son el As (III) y As (V) [Henke, 2009].

La exposición por inhalación resulta de las emisiones industriales, humo del cigarro y emisiones de gases que resultan de la combustión de plantas de carbón. En el aire, el arsénico se adsorbe en partículas que al ser inhaladas se depositan en la superficie de los pulmones y este se absorbe en el cuerpo. La cantidad de arsénico inhalado depende del tamaño de la partícula y su absorción es función directa de la solubilidad de su forma química.

Estudios de la ingesta controlada en humanos indican que el arsénico en sus dos formas puede ser absorbido en el tracto gastrointestinal. Entre el 45 y 75% de la

dosis de arsénico es excretada a los pocos días, lo cual sugiere que la absorción gastrointestinal de este elemento es relativamente rápida [Henke, 2009].

Los riesgos asociados con la absorción dérmica de arsénico inorgánico son generalmente bajos y se limitan a irritación dérmica. La ingestión de este elemento es considerablemente tóxica, aunque en menor medida que su inhalación, la cual puede ser fatal [Sigma Aldrich, 2009a, 2009 b, 2010].

La toxicidad del arsénico es debida a la afinidad que presenta al azufre del grupo sulfhidrilo presente en las enzimas que controlan la velocidad de las rutas metabólicas, así como por su similitud estructural con el grupo fosfato que participa en los procesos relacionados con el DNA; de ahí su efecto mutagénico y cancerígeno [Dunnette, 2004]

1.4 Países contaminados por arsénico

Niveles tóxicos de arsénico han sido detectados en fuentes de agua subterránea en diversos países del mundo tales como Argentina, Bangladesh, Canadá, Chile, Hungría, India, Japón, Polonia, Estados Unidos, China, Nueva Zelanda, Taiwan y México [Cavicchioli, 2004 y Majid, 2006], creando un riesgo para la salud de la gente que la consume. El incremento de consumo humano de agua subterránea contaminada en estas áreas durante los últimos 20 años está detrás del inicio del envenenamiento en masa de miles de habitantes en estos países [Simm, 2005].

1.5 Límites permisibles

Debido a que el arsénico es un elemento omnipresente en el medio ambiente, existe la necesidad de regular y monitorizar los sitios donde sean desechados contaminantes que contengan arsénico y los sitios en donde éste elemento se encuentre naturalmente. La EPA y la WHO han establecido un límite máximo permisible en agua para consumo humano de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsénico total [WHO,

2001] con la finalidad de reducir los riesgos a la salud de la población que se encuentra en contacto con agua contaminada con este elemento. En México también se ha establecido un límite máximo permisible por las Normas Oficiales Mexicanas en agua para consumo humano; aunque en este caso es de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ [NOM-127-SSA1-1994]. Asimismo, existen regulaciones para controlar la descarga de arsénico en aguas [NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-002-ECOL-1996] como se muestra en las tablas 1.1 y 1.2.

Tabla 1.1: Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales [NOM-001-SEMARNAT-1996].

		Arsénico (mg L^{-1})	
		PM	PD
Ríos	Riego agrícola	0.2	0.4
	Público urbano	0.1	0.2
	Protección de vida acuática	0.1	0.1
Embalses naturales	Uso en riego agrícola	0.2	0.2
	Uso público urbano	0.1	0.2
Aguas costeras	Explotación pesquera, navegación y otros usos	0.1	0.2
	Recreación	0.2	0.4
	Estuario	0.1	0.2

PM: Promedio mensual; PD: Promedio diario.

Tabla 1.2: Límites permisibles de arsénico en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal [NOM-002-ECOL-1996].

	Promedio mensual	Promedio diario	Instantáneo
Arsénico/ mg L^{-1}	0.5	0.75	1

1.6 Técnicas analíticas para la determinación de arsénico

Los procesos naturales en el medio ambiente crean las condiciones para que una gran variedad de especies de arsénico estén presentes y en constante transformación. El análisis de muestras medioambientales puede demandar cuantificarlo o tan solo confirmar su presencia. No obstante, es cada vez más importante establecer todas y cada una de las formas químicas del arsénico

presentes en la muestra original debido a su diferente toxicidad; este proceso es conocido como especiación y cada día adquiere mayor relevancia. La diversidad de formas químicas que puede tener el arsénico y la posible interconversión de ellas debido a cambios de temperatura, pH, oxigenación, etc., hace que el muestreo y la preservación de la muestra sean particularmente críticos [Melamed, 2004]; en consecuencia, la exigencia de las normas oficiales y la meta de la mayoría de las técnicas medioambientales es la determinación de arsénico total.

Debido a la importancia de conocer la concentración de arsénico, una gran gama de métodos analíticos se han desarrollado para la detección de arsénico en diversas muestras (Figura 1.2) [Mays, 2009].

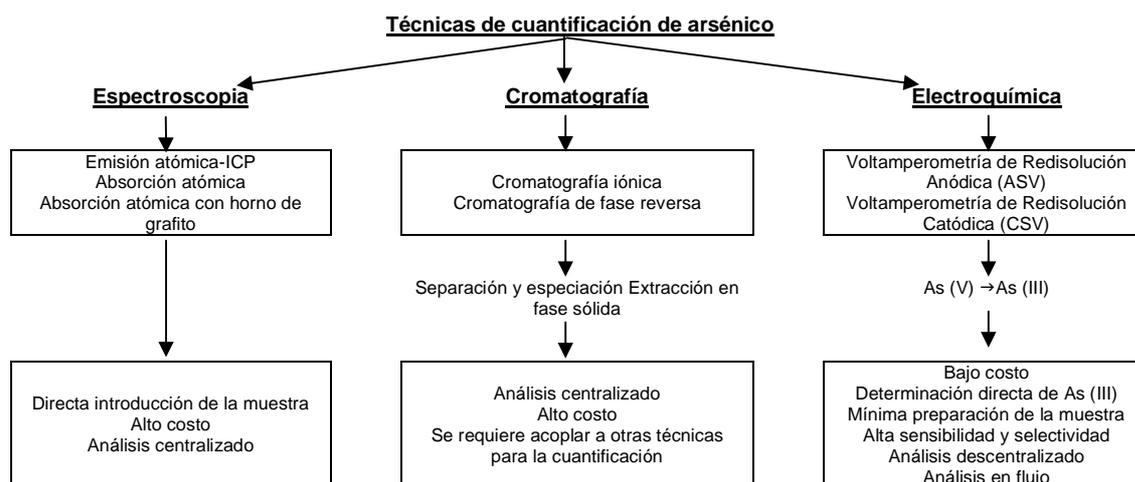


Figura 1.2. Métodos analíticos para la cuantificación de arsénico y sus características

Para este propósito, una gran variedad de métodos analíticos han sido desarrollados y bien establecidos para la determinación de las especies de arsénico. Dentro de la variedad de métodos analíticos que han sido desarrollados y bien establecidos para la determinación de las especies de arsénico destacan la Espectrometría de Absorción Atómica con Generación de Hidruros (HG-AAS), Espectrometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito (GF-AAS), Plasma de acoplamiento inductivo con detector de masas (ICP-MS), Espectrometría de

Fluorescencia Atómica (AFS), Fluorescencia de Rayos X y Análisis por Activación de Neutrones (NAA) los cuáles permiten la determinación precisa de niveles traza de arsénico, aunque no la especiación. Las técnicas descritas para la determinación de arsénico son complicadas, requieren de pretratamiento de la muestra, consumen tiempo en llevarlos a cabo y requieren de personal calificado para el manejo de los equipos utilizados. Además de ser costosas, no se puede realizar análisis *in-situ* por lo que se requiere de transporte de la muestra al laboratorio [Mays, 2009].

En contraparte, los métodos electroanalíticos tales como voltamperometría de redisolución, potenciometría y polarografía de diferencial de pulsos han sido reportados para la determinación de arsénico en bajas concentraciones en aguas naturales; tienen la ventaja sobre los métodos espectroscópicos en sensibilidad, selectividad y factibilidad de especiación para el análisis de arsénico en aguas [Jiajie, 2007].

1.6.1 Espectrometría de Absorción Atómica por Generación de Hidruros y Espectrometría de Fluorescencia Atómica por Generación de Hidruros.

La HG es el método más popular para la detección de arsénico inorgánico, fue desarrollado como un método para la espectrometría de absorción atómica, utilizando como agentes reductores NaBH_4 o KBH_4 para la conversión de la muestra que contiene arsénico a su forma volátil (arsina). El procedimiento de generación de hidruros puede ser utilizado para la determinación de As (V) y As (III). La inclusión de la generación de hidruros incrementa la sensibilidad y reduce las posibles interferencias que contenga la muestra; sin embargo, los metales de transición pueden ser los principales interferentes al utilizar ésta técnica, esto debido a la reacción entre el metal de transición con el agente reductor con el que forma un precipitado y descompensa la evolución de los hidruros [Hung, 2004]. Los límites de detección alcanzados por estas técnicas son del orden de $0.05 \mu\text{g L}^{-1}$ para HG-AAS [Karthikeyan, 1999] y $0.023 \mu\text{g L}^{-1}$ [Yan, 2002] para HG-AFS.

1.6.2 Espectrometría de Absorción Atómica por Horno de Grafito.

Esta técnica es uno de los métodos espectrométricos que se puede llevar a cabo sin generación de hidruros. La técnica está basada en la absorción de átomos libres producidos por la muestra depositada en un pequeño tubo de grafito al cual se le aplican altas temperaturas mediante una resistencia eléctrica. Sin embargo, la mayoría de los métodos reportados para la detección de arsénico basados en GFAAS requieren de una preconcentración con la finalidad de incrementar la sensibilidad. La pérdida de arsénico durante la atomización del grafito se previene modificando la muestra con sales de níquel y paladio. Actualmente GF-AAS es una de las técnicas más confiables para la determinación de arsénico [Hung, 2004]. Los límites de detección de esta técnica están en el orden de $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ [Zhang, 2001].

1.6.3 Plasma de acoplamiento inductivo con detector de masas y Plasma de acoplamiento inductivo con espectrometría de fluorescencia atómica.

La técnica de ICP usa el plasma para ionizar los componentes de una muestra, las altas temperaturas del plasma atomizan y ionizan todas las formas de arsénico. ICP es utilizada en conjunto con otro tipo de técnicas analíticas tales como MS y AFS para eliminar algún tratamiento previo de la muestra el cual se requeriría en ausencia de ICP. La principal interferencia en este tipo de técnicas son las altas concentraciones de cloruros debido a la formación de cloruro de argón en el plasma ($^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$), el cual tiene la misma masa que el arsénico (^{75}As). ICP-MS es una de las principales técnicas utilizadas para la determinación de arsénico [Hung, 2004]. Los límites de detección alcanzados por esta sensible técnica están en el orden de $0.003 \mu\text{g L}^{-1}$ [Marawi, 1994].

1.6.4 Voltamperometría de redisolución anódica.

Es una de las técnicas electroquímicas más comunes para la determinación de arsénico a niveles de trazas en agua. La técnica consta fundamentalmente de dos etapas: inicialmente se impone un potencial adecuado para reducir el analito en la superficie del electrodo y posteriormente el depósito formado es re-oxidado mediante un barrido de potencial. La magnitud del pico anódico obtenido es proporcional a la cantidad del analito presente en la muestra [Clark, 2004]. Diversos electrodos de trabajo han sido utilizados para este procedimiento analítico. Han sido utilizados Au 46%, película de oro depositada sobre electrodos de carbono (carbón vítreo, grafito) 20%, Hg 16%, Pt 12%, Cu 4% y electrodos de diamante dopados con boro 2%. [Mays, 2009].

1.6.5 Voltamperometría de redisolución catódica.

Esta es una técnica clásica para la determinación de aniones. La técnica consta de dos etapas: la acumulación, que involucra el uso de una adsorción o deposición inducida para inmovilizar al analito en el electrodo de trabajo y posteriormente la redisolución mediante un barrido catódico [Cavicchioli, 2004]. Para la determinación de arsénico se utiliza principalmente como electrodo de trabajo el Hg, sin embargo, este presenta la desventaja de ser tóxico y genera problemas en la eliminación de los desechos. Recientemente para la determinación de arsénico se han utilizado electrodos de grafito con película de Bi, Hg (I) y Cu modificado con Hg (I) [Mays, 2009].

1.6.6 Potenciometría.

En esta técnica se utilizan sensores potenciométricos, cuyo proceso de reconocimiento es un evento vinculante selectivo el cual transforma la actividad iónica del analito de interés a una lectura de potencial [Wang, 1995]. Se han

desarrollado sensores potenciométricos para la determinación de arsénico, los cuales presentan buena selectividad para la determinación de As (V) debido a los elementos de reconocimiento utilizados [Ardakani, 2007; Barrado, 2006; Rodríguez, 2005 y Zheng, 1999].

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivo general

Considerando la importancia y necesidad de desarrollar metodologías analíticas sencillas, rápidas, confiables, económicas y portátiles para la cuantificación descentralizada de arsénico en aguas y reconociendo que los métodos electroquímicos son una alternativa compatible con estas pretensiones, el objetivo general del presente trabajo es:

Desarrollar y caracterizar sensores electroquímicos para cuantificar arsénico en medio acuoso con intervalo de respuesta y límite de detección conveniente para su seguimiento conforme a las normas oficiales mexicanas.

1.7.2 Objetivos particulares

Desarrollar y caracterizar un electrodo potenciométrico de segunda especie sensible a As (V) con base en un alambre de plata

Desarrollar y caracterizar un electrodo potenciométrico sensible a As (V) mediante electropolimerización de pirrol dopando con HAsO_4^{2-}

Desarrollar y caracterizar electrodos serigráficos y cilíndricos de plata para la determinación de As (III) mediante SWASV.

Desarrollar y caracterizar electrodos de carbono mediante un codepósito plata-arsénico para la determinación de As (III) mediante SWASV.

1.8 Referencias

Ardakani, M. M., Karimi, M. A., Mashhadizadeh, M. H., Pesteh, M., Azimi, M. S. y Kazemian, H. Potentiometric determination of monohydrogen arsenate by zeolite-modified carbon-paste electrode. *Int. J. of Environ. Anal. Chem.*, 2007, 87, 285.

Barrado, E., Rodriguez, J. A., Quinaz, M. B., Lima, J. L. F. C. Tubular potentiometric detector used to determine As(V) in sediment extracts by flow injection. *Int. J. of Environ. Anal. Chem.*, 2006, 86, 563.

Caviccholi, La-Scalea, M. A., Gutz, I. G. R. Analysis and speciation of traces of arsenic in environmental, food and industrial samples by voltammetry: a review. *Electroanal.*, 2004, 16, 697.

Clark, E., Fritsch, I. Anodic stripping voltammetry enhancement by redox magnetohydrodynamics. *Anal. Chem.*, 2004, 76, 2415.

Dunnette, D. A. y Morton, W. E. 2004. En : Dunnette, D. A. y Morton, W. E. 2004. *Arsenic in the Environment. Part II: Human Health and Ecosystem Effects.* Wiley-Interscience Publication. Health effects of environmental arsenic, 18.

Henke, K. R. *Arsenic: environmental chemistry, health threats, and waste treatment.* 2009, Wiley.

Huang, H., Dasgupta, P. K. A field-deployable instrument for the measurement and speciation of arsenic in potable water. *Anal. Chim. Acta*, 1999, 380, 27.

Hung, D. Q., Nekrassova, O., Compton, R. G. Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review. *Talanta*, 2004, 64, 269.

Jiajie, L. Nagaosa, Y. Cathodic stripping voltammetric determination of As(III) with in situ plated bismuth-film electrode using the catalytic hydrogen wave. *Anal. Chim. Acta*, 2007, 593, 1.

Karthikeyan, S., Rao, T. P., Iyer, C. S. P. Determination of arsenic in sea water by sorbent extraction with hydride generation atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 1999, 49, 523.

Majid, E., Hrapovic, S., Liu, Y., Male, K. B., Luong, J. H. T. Electrochemical determination of arsenite using a gold nanoparticle modified glassy carbon electrode and flow analysis. *Anal. Chem.*, 2006, 78, 762.

Marawi, I., Wang, J., Caruso, J. A. Graphite furnace hydride preconcentration and subsequent detection by inductively coupled plasma mass spectrometry *Anal. Chim. Acta*, 1994, 291, 127.

Mays, D. E., Hussam, A. Voltammetric methods for determination and speciation of inorganic arsenic in the environment—A review. *Anal. Chim. Acta*, 2009, 646, 6.

Melamed, D. Monitoring arsenic in the environment: A review of science and technologies for field measurements and sensors. U. S. Environmental Protection Agency. 2004, Washington.

NOM-001-SEMARNAT-1996, Diario Oficial de la Federación. (Antes NOM-001-ECOL-1996) Norma Oficial Mexicana, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

NOM-002-ECOL-1996, Diario Oficial de la Federación. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.

NOM-127-SSA1-1994, Diario Oficial de la Federación. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

Rodriguez, J. A., Barrado, E., Vega, M., Lima, J. L. F. C. Speciation of inorganic arsenic in waters by potentiometric flow analysis with on-line preconcentration. *Electroanal.*, 2005, 17, 504.

Sigma Aldrich, Material Safety Data Sheet versión 1.8. Product number 228699 (Sodium Metaarsenite), 2009a.

Sigma Aldrich, Material Safety Data Sheet version 3.1. Product number 363456 (Arsenic(V) oxide hydrate), 2010.

Sigma Aldrich, Material Safety Data Sheet version 3.1. Product number S9663 (Sodium arsenate dibasic heptahydrate), 2009b.

Simm, A. O., Banks, C. E., Wilkins, S. J., Karousos, N. G., Davis, J., Compton, R. G. A comparison of different types of gold-carbon composite electrode for detection of arsenic(III). *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, 381, 979.

Wang, J. *Electroanalysis and Biosensors. Anal. Chem.*, 1995, 67, 487.

WHO World Health Organization, Arsenic in drinking water, 2001 Fact sheet No. 210. Disponible en: www.who.int/mediacentre/factsheets/fs210/en/ (Diciembre, 2010).

Yan, X. P., Yin, X. B., He, X. W., Jiang, Y. On-line coupling of capillary electrophoresis to hydride generation atomic fluorescence spectrometry for arsenic speciation analysis. *Anal. Chem.*, 2002, 74, 3720.

Zhang, Q., Minami, H., Inoue, S., Atsuya, I., Fresenius J. *Anal. Chem.*, 2001, 370, 860.

Zheng, X. W., He, Y., Xie, Y. X. Molybdoarsenate heteroly acid potentiometric sensor and its application to the determination of arsenic(V). *Chin. J. of Anal. Chem.* 1999, 27, 1412.

Capítulo 2

DESARROLLO DE SENSORES POTENCIOMÉTRICOS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ARSÉNICO

2	DESARROLLO DE SENSORES POTENCIOMÉTRICOS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ARSÉNICO
----------	---

2.1 Introducción

En el presente capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en el desarrollo de electrodos potenciométricos para la cuantificación de As (V) y (III). Las estrategias investigadas incluyen el desarrollo de un electrodo de segunda especie basado en el electrodepósito de Ag_3AsO_4 sobre un electrodo de plata. Asimismo se desarrollaron sensores potenciométricos mediante el electrodepósito de polipirrol dopado con arsenito o arsenato sobre electrodos de carbón vítreo a fin de generar el fenómeno de impresión molecular y conseguir la selectividad en la membrana.

Aunque algunos de los desarrollos demostraron ser útiles y competitivos respecto a otros sensores potenciométricos reportados, no es posible dar seguimiento a los límites permisibles de arsénico conforme a las normas oficiales mexicanas. No obstante, algunos de los dispositivos estudiados pueden ser utilizados para la cuantificación descentralizada de arsénico en aguas con altas concentraciones de este elemento.

2.2 Antecedentes

Un sensor químico es un dispositivo que responde selectivamente a un componente de una muestra transformando la información química (actividad, presión parcial o concentración) en una señal analítica útil. La información química se origina a partir de reacciones químicas o de algún cambio en las propiedades físicas.

El sensor químico está constituido por un elemento de reconocimiento químico o receptor que se encuentra inmovilizado sobre un transductor. El receptor es el

elemento de reconocimiento iónico o molecular que transforma selectivamente la información química contenida en la muestra en una forma de energía adecuada para su posterior tratamiento. El transductor es un material o dispositivo capaz de transformar la señal primaria generada por el receptor en una señal secundaria fácilmente procesable y que generalmente es del dominio eléctrico u óptico.

Con base en el tipo de transductor los sensores químicos se clasifican principalmente de cuatro tipos: ópticos, térmicos, másicos y electroquímicos. Así, los sensores electroquímicos son dispositivos que transforman el efecto de la interacción electroquímica analito-electrodo, la cual puede ser espontánea o estimulada eléctricamente. Los sensores electroquímicos se subdividen en conductimétricos, potenciométricos y voltamperométricos [Alegret, 2004].

Con los sensores potenciométricos, el proceso de reconocimiento es un evento vinculante selectivo el cual transforma la actividad iónica del analito en una lectura proporcional de potencial. Tales dispositivos son usados frecuentemente en análisis de rutina de laboratorios clínicos y químicos. Entre los sensores potenciométricos más comunes se consideran los electrodos de primera y segunda especie, así como los electrodos de membrana mejor conocidos como electrodos selectivos de iones (ISEs) [Wang, 1995].

En los electrodos de primera especie un electrodo metálico responde selectivamente a su ión metálico; por ejemplo, el potencial de un alambre de cobre será función de la actividad del ion Cu^{2+} en solución. Por otra parte, el electrodo de segunda especie es aquel en que el metal responde indirectamente a los aniones que forman precipitados escasamente solubles o complejos con su catión; el ejemplo más conocido de este es el electrodo de Ag/AgCl [Alegret, 2004]. En cuanto a los electrodos de membrana, la diferencia de potencial que se crea a través de una membrana selectiva colocada sobre el electrodo (PVC, vidrio, polipirrol, etc.) es proporcional a la concentración del analito; el cual puede ser prácticamente cualquier anión o catión.

Los sensores potenciométricos presentan respuesta de tipo nernstiano; es decir, cumplen con la ley de Nernst (Ec. 1).

$$E = E^{\circ} + \frac{59.16}{z} \log a_i \quad (1)$$

En la ecuación 1, a_i representa la actividad del ion al cual es selectivo el electrodo y si las concentraciones son bajas o la fuerza iónica es contralada puede ser reemplazada por la concentración. La carga del ion es representada por z y en consecuencia la curvas de calibración E (potencial) contra $\log a_i$ mostrarán una pendiente positiva para cationes y negativa para aniones. E° es el potencial estándar del electrodo y es una constante bajo las condiciones de operación.

Los sensores potenciométricos tienen importantes ventajas, las cuales, están relacionadas directamente con los equipos de manejo utilizados, como su reducido costo, fácil manejo, mínimo mantenimiento y posibilidad de miniaturización. Asimismo, tienen alta sensibilidad, amplios intervalos de respuesta, bajos límites de detección y cortos tiempos de respuesta.

Dadas las ventajas que representan los sensores potenciométricos, desarrollar este tipo de electrodos para la cuantificación de arsénico es una idea atractiva e interesante; sin embargo, en la literatura existen escasos reportes (Tabla 2.1). Los trabajos referidos reportan un amplio intervalo de respuesta, buena selectividad hacia diversos aniones y la opción de hacer especiación mediante la oxidación previa del As(III). No obstante, los límites de detección no cumplen con los requerimientos analíticos que exigen las normas oficiales mexicanas y extranjeras para los límites permisibles de arsénico en agua para consumo humano [NOM-127-SSA1-1994 y WHO, 2001] consecuentemente, sólo pueden ser utilizados en muestras de aguas de zonas donde existan altas concentraciones de arsénico [Rodríguez, 2005].

Tabla 2.1. Características de sensores potenciométricos reportados para la cuantificación de arsénico.

Especie	Elemento de reconocimiento	Intervalo de respuesta (mg L ⁻¹)	Límite de detección (mg L ⁻¹)	Referencia
As (V)	FeOOH-SiO ₂	40 - 500	30.6	Rodríguez, 2005
As (V)	Bromuro de cetiltrimetilamonio	0.30 – 75	n. r.	Zheng, 1999
As (V)	Zeolita modificado con hierro	3.75 x 10 ⁻³ – 75	2.25 x 10 ⁻³	Ardakani, 2007
As (V)	FeOOH-SiO ₂	0.75 - 75	0.30	Barrado, 2006

En el presente capítulo se describe el desarrollo y evaluación de sensores potenciométricos para la cuantificación de As(V) y As(III) basados en electrodos de segunda especie y membranas de polipirrol dopado.

2.3 Metodología

2.3.1 Reactivos y soluciones

Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada Milli Q (Millipore) (18.2 MΩ cm) a partir de reactivos comerciales de grado analítico.

El pirrol fue purificado por destilación, se protegió de la luz y se mantuvo en refrigeración antes de uso. La destilación se realizó bajo atmósfera inerte (nitrógeno), controlando la temperatura a 129° C con un baño de aceite.

2.3.2 Equipo

Los estudios voltamperométricos para la deposición de Ag₃AsO₄ y la polimerización de pirrol fueron realizados mediante un sistema electroquímico AUTOLAB PGSTAT 30 (Ecochemie). La celda electroquímica consta de un electrodo de alambre de platino (XM110 Radiometer-Copenhagen) como

contraelectrodo, un electrodo de doble camisa Ag/AgCl (900200 Orión) con solución externa de KNO_3 10% como referencia ($E=ECS$) y como electrodos de trabajo alambre de plata para el electrodo de segunda especie y un electrodo de carbón vítreo para el electrodo basado en impresión molecular.

Los estudios potenciométricos fueron realizados utilizando un potenciómetro OAKTON pH 510 utilizando como electrodos de trabajo los desarrollados de segunda especie y de impresión molecular.

2.3.3 Procedimiento de construcción de los electrodos

2.3.3.1 Electrodo de segunda especie

Los electrodos de segunda especie se desarrollaron con base en un alambre de plata con un área de 0.785 mm^2 el cual se oxida en una solución de $[\text{HAsO}_4^{2-}] = 0.1 \text{ M}$ en solución de boratos con un pH de 9.7 bajo un régimen galvanostático de 3 mA durante 30 segundos para formar sobre su superficie Ag_3AsO_4 (Figura 2.1).

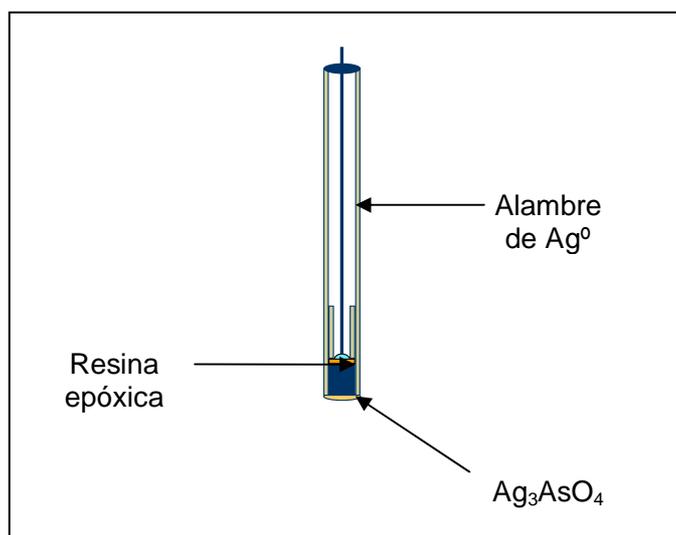


Figura 2.1. Electrodo de segunda especie de plata sensible a HAsO_4^{2-} .

2.3.3.2 Electrodo basado en impresión molecular

La electropolimerización se llevó a cabo sobre un electrodo de carbón vítreo con una concentración de pirrol recientemente destilado 0.1 M en una solución de $[\text{HAsO}_4^{2-}] = 0.1 \text{ M}$ o $[\text{AsO}_2^-] = 0.1 \text{ M}$

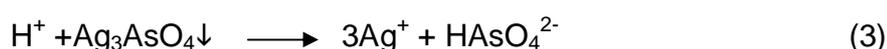
La electropolimerización se llevó a cabo mediante un régimen potencioestático bajo las siguientes condiciones: potencial de aplicado 0.9 durante 30 minutos.

2.4 Resultados y discusión

2.4.1 Electrodo de segunda especie

El desarrollo propuesto está basado en la formación de una película de arsenato de plata sobre la superficie de un electrodo de plata. Así, el potencial del electrodo reflejará la concentración del ion HAsO_4^{2-} presente en la solución de acuerdo a la Ley de Nernst. (Ecs. 2-4).

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^0/\text{Ag}^+} + 58.2 \log [\text{Ag}^+] \quad (2)$$



$$K = \frac{[\text{Ag}^+]^3 [\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{H}^+]} \quad (4)$$

Obteniendo $[\text{Ag}^+]$ de la Ec. 4 y sustituyendo en la Ec. 2 tenemos:

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^0/\text{Ag}^+} + \frac{58.2}{3} \log K + \frac{58.2}{3} \log [\text{H}^+] - \frac{58.2}{3} \log [\text{HAsO}_4^{2-}] \quad (5)$$

si-

$$E^{\circ}_{\text{Ag}^0/\text{Ag}^+} + \frac{58.2}{3} \log K + \frac{58.2}{3} \log [\text{H}^+] = \phi$$

$$E = \phi + 19.4 \text{ p} \left[\text{HAsO}_4^{2-} \right] \quad (6)$$

Así, el potencial del electrodo reflejará la concentración del ion HAsO_4^{2-} presente en la solución de acuerdo a la Ley de Nernst.

Con la finalidad de evaluar la validez de la propuesta analítica, en primera instancia se formó el electrodo potenciométrico de segunda especie bajo un régimen potencioestático de 0.5 V durante 60 segundos, utilizando un alambre de plata en una solución de $[\text{HAsO}_4^{2-}] = 0.1 \text{ M}$.

Las curvas de calibración realizadas se llevaron a cabo en el intervalo de concentraciones de 10^{-1} hasta 10^{-5} M de HAsO_4^{2-} (Fig. 2.2).

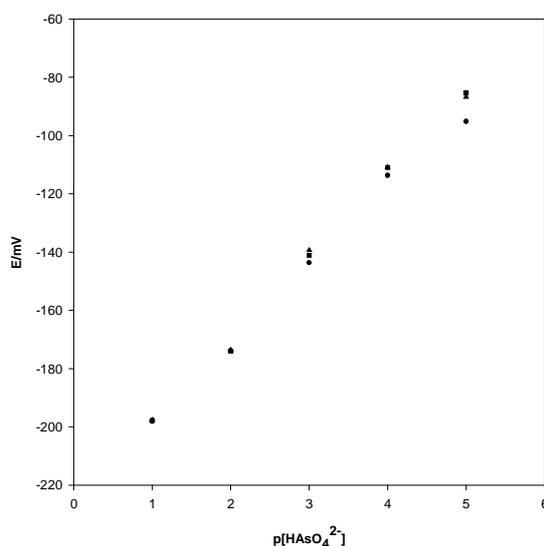


Figura 2.2: Curvas de calibración en solución acuosa E/mV vs p[HAsO_4^{2-}] para un electrodo de segunda especie (triplicado).

El electrodo muestra un comportamiento aniónico; es decir, una pendiente positiva conforme a lo esperado (Ec. 6). El intervalo de respuesta lineal corresponde al rango de concentración estudiado ubicándose de 1–5 en unidades de $p[\text{HAsO}_4^{2-}]$ ($m = 27.9 \pm 1.18 \text{ mV}/p[\text{HAsO}_4^{2-}]$; $r^2=0.9961$).

No obstante la linealidad en la respuesta del electrodo, la pendiente no corresponde a un comportamiento nernstiano; es decir, no cumple con la ecuación 6. Esto se atribuye a que el pH durante el análisis no permaneció constante como lo demanda la ecuación 4. Al medir las soluciones de $p[\text{HAsO}_4^{2-}]$ de 1 y 5 respectivamente, el pH presentó una variación de 2 unidades, por lo que en los posteriores análisis se trabajó a un pH constante con una solución buffer de boratos 0.1 M con un pH de 9.7. Esta condición asegura el franco predominio del arsenato monoácido conforme al diagrama lineal de zonas de predominio (Fig. 2.3).

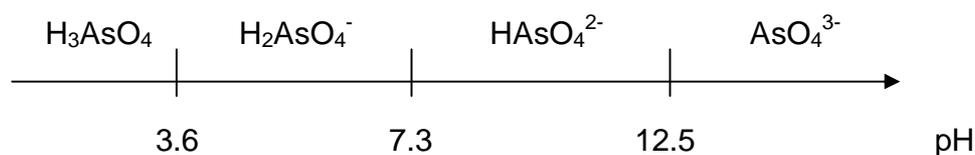


Figura 2.3. Diagrama lineal de zonas de predominio DLZP para AsO_4' en función del pH.

Al realizar el seguimiento de la pendiente de curvas de calibración, se observó que los electrodos activados en solución de $[\text{HAsO}_4^{2-}] = 0.1 \text{ M}$ + buffer de boratos 0.1 M disminuían su sensibilidad a través del tiempo, en mayor medida que los sensores no activados (Fig. 2.4). Este hecho se atribuye a que el Ag_3AsO_4 se va desprendiendo en la solución de activación, disminuyendo así su sensibilidad y tiempo de vida. Así, en posteriores análisis no se llevó a cabo la activación, manteniendo los electrodos en seco mientras no eran utilizados.

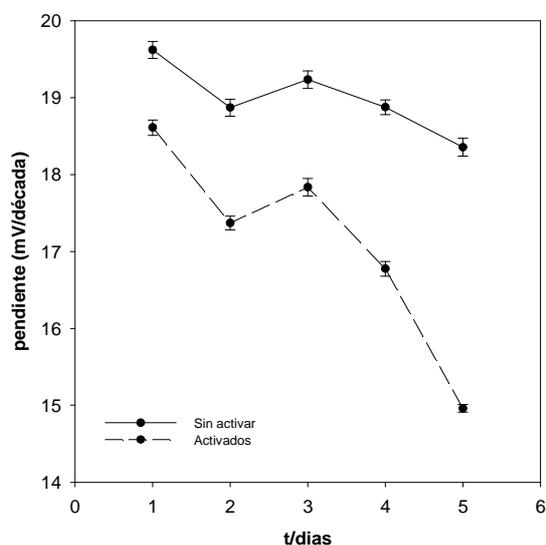


Figura 2.4. Evolución de la pendiente de electrodos de segunda especie sensible a HAsO_4^{2-} con y sin activación previa.

A partir de los diagramas de existencia predominio (DEP) pAg'' contra pH para Ag''' a $\text{pAsO}_4' = 1$ y $\text{pAsO}_4' = 5$ respectivamente (Fig. 2.5), es posible observar que la mínima solubilidad del Ag_3AsO_4 se obtiene a un pH de 11.3 cuando el $\text{pAsO}_4' = 1$. Aunque dicho pH implicaría una mayor estabilidad del dispositivo, de acuerdo al DLZP (Fig. 2.3) se compromete el predominio del HAsO_4^{2-} . Por otra parte, imponer este pH implicaría a $\text{pAsO}_4' = 5$ formar al $\text{Ag}(\text{OH})$ insoluble con lo que electrodo dejaría de sensor arsenato.

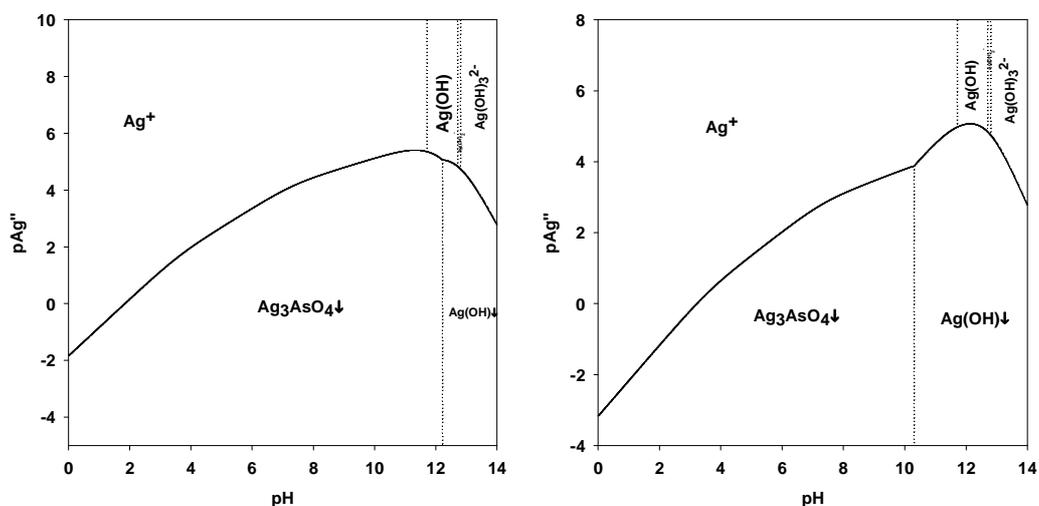


Figura 2.5. Diagrama de existencia predominio DEP pH vs pAg'' a $pAsO_4' = 5$ izquierda y $pAsO_4' = 1$ derecha (Constantes de equilibrio tomadas de Ringbom, 1979).

2.4.1.1 Optimización de las variables de la construcción de los electrodos.

Una vez establecida la funcionalidad del electrodo desarrollado, con la finalidad de mejorar el desempeño del electrodo, se procedió a optimizar las variables más importantes relacionadas con su construcción. La optimización se realizó variando un factor a la vez.

2.4.1.1.1 Régimen de electrodeposición de Ag_3AsO_4

Debido a que existen diversas alternativas para electrodepositar el Ag_3AsO_4 , se llevó a cabo la evaluación del régimen más adecuado considerando la pendiente como la variable a optimizar. Se examinaron el régimen potencioestático, potenciodinámico y galvanostático bajo las mostradas en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Condiciones impuestas en la construcción de electrodos potenciométricos de segunda especie sensibles a HAsO_4^{2-} , para su optimización.

Régimen	Técnica	Condiciones
Potenciostático	Cronoamperometría	0.5 V durante 60 segundos
Potenciodinámico	Voltamperometría cíclica	10 barridos de 0.2 – 0.5 V
Galvanostático	Cronopotenciometría	4 mA durante 60 segundos

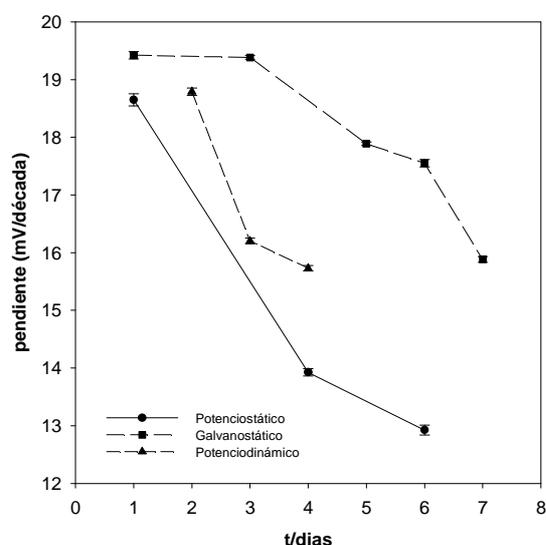


Figura 2.6. Evolución de la pendiente de electrodos potenciométricos de segunda especie construidos con diferentes regímenes de electrodeposición de Ag_3AsO_4 .

La solución de depósito en todos los casos fue de $[\text{HAsO}_4^{2-}] = 0.1 \text{ M}$ en solución buffer de boratos 0.1 M $\text{pH} = 9.7$. Una vez fabricados los electrodos se calibraron a través del tiempo sin previa activación, obteniéndose como resultado que el mejor régimen de depósito es el galvanostático debido a que presentó la pendiente esperada y aumenta su tiempo de vida (Fig. 2.6).

2.4.1.1.2 Corriente de electrodeposición.

Una vez elegido el régimen galvanostático para el depósito de Ag_3AsO_4 , se llevó a cabo el análisis para determinar la corriente de depósito óptima para el electrodo

de segunda especie de plata con una solución para el depósito de $[\text{HAsO}_4^{2-}] = 0.1$ M en solución buffer de boratos 0.1 M, tiempo de depósito de 60 segundos y corrientes de 2, 3, 4 y 8 mA. La corriente óptima fue de 3 mA debido a que mejora su sensibilidad (Fig. 2.7). Además de la disminución de la pendiente, se pudo observar como a corrientes altas, el intervalo de respuesta del electrodo de segunda especie disminuye y a corrientes menores a 3 mA el tiempo de respuesta aumenta.

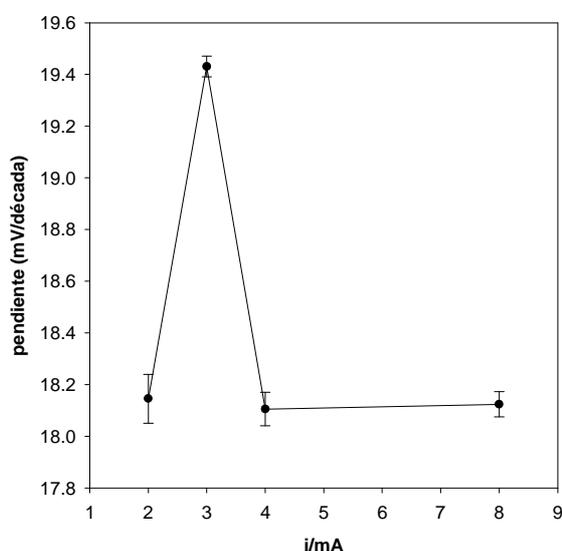


Figura 2.7. Pendiente de electrodos potenciométricos de segunda especie construidos con diferente corriente de electrodeposición de Ag_3AsO_4 en régimen galvanostático.

2.4.1.1.3 Tiempo de electrodeposición

Para obtener el tiempo óptimo de electrodeposición para el electrodo de segunda especie de plata sensible a As(V) se evaluaron 10, 30, 45, 60 y 90 segundos de electrodeposición a 3 mA en $[\text{HAsO}_4^{2-}] = 0.1$ M en solución buffer de boratos 0.1 M. Una vez fabricados los dispositivos, se llevaron a cabo las calibraciones respectivas y el análisis arrojó como resultado que el mejor tiempo es de 30 segundos, debido a que se obtiene la pendiente esperada. Aunque a 90 segundos

la pendiente se incrementa por arriba de la nernstiana, el intervalo de respuesta lineal disminuye (Fig. 2.8).

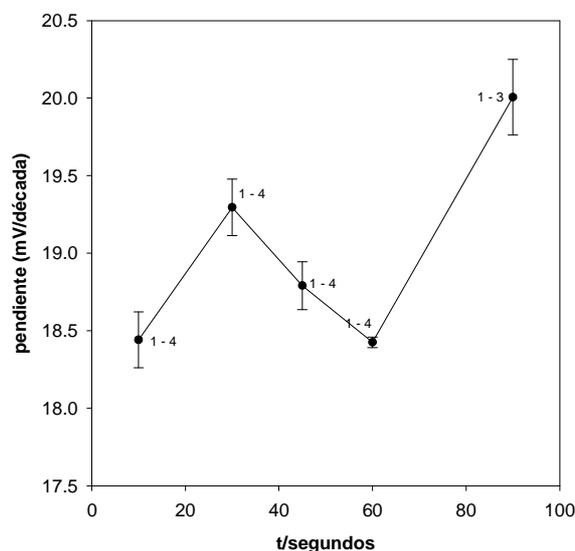


Figura 2.8. Pendiente de electrodos potenciométricos de segunda especie construidos con diferente tiempo de electrodeposición de Ag_3AsO_4 en régimen galvanostático.

2.4.1.1.4 Concentración de HAsO_4^{2-} en la solución de electrodeposición

Para evaluar la influencia de la concentración de la solución arsenato en el desempeño del electrodo, se llevó a cabo el electrodeposición de Ag_3AsO_4 bajo las condiciones óptimas descritas anteriormente utilizando concentraciones de 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 M en solución buffer de boratos 0.1 M. De acuerdo a los resultados obtenidos, la mejor concentración es de 0.2 M ya que mejora su sensibilidad manteniéndose cercana a la nernstiana (Fig. 2.9). Se pudo observar que disminuye la sensibilidad y el intervalo de respuesta lineal a concentraciones mayores al realizar las calibraciones de los electrodos desarrollados.

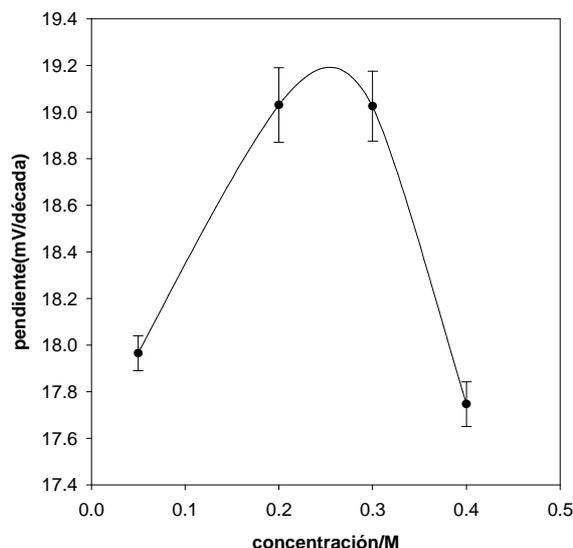


Figura 2.9. Pendiente de electrodos potenciométricos de segunda especie construidos con diferente concentración de $[\text{HAsO}_4^{2-}]$ a $\text{pH} = 9.7$. 30 segundos de régimen galvanostático de electrodeposición a 3 mA.

2.4.1.2 Parámetros analíticos

2.4.1.2.1 Curva de calibración

Una vez establecidas las condiciones experimentales óptimas para el funcionamiento del electrodo de segunda especie para la determinación de As(V), las cuales son: régimen galvanostático, corriente 3 mA, 30 segundos de tiempo de depósito y solución para el depósito de $[\text{HAsO}_4^{2-}] = 0.2 \text{ M}$ en solución buffer de boratos 0.1 M, se llevó a cabo la curva de calibración por triplicado con concentraciones de 1 a 6.5 pHAsO_4^{2-} . Los resultados obtenidos muestran un comportamiento aniónico (pendiente positiva) y nernstiano ($m = 17.96 \pm 0.11 \text{ mV/década}$) conforme a lo esperado (Ec. 6), presentando un intervalo de respuesta lineal de 1 – 5 en unidades de pHAsO_4^{2-} ($0.749 - 7490 \text{ mg L}^{-1}$ de As) con una r^2 de 0.992 y un límite de detección de 5.2 pHAsO_4^{2-} (0.473 mg L^{-1} de As) (Fig. 2.10).

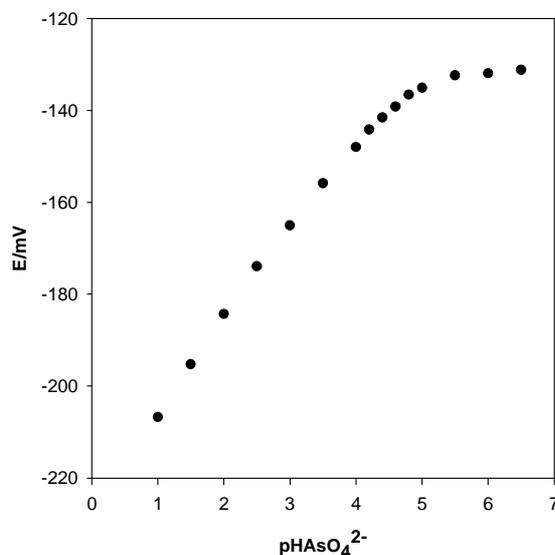


Figura 2.10. Curva de calibración típica E/mV vs pHAsO₄²⁻ para un electrodo de HAsO₄²⁻ de segunda especie.

2.4.1.2.2 Tiempo de vida

Se evaluó el tiempo de vida del electrodo de segunda especie sensible a As (V), obteniéndose curvas de calibración durante cinco días; obteniéndose como resultado que hasta el tercer día tiene un buen funcionamiento. Al cuarto día, una inspección física da cuenta que el Ag₃AsO₄ se ha disuelto considerablemente, por lo que la sensibilidad del electrodo de segunda especie disminuye (Fig. 2.11).

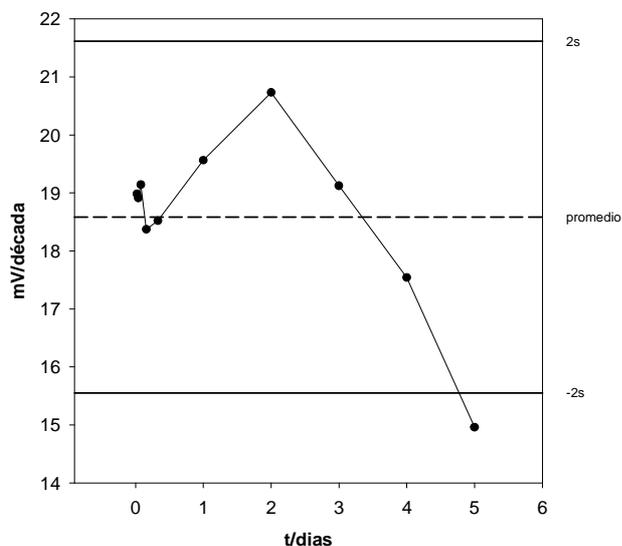


Figura 2.11. Tiempo de vida de un electrodo de HAsO_4^{2-} de segunda especie.

2.4.1.2.3 Interferencias

Debido al buen comportamiento que exhibe el sensor potenciométrico de segunda especie para la detección del ión HAsO_4^{2-} , se calcularon sus constantes de selectividad K^{POT}_{ij} mediante la ecuación de Nicolsky-Eisenman por el método de las soluciones mezcladas, recomendada por la IUPAC manteniendo constante la concentración del ion interferente [Umezahua, 1990]. (Tab. 2.3)

Tabla 2.3. Constantes de selectividad que presenta el electrodo de segunda especie sensible a As (V) a diversos aniones inorgánicos.

Especie	Concentración/M	K^{POT}_{ij}
CO_3^{2-}	0.01	$10^{-2.15}$
SO_4^{2-}	0.01	$10^{-2.23}$
NO_3^-	0.01	$10^{-1.03}$
HPO_4^{2-}	0.01	$10^{-0.23}$
Cl^-	0.001	$10^{4.04}$

De acuerdo a los resultados obtenidos, el sensor potenciométrico de segunda especie para la detección de HAsO_4^{2-} es selectivo respecto a los iones CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ; poco selectivo para NO_3^- y HPO_4^{2-} y no existe ninguna selectividad respecto a los iones Cl^- .

La falta de selectividad hacia cloruros era de esperarse debido a la conocida respuesta del electrodo de plata hacia este anión. La escasa selectividad hacia NO_3^- y HPO_4^{2-} se atribuye al carácter oxidante de los nitratos y la precipitación de Ag^+ con fosfatos [Ringbom, 1979].

2.4.2 Electroodos potenciométricos basados en impresión molecular

A mediados de los noventas, se demostró que los polímeros conductores a base de polipirrol dopado con algún anión no solo presentaban respuesta de tipo nernstiano, sino que existía un fenómeno de impresión molecular que provocaba una alta selectividad en la membrana [Hutchins, 1995]. Con base en esta idea y considerando que los arsenitos y arsenatos son aniones en amplias regiones de pH se exploró la posibilidad de desarrollar sensores potenciométricos con base en esta estrategia.

2.4.2.1 Electrodo potenciométrico basado en impresión molecular sensible a As(V)

La electropolimerización se llevó a cabo sobre un electrodo de carbón vítreo con una concentración de pirrol destilado recientemente 0.1 M en una solución de $[\text{HAsO}_4^{2-}] = 0.1 \text{ M}$. Se eligió un régimen potencioestático con un potencial de deposición: 0.9 V y un tiempo de deposición de 30 minutos. Una vez fabricado el sensor potenciométrico basado en impresión molecular se llevó a cabo su activación en una solución de HAsO_4^{2-} a una concentración de 10^{-3} M al menos durante 24 horas. Una vez activado, se realizaron las curvas de calibración para

observar su comportamiento en un intervalo de concentraciones de 10^{-1} a 10^{-5} M de HAsO_4^{2-} .

2.4.2.1.1 Parámetros analíticos

2.4.2.1.1.1 Curva de calibración

En el caso del electrodo para la detección de HAsO_4^{2-} los resultados obtenidos de las curvas de calibración presentan un comportamiento aniónico y nernstiano, cumpliendo con la ecuación 6 en un intervalo de respuesta de 2 – 5 unidades de pHAsO_4^{2-} ($m = 29.8 \pm 0.73 \text{ mV/pHAsO}_4^{2-}$; $r^2=0.9766$). (Fig. 2.12).

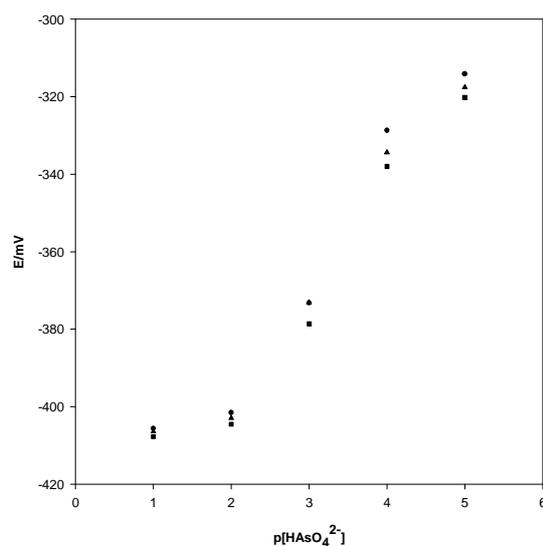


Figura 2.12: Curvas de calibración típicas E/mV vs pHAsO_4^{2-} para un electrodo de HAsO_4^{2-} basado en impresión molecular (triplicado).

2.4.2.1.2 Interferencias

Debido al buen comportamiento que exhibe el sensor potenciométrico para la detección del ión HAsO_4^{2-} , se decidió evaluar sus coeficientes de selectividad K_{ij}^{POT} por el método de las soluciones separadas [Umezawa, 1990]. (Tab. 2.4).

Tabla 2.4: Constantes de selectividad que presenta el electrodo basado en impresión molecular a diversos aniones inorgánicos.

Especie	Concentración/M	E/mV	K^{POT}_{ij}
NaCl	0.01	-314.35	$10^{-0.97}$
NaNO ₃	0.01	-279.9	$10^{-2.13}$
KCl	0.01	-260.55	$10^{-2.78}$
K ₂ SO ₄	0.01	-257.7	$10^{-4.87}$
Na ₃ PO ₄	0.01	-571.4	$10^{5.01}$
K ₂ HPO ₄	0.01	-424.5	$10^{0.72}$
Na ₂ HAsO ₄	0.01	-402.97	-

De acuerdo a los resultados obtenidos, el sensor potenciométrico basado en impresión molecular para la detección de HAsO₄²⁻ es selectivo respecto a los iones Cl⁻, NO₃⁻ y SO₄²⁻; sin embargo, no existe ninguna selectividad respecto a los iones PO₄³⁻ y HPO₄²⁻ debido a que los arsenatos y los fosfatos presentan una estructura similar al ión principal.

2.4.2.2 Electrodo potenciométrico basado en impresión molecular sensible a As(III)

De la misma manera que se preparó el electrodo potenciométrico sensible a arsénico (V) se elaboró el electrodo potenciométrico sensible a arsénico (III). La electropolimerización se llevó a cabo mediante un régimen potencioestático con un potencial de 0.9 V durante 30 minutos. Una vez fabricado el sensor potenciométrico basado en impresión molecular se llevó a cabo su activación en una solución de AsO₂⁻ a una concentración de 10⁻³ M al menos durante 24 horas. Una vez activado, se realizaron las curvas de calibración para observar su comportamiento en un intervalo de concentraciones de 10⁻¹ a 10⁻⁵ M de AsO₂⁻.

2.4.2.2.1 Parámetros analíticos

2.4.2.2.1.1 Curva de calibración

Los resultados obtenidos de las curvas de calibración para la detección de [AsO₂⁻] se presentan en la figura 2.13, donde se puede observar que los resultados no

presentan linealidad por lo que este sistema no cumple con la Ley de Nernst. La pendiente debería tener un valor aproximado de 59.16 mV/p[AsO₂⁻] de acuerdo a la ecuación 6.

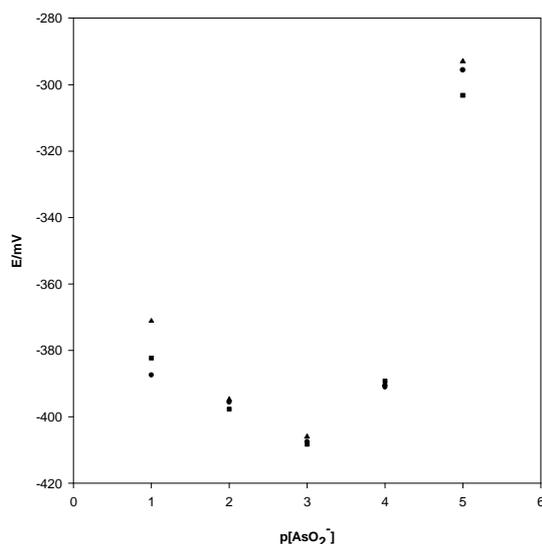


Figura 2.13: Curvas de calibración típicas E/mV vs p[AsO₂⁻] para un electrodo de AsO₂⁻ basado en impresión molecular (triplicado).

Los resultados obtenidos se atribuyen a que la presencia del anión AsO₂⁻ pasiva la superficie del electrodo; lo cual es evidente al observar una escasa capa del polipirrol después del proceso de electropolimerización. La reducción de AsO₂⁻ durante la electrodeposición es una posibilidad que podría investigarse.

2.4.2.3 Electrodo potenciométrico basado en la combinación de un electrodo de segunda especie e impresión molecular para As(V)

El electrodo de segunda especie desarrollado para la cuantificación de arsénico, presenta como principales desventajas su baja selectividad (particularmente a cloruros) y el reducido tiempo de vida debido a la significativa solubilidad del Ag₃AsO₄. En contraparte, el sensor potenciométrico generado mediante impresión

molecular muestra mejor selectividad hacia cloruros, aunque una baja linealidad y reproducibilidad.

Considerando el buen funcionamiento que exhiben los sensores potenciométricos de segunda especie y de impresión molecular respectivamente para la determinación de As (V), se planteó la posibilidad de unir las ventajas de ambas alternativas con la finalidad de mejorar su selectividad y tiempo de vida. Así, se pretendió llevar a cabo la electropolimerización de pirrol sobre el electrodo de segunda especie para tener una membrana selectiva a As (V) previa al precipitado y así poder aumentar el tiempo de vida evitando que el precipitado de Ag_3AsO_4 se disuelva. Desafortunadamente, al llevar a cabo curvas de calibración para su caracterización, el electrodo no presentó ninguna respuesta hacia As (V). Se pudo observar que no se formó la membrana de polipirrol sobre el electrodo de segunda especie, incluso sobre el electrodo de plata al tratar de codepositar el Ag_3AsO_4 y el polipirrol en una misma etapa.

2. 5 Referencias

Alegret, S., Del Valle, M. y Merkoçi, A. Sensores Electroquímicos. Introducción a los quimiosensores y biosensores. Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, 2004. España, 2005.

Ardakani, M. M., Karimi, M. A., Mashhadizadeh, M. H., Pesteh, M., Azimi, M. S. y Kazemian, H. Potentiometric determination of monohydrogen arsenate by zeolite-modified carbon-paste electrode. *Int. J. of Environ. Anal. Chem.*, 2007, 87, 285.

Barrado, E., Rodriguez, J. A., Quinaz, M. B., Lima, J. L. F. C. Tubular potentiometric detector used to determine As(V) in sediment extracts by flow injection. *Int. J. of Environ. Anal. Chem.*, 2006, 86, 563.

Hutchins, R., Bachas, L. Nitrate-selective electrode developed by electrochemically mediated imprinting/doping of polypyrrole. *Anal. Chem.*, 1995, 67, 1654.

NOM-127-SSA1-1994. Diario Oficial de la Federación. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

Ringbom, A. J. Formación de complejos en química analítica, 1979. Ed. Alhambra.

Rodriguez, J. A., Barrado, E., Vega, M., Lima, J. L. F. C. Speciation of inorganic arsenic in waters by potentiometric flow analysis with on-line preconcentration. *Electroanal*, 2005, 17, 504.

Umezawa, Y. Handbook of ion selective electrodes: Selectivity Coefficients. 1990, 5. Editorial CRC.

Wang, J. Electroanalysis and Biosensors. *Anal. Chem.*, 1995, 67, 487.

WHO World Health Organization, Arsenic in drinking water, 2001 Fact sheet No. 210. Disponible en: www.who.int/mediacentre/factsheets/fs210/en/ (Diciembre, 2010).

Zheng, X. W., He, Y., Xie, Y. X. Molybdoarsenate heteroly acid potentiometric sensor and its application to the determination of arsenic(V). *Chin. J. of Anal. Chem.*, 1999, 27, 1412.

Capítulo 3

DESARROLLO Y OPTIMIZACIÓN DE SENSORES VOLTAMPEROMÉTRICOS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ARSÉNICO

3.1 Introducción

En éste capítulo se presentan y discuten los principales resultados obtenidos durante el desarrollo de electrodos voltamperométricos para la cuantificación de As (III). Las estrategias investigadas involucran el uso de voltamperometría de redisolución anódica sobre electrodos de plata y carbón vítreo; además de sus contrapartes en electrodos serigráficos construidos con base en pastas vinílicas comerciales cargadas con plata y grafito, a fin de contar con dispositivos de uso en campo que favorezcan el análisis de arsénico de manera económica y descentralizada. El trabajo realizado constituye el primer reporte del uso de la co-deposición de plata sobre electrodos de carbono para cuantificar arsénico. Las características de respuestas de las metodologías desarrolladas y los límites de detección alcanzados, permiten dar seguimiento a los niveles de arsénico en aguas conforme a las normas nacionales e internacionales.

3.2 Antecedentes

La voltamperometría es una técnica electroquímica que se caracteriza por su selectividad a arsénico (III), requerimientos mínimos de preparación de la muestra, alta sensibilidad y bajos límites de detección los cuales pueden ser comparables con los obtenidos por las técnicas espectroscópicas de absorción y emisión atómica (AA e ICP respectivamente). Adicionalmente es posible llevar a cabo el análisis en campo, es una técnica de bajo costo y de fácil manejo [Mays, 2009].

Dentro de las técnicas voltamperométricas, destaca la voltamperometría de redisolución como una de las técnicas electroquímicas más comunes para la determinación de arsénico a niveles trazas en agua. La técnica consta

fundamentalmente de dos etapas: inicialmente se imponen condiciones adecuadas para concentrar el analito en el electrodo de trabajo y posteriormente el analito preconcentrado es oxidado o reducido mediante un barrido de potencial [Clark, 2004]. La voltamperometría de redisolución se divide en Voltamperometría de Redisolución Anódica (ASV) y Voltamperometría de Redisolución Catódica (CSV) cuya principal diferencia radica en el sentido del barrido de potencial, en dirección anódica o en dirección catódica respectivamente.

Diversos electrodos de trabajo han sido empleados para la voltamperometría de redisolución. Han sido utilizados Au 46%, película de oro depositada sobre electrodos de carbono (carbón vítreo, grafito, etc.) 20%, Hg 16%, Pt 12%, Cu 4% y electrodos de diamante dopados con boro 2% [Mays, 2009].

Con la introducción de técnicas voltamperométricas de pulso como la Voltamperometría Diferencial de Pulsos (DPV) y Voltamperometría de onda cuadrada (SWV), se ha logrado disminuir los límites de detección haciéndolos altamente competitivos frente a las técnicas espectroscópicas.

Mediante estas técnicas electroquímicas se han desarrollado diversas metodologías para la cuantificación de As (III) utilizando diversos electrodos de trabajo. Los límites de detección e intervalos de respuesta cumplen con los límites permisibles establecidos para arsénico (Tabla 3.1).

De la misma manera se han desarrollado técnicas voltamperométricas de redisolución utilizando electrodos de carbono como electrodos de trabajo, depositando sobre la superficie del electrodo nanopartículas de Au, Pt, Co y Bi para la determinación de arsénico en agua, lo que economiza el análisis. En la tabla 3.2 se pueden observar algunos ejemplos reportados en la literatura de estos electrodos, los que presentan al igual que los electrodos metálicos intervalos de respuesta y límites de detección que cumplen con los requerimientos de las normas establecidas para arsénico.

Tabla 3.1. Características de electrodos voltamperométricos para la determinación de arsénico (III)

Técnica	Electrodo de trabajo	Límite de detección/ $\mu\text{g L}^{-1}$	Intervalo de respuesta/ $\mu\text{g L}^{-1}$	Referencia
DPCSV	Hg	0.3	2.5 – 190	He, 2006
SWCSV	Hg	0.5	0.8 – 12.5	Arancibia, 2006
DPCSV	Hg	0.5	4.5 – 180	He, 2004
DPASV	Au	0.15	0.2 – 250	Koponica, 1998
DPASV	Hg	0.3	0.6 – 60	Myers, 1973
DPASV	Au	0.02	0.1 – 100	Forsberg, 1975
DPASV	Pt	0.05	nr	Forsberg, 1975
SWASV	Ag	1.1	nr	Simm, 2005
DPCSV	Hg	1	nr	Sadana, 1983
SWASV	Au	0.28	nr	Simm, 2004

nr = no reportado

Tabla 3.2. Características de electrodos de carbono voltamperométricos para la determinación de arsénico (III)

Técnica	Electrodo de trabajo	Límite de detección/ $\mu\text{g L}^{-1}$	Intervalo de respuesta/ $\mu\text{g L}^{-1}$	Referencia
DPSV	Au/CV	100	nr	Billing, 2002
ASV	Au/CV	0.0096	nr	Dai, 2004
VC	Co/CV	0.82	nr	Salimi, 2008
SWCSV	Bi/G	0.0007	1 - 12	Jiajie, 2007
CV, LSV	Pt/CV	2.1	75 - 3750	Dai, 2006

CV = Carbón vítreo

G = Grafito

En el presente capítulo se describe el desarrollo y evaluación de sensores voltamperométricos para la cuantificación de As(III) basados en electrodos de plata y de carbón vítreo con codepósito de plata. Ambas estrategias se implementaron en configuración cilíndrica y plana.

3.3 Metodología

3.3.1 Reactivos y soluciones

Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada Milli Q (Millipore) (18.2 M Ω cm) a partir de reactivos comerciales de grado analítico.

3.3.2 Instrumentación

Los estudios voltamperométricos (voltamperometría cíclica y voltamperometría de redisolución anódica) fueron realizados mediante un sistema electroquímico AUTOLAB PGSTAT 30 (Ecochemie). La celda electroquímica consta de un electrodo de alambre de platino (XM110 Radiometer-Copenhagen) como contraelectrodo, un electrodo de doble camisa Ag/AgCl (900200 Orión) con solución externa de KNO₃ 10% como referencia (E=ECS) y como electrodos de trabajo carbón vítreo, plata y electrodos serigráficos de plata y grafito.

3.3.3 Construcción de los electrodos de trabajo

Para fabricar los electrodos de trabajo se utilizó un equipo manual de serigrafía con una malla monofilamento de 62 hilos/cm². La impresión se realizó sobre estireno de 0.762 mm de grosor. La pasta de plata empleada para imprimir los electrodos fue Electrodag 418 SS (Acheson) la cual fue curada a 55°C por 120 minutos. Como aislante se aplicó una pasta fotocurable de carácter dieléctrico (Electrodag 451 SS). El área expuesta de los electrodos fue de 24 mm². Para realizar la impresión se utilizó un rasero de poliuretano.

De la misma manera que los electrodos serigráficos de plata se elaboraron los electrodos serigráficos de grafito, utilizando la pasta PF-407 C (Acheson). En este caso el área expuesta de los electrodos fue de 15 mm².

3.3.4 Reducción de arsénico (V)

3.3.4.1 Reducción de arsénico (V) utilizando sulfito de sodio

La solución que contiene arsénico (V) se calienta durante 30 minutos a 50°C con una concentración de $[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 20 \text{ mM}$ [Song, 2007].

3.3.4.2 Reducción de arsénico (V) utilizando L-cisteína

A la solución que contiene As (V) se le agrega L-cisteína a una concentración de 20 mM y se calienta durante 4 minutos a 90°C [He, 2007].

3.3.5 Determinación de arsénico por HG-AAS

Para la determinación de arsénico se realizó una prerreducción del As (V) a As (III), de la siguiente forma [Cantle, 1982]:

- 1) De la muestra de agua se tomó una alícuota de 5 mL.
- 2) Se adicionó 1 mL de KI al 5%, se dejó reaccionar durante un minuto.
- 3) Se adicionaron 3 mL de HCl 5M, se dejó reaccionar durante 5 minutos.
- 4) Finalmente se adicionaron 2 mL de ácido ascórbico al 5% y se aforó a 25 mL con agua desionizada.

La determinación de As se realizó por generación de hidruros a partir de NaBH_4 al 3% como agente reductor en una solución de NaOH al 1%.

3.4 Resultados y discusión

3.4.1 Electrodo de plata

3.4.1.1 Electrodo serigráfico de plata

Se evaluó un electrodo plano de plata para la detección de As (III) mediante la técnica de voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV). El dispositivo presenta un área para el depósito de 12 x 2 mm.

Para establecer los potenciales de oxidación y reducción de As(III) sobre los electrodos serigráficos de plata se realizó voltamperometría cíclica con una solución de [As (III)] = 7.5 mg L⁻¹ en 0.1 M de HNO₃, las respuestas voltamperométricas fueron obtenidas en los sistemas con (A) y sin (B) desoxigenación de la muestra con N₂ ultrapuro (Figura 3.1).

En el sistema B se observan las señales de reducción de O₂ y arsénico (III) en -0.3 y -0.4 V respectivamente, la voltamperometría cíclica se llevó a cabo iniciando en corriente nula hacia dirección catódica a un potencial de -0.6 V. La señal de oxidación del arsénico aparece en un potencial de 0.15 V. Cuando el potencial es invertido a 0.3 V se observa la señal de reducción de la plata a 0.25 V, esta señal exhibe un desplazamiento catódico cuando el arsénico está presente en la solución.

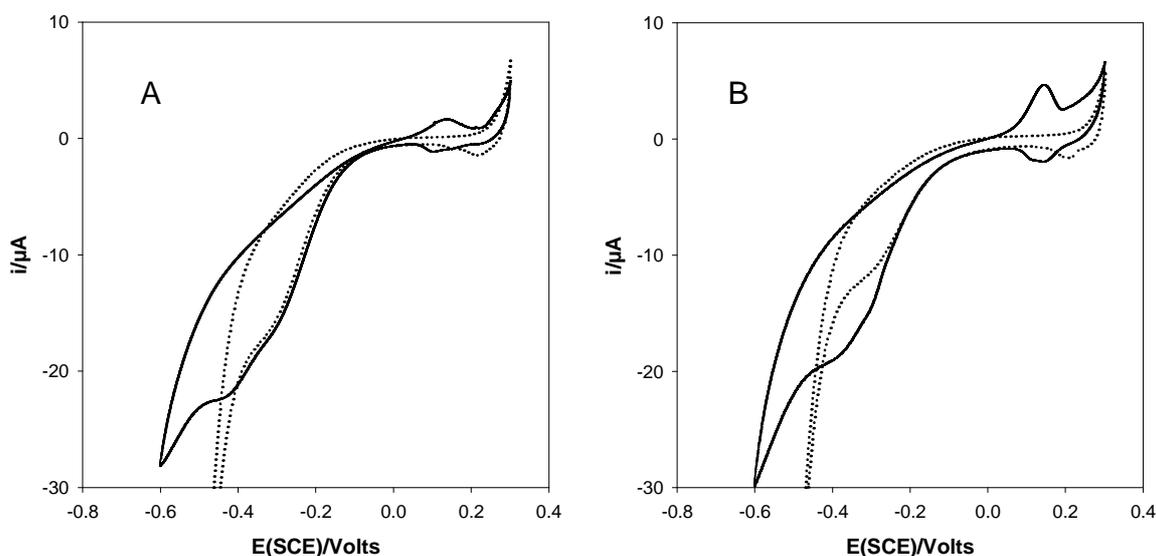


Figura 3.1: Voltamperogramas cíclicos (- - -) blanco; (-) As (III) a 20 mV/s. Izquierda sin N_2 ; derecha con N_2 . Potencial de barrido inicial 0.2 V hacia dirección catódica.

En el sistema A, se observa como decrece significativamente la señal de reducción del O_2 como resultado del proceso de desoxigenación. La señal de oxidación del arsénico y de la plata se observan en los mismos potenciales que en el sistema B. Sin embargo, es importante notar como las señales se incrementan en el sistema desoxigenado debido a que la reducción del oxígeno interfiere en la deposición del arsénico, por lo que se puede reducir más sobre la superficie del electrodo. La corriente de la señal de oxidación del arsénico exhibe un incremento del 140% cuando se lleva a cabo el proceso de desoxigenación de la muestra en comparación con la muestra que no fue desoxigenada.

No obstante que la señal de arsénico sea más alta cuando la solución es desoxigenada, para el análisis descentralizado esto representa un problema. De acuerdo a reportes previos, no es necesario remover el O_2 para la aplicación de SWASV utilizando un electrodo de mercurio [Wojciechowski, 1985].

3.4.1.1.1 Efecto del proceso de desoxigenación

El análisis de arsénico por voltamperometría de redisolución anódica requiere de la eliminación del O_2 de las soluciones de trabajo para evitar la producción de peróxido de hidrógeno, el cual interfiere en la deposición del arsénico sobre la superficie del electrodo [Wojciechowski, 1985]. De la misma forma, el proceso de desoxigenación permite la reducción de la corriente residual e incrementa la eficiente deposición de arsénico porque no hay competencia con el O_2 por la superficie del electrodo. Sin embargo, la eliminación de oxígeno de las muestras constituye un problema para el análisis descentralizado y un significativo incremento en el tiempo de análisis. Estudios de SWASV en presencia de oxígeno disuelto utilizando un electrodo de mercurio han reportado resultados equivalentes obtenidos de soluciones desoxigenadas sin afectar la precisión o sensibilidad del método [Wojciechowski, 1985]; este resultado es atribuido a la velocidad de análisis que caracteriza a este método. Aunque este resultado es interesante, su validación no ha sido establecida para electrodos composite. Para evaluar el efecto del proceso de desoxigenación sobre la sensibilidad de los electrodos serigráficos de plata, se realizó el análisis en muestras previamente desoxigenadas y sin desoxigenar respectivamente con una concentración de 0.3 mg L^{-1} de arsénico en HNO_3 0.1 M . En los resultados es importante observar que el pico decrece en la solución que no fue desoxigenada con respecto a la que se desoxigenó, la sensibilidad es menor en un 40% (Fig. 3.2). Este efecto es menor respecto al observado en los estudios de voltamperometría cíclica; a favor de simplificar el proceso analítico, los subsecuentes estudios se llevaron a cabo sin previa desoxigenación de la muestra.

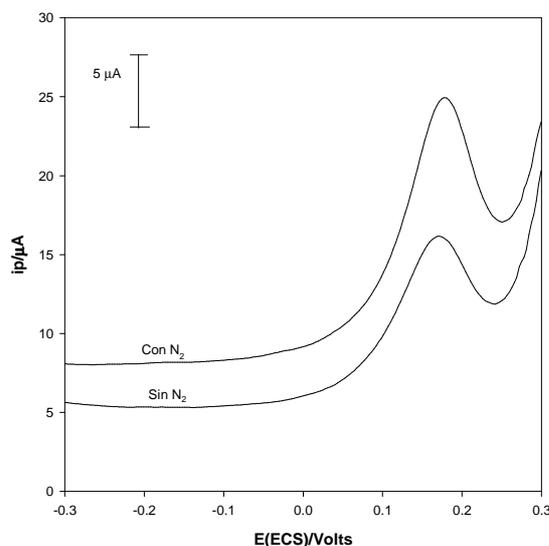


Figura 3.2: Voltamperograma de redisolución anódica para solución de $[\text{As (III)}] = 0.3 \text{ mg L}^{-1}$ en $[\text{HNO}_3] = 0.1 \text{ M}$. Condiciones: Amplitud 17 mV, paso de potencial 3 mV, frecuencia 250 Hz, tiempo de deposición 180 segundos.

3.4.1.1.2 Optimización de la frecuencia, potencial y tiempo de depósito.

3.4.1.1.2.1 Estudio de la frecuencia

La frecuencia fue variada de 8 a 375 Hz utilizando una solución de As (III) de 0.3 mg L^{-1} en HNO_3 0.1 M con un tiempo de deposición de 180 segundos y un potencial de -0.5 V (Fig. 3.3). Se puede observar como la corriente de pico aumenta al incrementar la frecuencia; sin embargo, la señal presenta un desplazamiento anódico comprometiendo la resolución por la aproximación a el muro de oxidación. La sensibilidad es muy pequeña cuando la frecuencia es menor de 50 Hz, pero cuando la frecuencia es mayor a 250 Hz se incrementa el ruido considerablemente. Asumiendo el compromiso de obtener una máxima sensibilidad y resolución con menor ruido, la frecuencia óptima elegida fue de 250 Hz para los posteriores estudios.

El desplazamiento de la señal a potenciales más positivos y el incremento de la corriente de pico cuando la corriente se incrementa se han establecido en estudios

teóricos del comportamiento de electrodos de película de mercurio [Kounaves, 1987] y en ultramicroelectrodos de oro [Feeney, 2000].

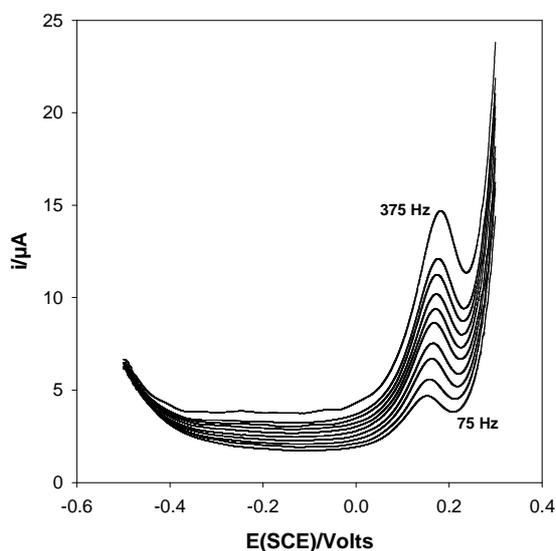


Figura 3.3: Voltamperograma de redisolución anódica de una solución de [As (III)] = 0.3 mg L⁻¹ en [HNO₃] = 0.1 M para frecuencias de 75 a 375 Hz. Condiciones: Amplitud 17 mV, paso de potencial 3 mV, potencial de deposición -0.5 V, tiempo de deposición 180 segundos.

3.4.1.1.2.2 Potencial de reducción

El estudio de optimización del potencial de deposición se llevó a cabo a potenciales de -0.7 a -0.3 V en una solución de [As (III)] = 0.3 mg L⁻¹ en [HNO₃] = 0.1 M (Fig. 3.4). Se puede observar que a potenciales más positivos de -0.3 V el arsénico (III) no se deposita sobre los electrodos serigráficos de plata de acuerdo a los estudios de voltamperometría cíclica presentados en la figura 3.1. Cuando el potencial de deposición es más negativo, la corriente de pico se incrementa a un máximo en valores de -0.5 y -0.6 V y a potenciales más negativos de estos valores se reduce significativamente la corriente de pico, probablemente debido a la reducción del arsénico depositado a arsina [Forsberg, 1975] o a la reducción de hidrógeno sobre electrodos de plata [Simm, 2005].

De acuerdo a estos resultados, el potencial elegido para los siguientes estudios fue de -0.5 V para obtener mejor sensibilidad y reducir los posibles interferentes a menores potenciales.

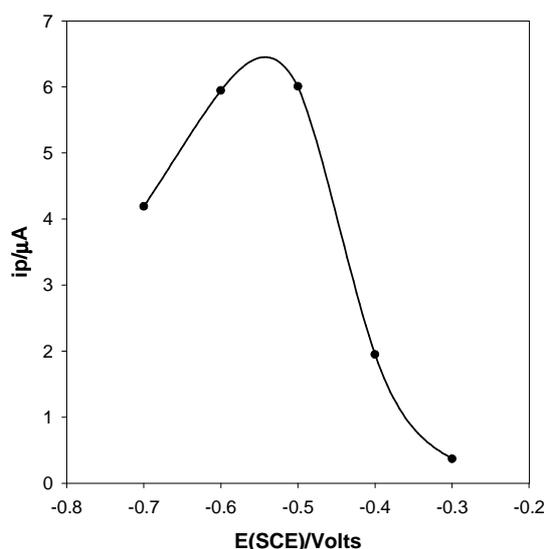


Figura 3.4: Variación de la altura de pico en una solución de $[As(III)] = 0.3$ ppm en $[HNO_3] = 0.1$ M para potenciales de -0.7 a -0.3 V. Condiciones: Amplitud 17 mV, paso de potencial 3 mV, frecuencia 250 Hz, tiempo de deposición 180 segundos.

3.4.1.1.2.3 Tiempo de deposición

Para estudiar el efecto del tiempo de deposición en la sensibilidad, se llevaron a cabo experimentos variando el tiempo de 90 a 390 segundos en una solución de $[As(III)] = 0.3$ mg L⁻¹ en $[HNO_3] = 0.1$ M (Fig. 3.5). Se observa que aumenta la intensidad de pico conforme se incrementa el tiempo de deposición. A los 180 segundos, la pendiente cambia significativamente debido a la saturación de la superficie del electrodo. Se eligió como tiempo de deposición óptimo 180 segundos, por lo que para los siguientes análisis se utilizó este tiempo; sin embargo, para la cuantificación de bajas concentraciones de arsénico es posible usar tiempos de deposición mayores.

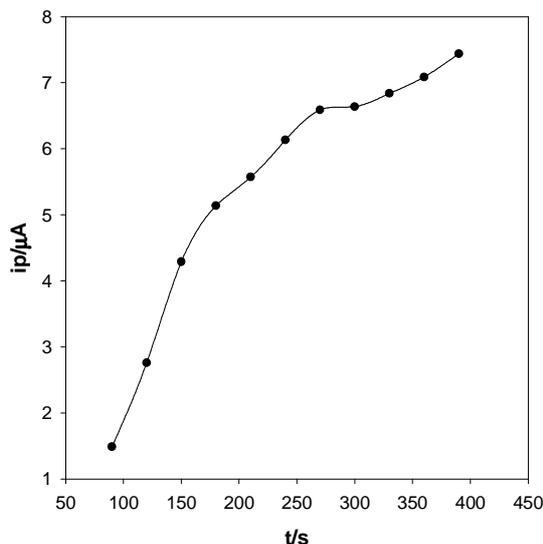


Figura 3.5: Variación de la altura de pico en una solución de $[\text{As (III)}] = 0.3 \text{ ppm}$ en $[\text{HNO}_3] = 0.1 \text{ M}$ para tiempos de deposición de 90 a 390 segundos. Condiciones: Amplitud 17 mV, paso de potencial 3 mV, frecuencia 250 Hz, potencial de deposición -0.5 V.

3.4.1.1.3 Parámetros analíticos

Se realizaron curvas de calibración por triplicado con las condiciones óptimas previamente evaluadas: amplitud 17 mV, paso de potencial 3 mV, frecuencia 250 Hz, potencial de deposición -0.5 V, tiempo de deposición 180 segundos. (Fig. 3.6).

El análisis presentó un intervalo de respuesta lineal de 19 a $300 \mu\text{g L}^{-1}$ ($r^2 \geq 0.995$), con sensibilidad de $1.2 (\pm 0.4) \text{ A M}^{-1}$. Un límite de detección $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ($3\sigma/S$) que fue obtenido de la desviación estándar de la respuesta (σ) y la pendiente (S) de la curva de calibración. Se obtuvieron seis réplicas de alturas de pico de soluciones de $[\text{As (III)}] = 19, 115 \text{ y } 225 \mu\text{g L}^{-1}$ para evaluar la precisión de las alturas de pico, las desviaciones relativas promedio fueron de 8.9, 3.2 y 2.3% respectivamente, las cuales son equivalentes con la precisión reportada para SWASV.

El intervalo de respuesta lineal y límite de detección fueron aproximadamente 8 y

5 veces mas bajos, respectivamente, que los reportados recientemente para un electrodo de plata [Simm, 2005].

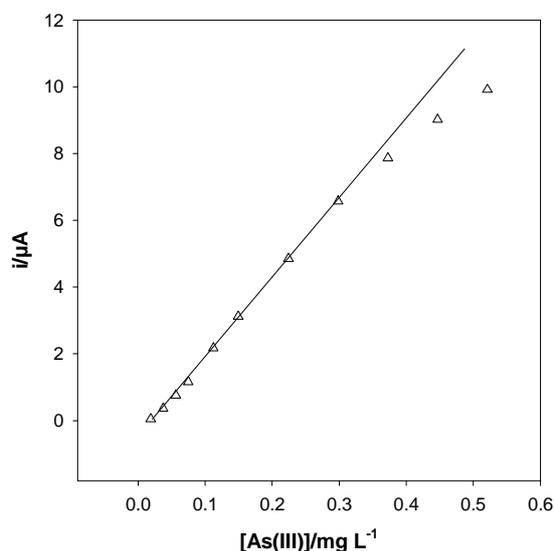


Figura 3.6: Curva de calibración $i_p/\mu\text{A}$ vs [As (III)] para un electrodo serigráfico de plata. Condiciones: Amplitud 17 mV, paso de potencial 3 mV, frecuencia 250 Hz, potencial de deposición -0.5 V, tiempo de deposición 180 segundos.

3.4.1.1.4 Interferencias

Los cloruros son una especie química que puede encontrarse comúnmente en muestras reales. En agua potable, la mayoría de las normas ha establecido un límite máximo permisible de 250 mg/L (7.0×10^{-3} M) [Clesceri, 1999]. Cuando se utiliza un electrodo de trabajo de Ag^0 , la señal del muro de oxidación de la plata se localiza en 0.3 V (ECS), esta señal cambia a 0.0 V (ECS) en $[\text{HCl}] = 0.1$ M [Simm, 2005] haciendo imposible el análisis de As (III).

Con el fin de evaluar la factibilidad para analizar As (III) en presencia de cloruros se realizó el estudio de voltamperometría de redisolución anódica para diferentes concentraciones de cloruros (Fig. 3.7). Como se esperaba, cuando la concentración de cloruros se incrementa, el muro de oxidación se recorre a

potenciales catódicos, sin embargo, la altura de pico no se ve considerablemente afectada a concentraciones menores de 5×10^{-3} M (179 mg L^{-1})

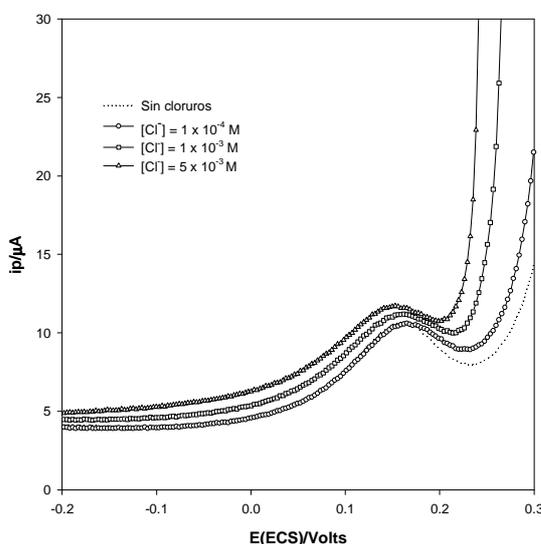


Figura 3.7: Voltamperograma de redisolución anódica para una solución de $[\text{As}(\text{III})] = 0.3 \text{ ppm}$ en $[\text{HNO}_3] = 0.1 \text{ M}$ con diferentes concentraciones de cloruros. Condiciones: Amplitud 17 mV, paso de potencial 3 mV, frecuencia 250 Hz, potencial de deposición -0.5 V, tiempo de deposición 180 segundos.

También se llevó a cabo la evaluación de la interferencia de algunos metales pesados tales como Hg (II), Pb (II) y Cu (II) los cuales están reportados que interfieren en la cuantificación de arsénico [Feeney, 2000; Forsberg, 1975; Myers, 1973 y Simm, 2005]. El análisis se llevó a cabo en una solución de As (III) 0.3 mg L^{-1} en HNO_3 0.1 M con los metales antes mencionados (Fig. 3.8 y Tabla 3.1) para evaluar el efecto de éstos sobre la señal de oxidación de arsénico.

La presencia de mercurio no interfiere en el análisis debido a que presenta un pico de oxidación a potenciales mas positivos que el arsénico, por lo que no constituye un interferente en el análisis; con respecto al plomo se observa su pico de oxidación aproximadamente a un potencial de -0.25 V y se observa que decrece levemente la señal del arsénico, por lo que se puede decir que el plomo si es un interferente en el análisis debido a la deposición de Pb (II) sobre el electrodo.

Los reportes indican que el Cu (II) es el principal interferente en la detección de As (III) [Forsberg, 1975 y Simm, 2005]. El cobre se reduce a potenciales más positivos que el arsénico y los picos de oxidación de ambos elementos se superponen, posiblemente debido a la formación de una especie intermetálica.

Si una concentración significativa de cobre se encuentra presente en la muestra, se puede aplicar un método de separación previo al análisis; sin embargo, si la muestra contiene mercurio o plomo el análisis puede llevarse a cabo por medio del método de adiciones patrón para reducir los efectos de estos metales.

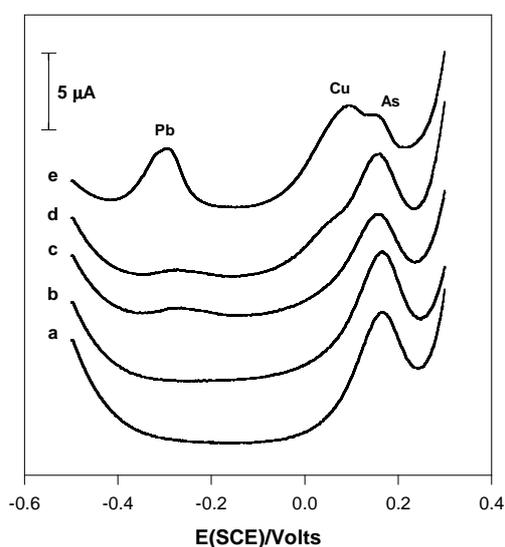


Figura 3.8: Voltamperograma de redisolución anódica con diferentes metales interferentes. Condiciones: Amplitud 17 mV, paso de potencial 3 mV, frecuencia 250 Hz, potencial de deposición -0.5 V, tiempo de deposición 180 segundos.

Tabla 3.3. Composición de las mezclas (mg L⁻¹) en el estudio de las interferencias

Sistema	As	Hg	Pb	Cu
a	0.3	-	-	-
b	0.3	0.08	-	-
c	0.3	0.08	0.08	-
d	0.3	0.08	0.08	0.03
e	0.3	0.8	0.8	0.3

3.4.1.2 Electrodo cilíndrico de plata

Se llevó a cabo la evaluación de un electrodo cilíndrico de plata para la detección de As(III) mediante la técnica de voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV), bajo las mismas condiciones electroquímicas utilizadas para los electrodos serigráficos de plata, los cuales son: amplitud 17 mV, paso de potencial 3 mV, frecuencia 250 Hz, potencial de deposición -0.5 V, tiempo de deposición 180 segundos, pero a diferencia del caso anterior aplicando agitación en la etapa de deposición con la finalidad de mejorar la sensibilidad analítica y el límite de detección, de la misma manera se trabajó sin previa desoxigenación de la muestra. El dispositivo presenta un área para el depósito de 2.01 mm².

3.4.1.2.1 Pretratamiento del electrodo cilíndrico de plata

Al llevarse a cabo las curvas de calibración con el fin de evaluar los parámetros de análisis se observó que los resultados no eran reproducibles, por lo que se examinaron tres estrategias para el pretratamiento con el fin de activar y limpiar el electrodo de plata en todos los casos en [HNO₃]= 0.1 M:

- a) Potenciostática: 1 V durante 3 segundos
- b) Potenciostática: 0.5 V durante 5 segundos
- c) Potenciodinámica: 10 barridos de -0.6 a 0.6 V mediante voltamperometría cíclica ($v= 100$ mV/s).

Al aplicar los pretratamientos a y b se pudo observar que las curvas de calibración no son reproducibles, variando la sensibilidad, intervalo de respuesta lineal y límite de detección (Fig. 3.9).

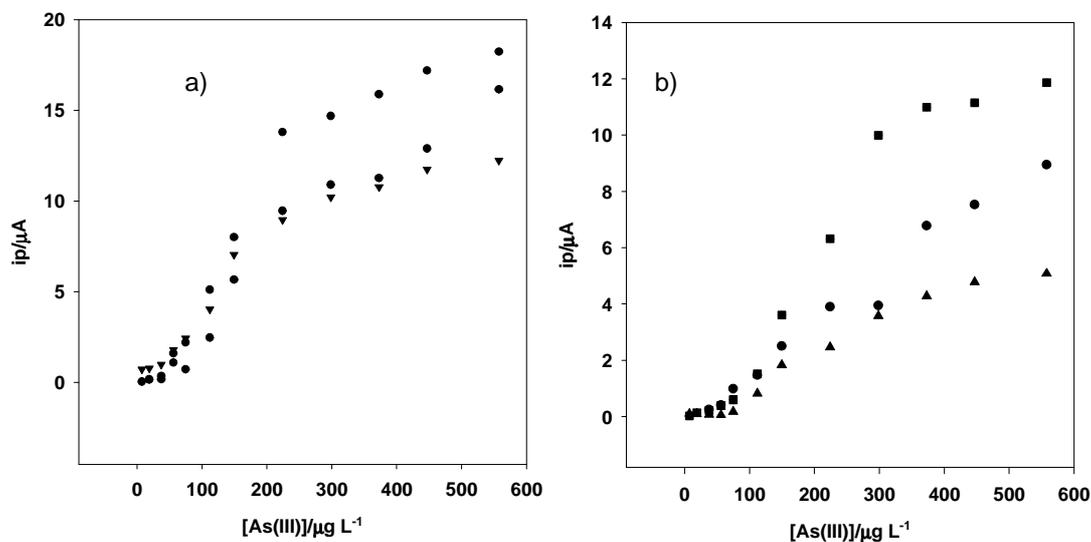


Figura 3.9: Curvas de calibración de As (III) empleando los pretratamientos potencioestáticos a) y b). Condiciones: Amplitud 17 mV, paso de potencial 3 mV, frecuencia 250 Hz, potencial de deposición -0.5 V, tiempo de deposición 180 segundos.

Al aplicar el pretratamiento potenciodinámico c) mismo que ya ha sido reportado para la limpieza y activación de electrodos de plata [Bas, 2006]; se logra la repetitividad de los resultados, entre curvas de calibración. Cabe mencionar que además de la repetitividad de los resultados, el pretratamiento potenciodinámico presenta una mayor sensibilidad que los potencioestáticos, esto debido a que la superficie queda más limpia y activa [Bas, 2006] (Fig. 3.10).

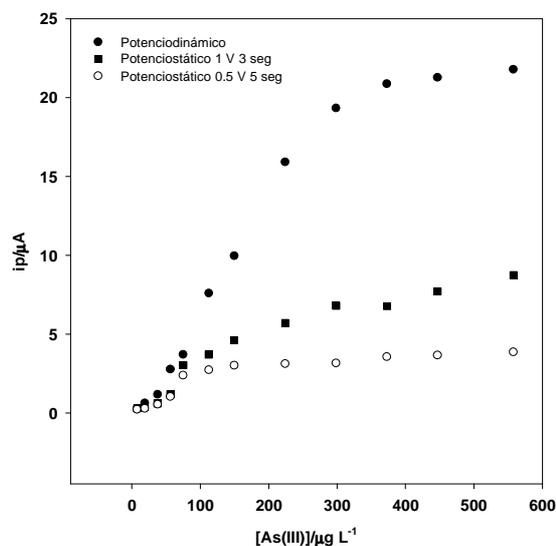


Figura 3.10: Curvas de calibración bajo pretratamientos a) b) y c). Condiciones: Amplitud 17 mV, paso de potencial 3 mV, frecuencia 250 Hz, potencial de deposición -0.5 V, tiempo de deposición 180 segundos.

3.4.1.2.2 Parámetros analíticos

Una vez elegido el procedimiento de activación y limpieza, se realizaron curvas de calibración por triplicado con las condiciones previamente seleccionadas: amplitud 17 mV, paso de potencial 3 mV, frecuencia 250 Hz, potencial de deposición -0.5 V, tiempo de deposición 180 segundos, agitación magnética, pretratamiento previo de 10 barridos de -0.6 a 0.6 Volts (100 mV/s) mediante la técnica de voltamperometría cíclica (Figs. 3.11 y 3.12)

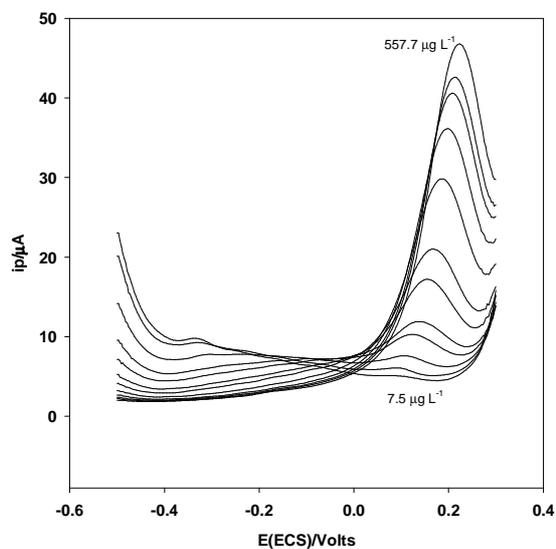


Figura 3.11 Voltamperogramas de onda cuadrada para diferentes adiciones estándar de 7.5 a $557.7 \mu g L^{-1}$ $i_p/\mu A$ vs $E(ECS)$ para un electrodo comercial de plata.

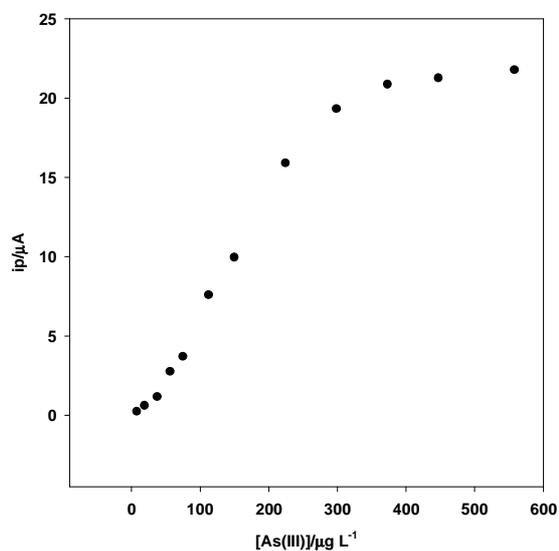


Figura 3.12: Curva de calibración $i_p/\mu A$ vs $[As(III)]$ para un electrodo cilíndrico de plata.

El análisis presentó un intervalo de respuesta lineal de 7.5 a 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r^2 \geq 0.991$), con sensibilidad de 5.3 (± 0.2) A M^{-1} . Un límite de detección en bajas concentraciones de 2.3 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($3\sigma/S$) el cuál fue obtenido a partir de la desviación estándar de la respuesta (σ) y la pendiente (S) de la curva de calibración. Se obtuvieron seis réplicas de alturas de pico de soluciones de $[\text{As (III)}] = 7.5, 112.1$ y $224.1 \mu\text{g L}^{-1}$ para evaluar la precisión de las alturas de pico, las desviaciones relativas promedio fueron de 4.9, 3.5 y 1.2% respectivamente.

Se presentan en la tabla 3.4 los resultados obtenidos por SWASV para los electrodos de plata serigráfico y cilíndrico respectivamente, evaluados en este trabajo y los reportados por Simm y colaboradores para electrodos de plata cilíndricos.

Tabla 3.4. Resultados reportados para el análisis de As(III) utilizando electrodos de plata por SWASV.

Electrodo (área/ mm^2)	IRL $\mu\text{g L}^{-1}$	LD / $\mu\text{g L}^{-1}$	Sensibilidad A M^{-1}	Agitación	Referencia
Serigráfico plano (24 mm^2)	19 – 300	5.5	1.2 (± 0.4)	No	Este trabajo
Cilíndrico (2.01 mm^2)	7.5 – 300	2.3	5.3 (± 0.2)	Si (Magnética)	Este trabajo
Cilíndrico (2.01 mm^2)	nr	47.3	2.6 (± 1)	No	Simm, 2005
Cilíndrico (2.01 mm^2)	nr	1.1	11.2 (± 1)	Si (Ultrasónica)	Simm, 2005

IRL: Intervalo de respuesta lineal. LD: Límite de detección.

En la tabla se puede observar que la sensibilidad obtenida para el electrodo serigráfico plano de plata es menor en comparación con el electrodo comercial de plata reportado por Simm y colaboradores [Simm, 2005], aunque en ambos casos no se lleva a cabo la agitación de la muestra durante el proceso de deposición, la ventaja que presenta nuestro desarrollo es que es más factible llevar a cabo el análisis de campo. Con respecto a los electrodos de plata comerciales, la sensibilidad y límites de detección respectivamente son mejores los reportados por

Simm y colaboradores debido a la agitación ultrasónica aplicada durante el proceso de deposición; no obstante los resultados obtenidos para el mismo tipo de electrodo nuestros resultados cumplen con los límites establecidos por las normas oficiales mexicanas y extranjeras [NOM-127-SSA1-1994 y WHO 2001]

3.4.2 Electrodo de carbono

Debido a los buenos resultados obtenidos para la determinación de As (III) por SWASV utilizando como electrodos de trabajo electrodos de plata, se planteó la posibilidad de hacer el análisis de As (III) utilizando electrodos de carbono mediante SWASV con la finalidad de economizar el análisis.

Se llevó a cabo voltamperometría cíclica para determinar los potenciales de oxidación y reducción de As (III) sobre un electrodo de carbón vítreo con una solución de $[As(III)] = 7.5 \text{ mg L}^{-1}$ en 0.1 M de HNO_3 , no obteniéndose respuesta (Fig. 3.12 A) debido a que el arsénico (III) no es electroactivo en electrodos de carbono. Debido a esto se llevó a cabo la evaluación de este electrodo agregando una solución de $[Ag^+] = 15 \text{ mg L}^{-1}$ en 0.1 M de HNO_3 para la formación de una película de plata sobre la superficie del electrodo (Figura 3.12 B) y posteriormente a esta misma muestra se le agregó $[As(III)] = 7.5 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 3.12 C) y se observa la señal de oxidación del arsénico que aparece en un potencial de 0.15 V. Cuando el potencial es invertido a 0.3 V se observa la señal de reducción de la plata a 0.25 V, esta señal exhibe un desplazamiento catódico cuando el arsénico está presente en la solución, se observan la señal de reducción de As (III) en -0.35 V. La voltamperometría cíclica se llevó a cabo iniciando en corriente nula hacia dirección catódica hasta un potencial de -0.6 V. Cabe destacar que el análisis se realizó sin previa desoxigenación de la muestra.

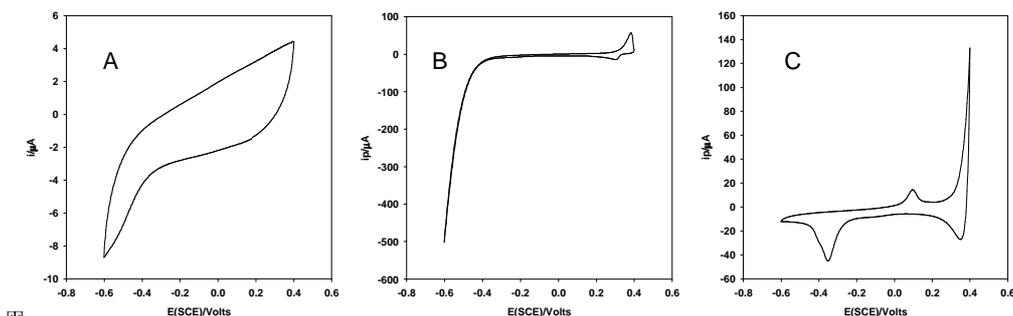


Figura 3.12: Voltamperogramas cíclicos a 20 mV/s sobre electrodos de carbón vítreo. A) As (III), B) Ag (I), C) Ag (I) + As (III). Potencial de barrido inicial 0.2 V hacia dirección catódica.

3.4.2.1 Electrodo de carbón vítreo

Se llevó a cabo la evaluación de un electrodo de carbón vítreo para la detección de As(III) mediante la técnica de voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV), bajo las condiciones electroquímicas utilizadas para los electrodos de plata, los cuales son: amplitud 17 mV, paso de potencial 3 mV, frecuencia 250 Hz, potencial de deposición -0.5 V, tiempo de deposición 180 segundos, aplicando agitación en la etapa de deposición y sin previa desoxigenación de la muestra. El dispositivo presenta un área para el depósito de 2.01 mm².

Se realizaron curvas de calibración variando la concentración de plata de 2.63, 5.39 y 10.68 mg L⁻¹ respectivamente con la finalidad de mejorar la sensibilidad, observándose que a una concentración de plata de 5.39 mg L⁻¹ este parámetro es mejor con respecto a la sensibilidad a las concentraciones de 2.63 y 10.68 mg L⁻¹; esto probablemente debido a que a concentraciones bajas, la película de plata formada sea insuficiente para la electrodeposición de arsénico (III) y a concentraciones altas existe una competencia entre plata y arsénico para depositarse sobre la superficie del electrodo.

3.4.2.1.1 Optimización de paso de potencial, amplitud y frecuencia

Una vez establecida la concentración de plata para el proceso, se llevó a cabo el diseño experimental, para la optimización de la señal de oxidación del arsénico para mejorar la sensibilidad del método. Utilizando un diseño factorial completo a dos niveles con tres réplicas [Montgomery, 1991] y manteniendo una concentración constante de As(III) de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, se eligieron como factores el paso de potencial, amplitud y frecuencia para incrementar la altura de pico mediante SWASV. Los niveles utilizados se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6: Variables evaluadas en el diseño experimental

Variable	-	+
Paso de potencial/mV (S)	3	9
Amplitud/mV (A)	17	90
Frecuencia/Hz (F)	125	250

Una vez obtenidos los resultados y mediante tratamientos estadísticos se obtuvieron los efectos que causan los factores estudiados sobre la respuesta analítica durante el experimento. (Tabla 3.7). Como resultado se obtuvo que el paso de potencial es la variable que más efecto tiene sobre la respuesta, seguido de la amplitud y la frecuencia. Dado a que la frecuencia es la variable que tiene un efecto menor, en el proceso de optimización ésta se mantuvo constante a 250 Hz, debido a que a esta frecuencia la respuesta es mejor respecto a 125 Hz.

Tabla 3.7. Resultados de los efectos de las variables estudiadas.

Factor	Efecto estimado
S	25.1
A	18.6
F	11.3
SF	1.5
AS	11.9
AF	-0.1
SFA	1.7

S: Paso de potencial; A: Amplitud; F: Frecuencia

Al elegir como principales variables el paso de potencial y la amplitud, se procedió a llevar a cabo la optimización utilizando el método de superficie de respuesta a dos niveles. Esta estrategia es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para modelar y analizar problemas en los cuales una respuesta de interés es influida por diversas variables [Montgomery, 1991] (Tabla 3.8).

Tabla 3.8: Variables optimizadas en el método de superficie de respuesta (mV)

Variable	-	+	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
Paso de potencial	2	4	3	1.6	4.4
Amplitud	20	40	30	15.9	44.1

Una vez obtenidos los resultados se trataron mediante el programa Minitab Release 13.1 en donde se obtuvo la ecuación:

$$i = 16.34 + 4.12S + 4.09A - 0.50S^2 - 0.52A^2 + 1.13 AS$$

donde:

i = intensidad de respuesta

S = paso de potencial

A = amplitud

La ecuación indica que al incrementar el paso de potencial y la amplitud, la intensidad de la respuesta también aumenta (Figura 3.14). Dados estos resultados se utilizó el método de máxima pendiente de ascenso para optimizar en dirección del máximo incremento de la respuesta [Montgomery, 1991].

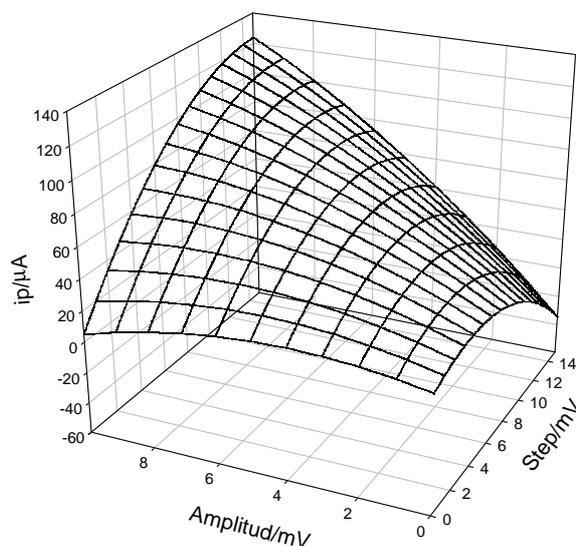


Figura 3.14: Superficie de respuesta del método máxima pendiente de ascenso

Los valores de las variables se fueron incrementando en una unidad para el paso de potencial y en diez unidades para la amplitud; iniciando desde 3 mV de paso de potencial y 30 mV de amplitud hasta 16 y 160 mV de paso de potencial y amplitud respectivamente. Una vez obtenidos los resultados se observa como con un paso de potencial de 13 mV y una amplitud de 130 mV se obtiene una máxima respuesta; por lo que se puede concluir que éstas son las condiciones óptimas (Figura 3.15).

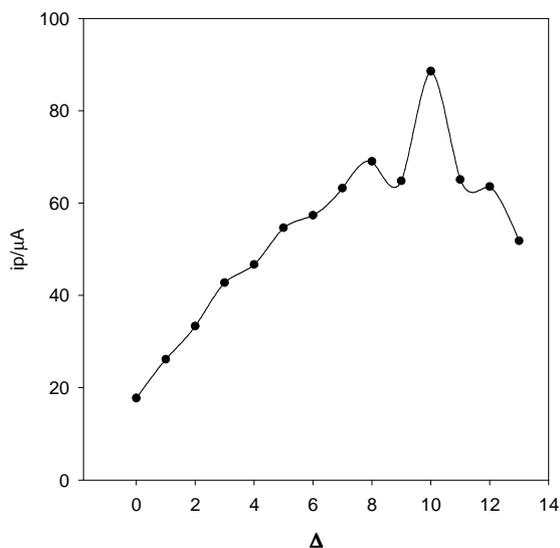


Figura 3.15: Rendimiento contra incrementos en la trayectoria de máxima pendiente

3.4.2.1.2 Parámetros analíticos

Una vez establecidas las condiciones electroquímicas óptimas de trabajo: paso de potencial 13 mV, amplitud 130 mV, frecuencia 250 Hz, potencial de deposición -0.5 V y tiempo de deposición 180 segundos, se realizaron curvas de calibración por triplicado (Figura 3.16).

El análisis presentó un intervalo de respuesta lineal de 7.5 a 74.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r^2 \geq 0.997$) con una sensibilidad de 1.99 (± 0.16) $\mu\text{A}/\mu\text{g L}^{-1}$ y un límite de detección de 4.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($3\sigma/S$), el cuál fue obtenido a partir de la desviación estándar de la respuesta (σ) y la pendiente (S) de la curva de calibración. Se obtuvieron seis réplicas de alturas de pico de soluciones de $[\text{As (III)}] = 7.5, 26.1$ y $74.5 \mu\text{g L}^{-1}$ para evaluar la precisión de las alturas de pico, las desviaciones relativas promedio fueron de 12.87, 9.27 y 7.51% respectivamente.

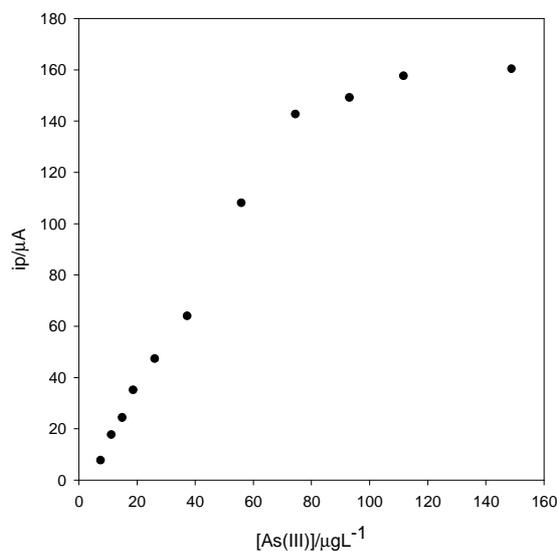


Figura 3.16: Curva de calibración $i_p/\mu\text{A}$ vs $[\text{As (III)}]$ para un electrodo de carbón vítreo.

3.4.2.1.3 Optimización Box-Behnken

Box y Behnken (1960) han propuesto algunos diseños de tres niveles para ajustar superficies de respuesta. Estos diseños se forman combinando factoriales $2k$ con diseños de bloques incompletos. Los diseños resultantes suelen ser más eficientes en términos del número de experimentos requeridos [Montgomery, 1991].

El diseño Box-Behnken (DBB) es una herramienta para la optimización multivariable [Ferreira, 2007]. Para tres factores esta representación gráfica puede ser vista de dos formas:

- a) Un cubo que consiste de un punto central y puntos en la mitad de las esquinas
- b) Una figura de diseño factorial 2^2 y un punto central

Obsérvese que el DBB no contiene puntos en los vértices de la región cúbica creada por los límites superior e inferior para cada variable. Esto podría ser ventajoso cuando los puntos en las esquinas del cubo representan combinaciones factor-nivel que son prohibitivamente costosas o imposibles de probar debido a restricciones físicas del proceso.

El número de experimentos N requeridos para el desarrollo del DBB es definido como:

$$N = 2k(k-1) + C_0$$

Donde:

k = número de factores

C_0 = número de puntos centrales

No obstante los resultados obtenidos, se presenta una nueva optimización mediante un DBB, con el fin de que con menos experimentos y tomando en cuenta un mayor número de variables se obtengan las condiciones óptimas para un mejor funcionamiento del electrodo de carbón vítreo para la determinación de As (III). El DBB ha sido poco utilizado en la optimización de métodos electroanalíticos [Ferreira, 2007].

Para el DBB se eligieron 4 variables a optimizar: concentración de plata, paso de potencial, amplitud y frecuencia. Por lo que se llevaron a cabo 27 experimentos de manera aleatoria con los niveles mostrados en la tabla 3.7 de acuerdo a la expresión:

$$N = 2 \cdot 4(4-1) + 3 = 27$$

Tabla 3.7: Variables optimizadas mediante el DBB

Variable	-	0	+
[Plata]/mg L ⁻¹	2	6	10
Step/mV	2	6	10
Amplitud/mV	20	60	100
Frecuencia/Hz	40	120	200

Una vez llevados a cabo los experimentos de manera aleatoria se obtuvieron los resultados que se muestran en la tabla 3.10.

Tabla 3.10: Resultados obtenidos utilizando el DBB para el electrodo de carbón vítreo.

No.	[Plata]/ mg L ⁻¹	Paso de potencial/mV	Amplitud/ mV	Frecuencia/ Hz	Intensidad/ μA
1	6 (0)	2 (-)	60 (0)	40 (-)	2.89
2	6 (0)	6 (0)	100 (+)	40 (-)	3.45
3	10 (+)	10 (+)	60 (0)	120 (0)	5.26
4	10 (+)	6 (0)	60 (0)	200 (+)	5.76
5	10 (+)	6 (0)	60 (0)	40 (-)	2.40
6	2 (-)	6 (0)	60 (0)	40 (-)	1.35
7	6 (0)	6 (0)	60 (0)	120 (0)	9.05
8	6 (0)	10 (+)	60 (0)	40 (-)	5.12
9	6 (0)	6 (0)	60 (0)	120 (0)	15.04
10	2 (-)	10 (+)	60 (0)	120 (0)	6.71
11	6 (0)	6 (0)	100 (+)	200 (+)	33.33
12	6 (0)	6 (0)	20 (-)	200 (+)	7.90
13	6 (0)	2 (-)	60 (0)	200 (+)	6.74
14	10 (+)	6 (0)	20 (-)	120 (0)	4.79
15	2 (-)	2 (-)	60 (0)	120 (0)	5.45
16	6 (0)	10 (+)	100 (+)	120 (0)	23.88
17	6 (0)	2 (-)	20 (-)	120 (0)	4.95
18	6 (0)	6 (0)	60 (0)	120 (0)	9.41
19	2 (-)	6 (0)	20 (-)	120 (0)	5.51
20	6 (0)	6 (0)	20 (-)	40 (-)	3.29
21	6 (0)	10 (+)	60 (0)	200 (+)	19.08
22	10 (+)	6 (0)	100 (+)	120 (0)	4.29
23	6 (0)	10 (+)	20 (-)	120 (0)	8.50
24	6 (0)	2 (-)	100 (+)	120 (0)	5.14
25	2 (-)	6 (0)	60 (0)	200 (+)	9.10
26	2 (-)	6 (0)	100 (+)	120 (0)	6.14
27	10 (+)	2 (-)	60 (0)	120 (0)	4.23

Al procesar los resultados mediante el programa estadístico Minitab Release 13.1, se obtuvo la ecuación que modela la respuesta del electrodo para la determinación de As (III).

$$i = 3.82 + 4.64p - 0.74s - 0.33a - 0.05f - 0.35p^2 - 0.07s^2 + 4 \times 10^{-4}a^2 - 1 \times 10^{-4}f^2 - 3.6 \times 10^{-3}ps - 1.8 \times 10^{-3}pa - 3.4 \times 10^{-3}pf + 0.02sa + 7.9 \times 10^{-3}sf + 2 \times 10^{-3}af$$

donde:

- i* Intensidad de la respuesta
- p* Concentración de plata
- s* Paso de potencial
- a* Amplitud
- f* Frecuencia

En la figura 3.17 se pueden observar gráficamente las superficies de respuesta correspondientes al comportamiento del electrodo de carbón vítreo para la determinación de As (III).

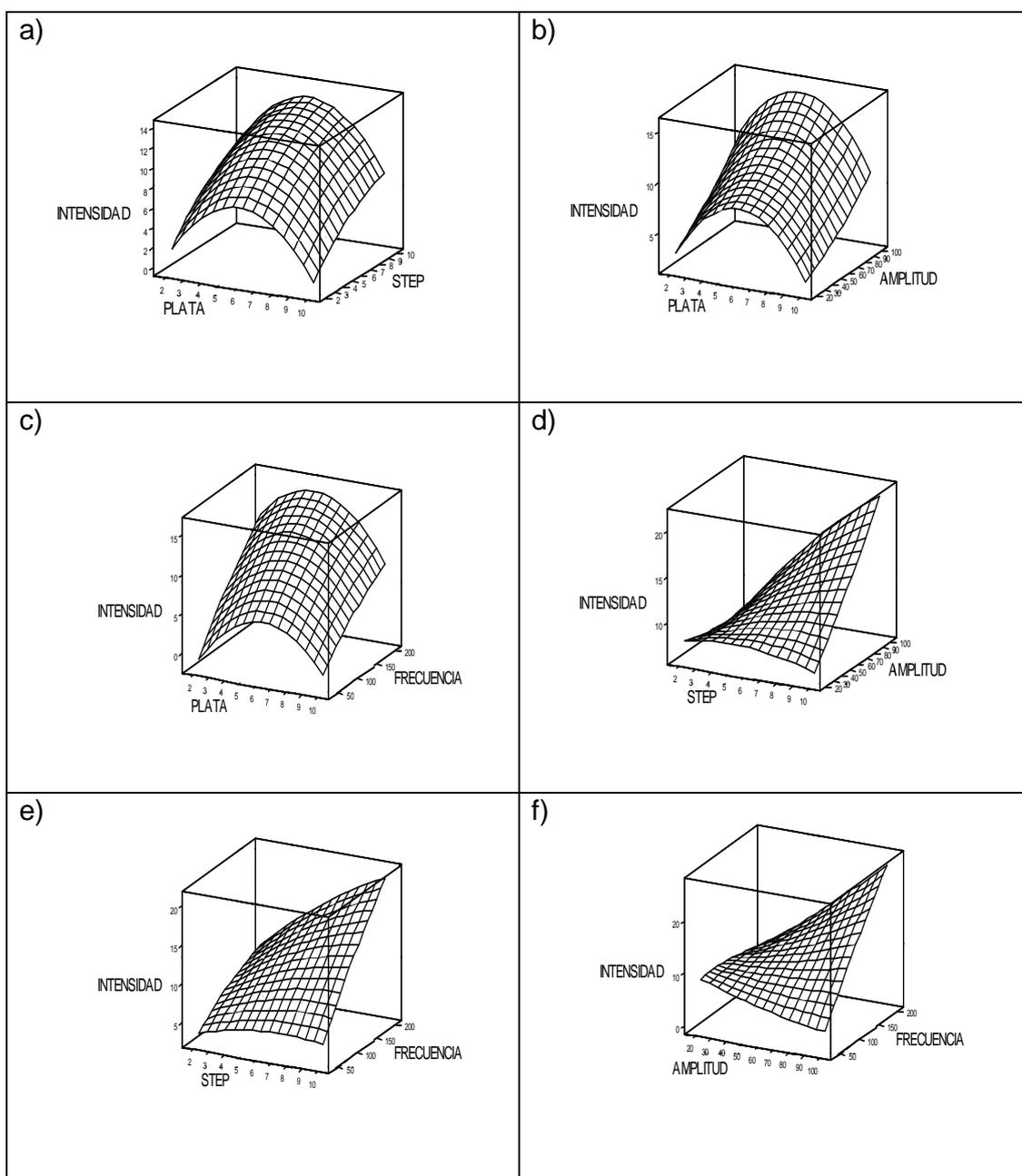


Figura 3.17: Superficies de respuesta obtenidos mediante un DBB para la optimización de la respuesta de un electrodo de carbón vítreo para la determinación de As (III).

En la figura 3.17 a), b) y c) se puede observar como el valor óptimo de la concentración de plata se encuentra aproximadamente en 6 mg L^{-1} con respecto al paso de potencial, amplitud y frecuencia y en d), e) y f) la intensidad de corriente

de la respuesta es mayor cuando la amplitud, paso de potencial y frecuencia respectivamente tienen valores máximos.

Utilizando el programa Minitab Release 13.1 se encontraron como condiciones óptimas las siguientes (máxima intensidad de corriente):

[Ag (I)] = 5.34 mg L⁻¹

Paso de potencial = 10 mV

Amplitud = 100 mV

Frecuencia = 200 Hz

Utilizando estas condiciones, el programa predice una intensidad de la señal teórica de 34.77 μA y al llevar a cabo el análisis confirmatorio se obtuvo una intensidad experimental de 35.02 μA ($n = 6$, $s = 1.03$, $\text{DER} = 2.94\%$). Cabe destacar que el punto central exhibe un %DER de 6.2%.

3.4.2.1.4 Optimización Box-Benhken a partir de un punto de partida con respuesta mayor

Considerando que la intensidad de corriente de la respuesta aumenta cuando el paso de potencial, amplitud y frecuencia se incrementan, se llevó a cabo nuevamente un DBB (Tabla 3.11) con la finalidad de enfocar la optimización a partir de un punto de partida con respuesta mayor.

Tabla 3.11: Variables optimizadas mediante el DBB

Variable	-	0	+
[Plata]/mg L ⁻¹	2	6	10
Step/mV	5	15	25
Amplitud/mV	50	150	250
Frecuencia/Hz	100	200	300

Una vez llevados a cabo los experimentos de manera aleatoria se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 3.12.

Tabla 3.12: Resultados obtenidos utilizando el DBB para el electrodo de carbón vítreo.

No.	[Plata]/ mg L ⁻¹	Paso de potencial/mV	Amplitud/ mV	Frecuencia/ Hz	Intensidad/ μA
1	6 (0)	5 (-)	250 (+)	200 (0)	73.13
2	10 (+)	15 (0)	150 (0)	100 (-)	36.52
3	6 (0)	15 (0)	150 (0)	200 (0)	84.03
4	6 (0)	5 (-)	150 (0)	100 (-)	13.64
5	10 (+)	25 (+)	150 (0)	200 (0)	110.89
6	6 (0)	15 (0)	50 (-)	300 (+)	104.31
7	6 (0)	15 (0)	150 (0)	200 (0)	83.46
8	6 (0)	15 (0)	150 (0)	200 (0)	88.43
9	6 (0)	25 (+)	50 (-)	200 (0)	114.41
10	2 (-)	5 (-)	150 (0)	200 (0)	34.80
11	6 (0)	5 (-)	50 (-)	200 (0)	21.32
12	2 (-)	15 (0)	150 (0)	300 (+)	100.31
13	10 (+)	5 (-)	150 (0)	200 (0)	44.89
14	10 (+)	15 (0)	250 (+)	200 (0)	124.97
15	6 (0)	25 (+)	150 (0)	100 (-)	64.85
16	2 (-)	25 (+)	150 (0)	200 (0)	75.06
17	2 (-)	15 (0)	250 (+)	200 (0)	82.07
18	6 (0)	5 (-)	150 (0)	300 (+)	61.50
19	6 (0)	25 (+)	250 (+)	200 (0)	175.53
20	2 (-)	15 (0)	50 (-)	200 (0)	54.79
21	6 (0)	15 (0)	250 (+)	300 (+)	200.57
22	10 (+)	15 (0)	150 (0)	300 (+)	43.67
23	6 (0)	15 (0)	250 (+)	100 (-)	46.67
24	6 (0)	15 (0)	50 (-)	100 (-)	34.87
25	6 (0)	25 (+)	150 (0)	300 (+)	-
26	10 (+)	15 (0)	50 (-)	200 (0)	66.56
27	2 (-)	15 (0)	150 (0)	100 (-)	33.83

La ecuación que modela la respuesta del electrodo de carbón vítreo para la determinación de As (III) es:

$$i = -41.62 + 18.05p + 0.61s - 0.81a + 0.42f - 1.25p^2 - 0.02s^2 + 1.6 \times 10^{-3}a^2 - 8 \times 10^{-4}f^2 + 0.16ps + 0.02pa - 0.04pf + 2.3 \times 10^{-3}sa + 0.01sf + 2.1 \times 10^{-3}af$$

donde:

<i>i</i>	Intensidad de la respuesta
<i>p</i>	Concentración de plata
<i>s</i>	Paso de potencial
<i>a</i>	Amplitud
<i>f</i>	Frecuencia

En la figura 3.18 se puede observar gráficamente el comportamiento de la respuesta del electrodo de carbón vítreo en la determinación de arsénico (III) analizado a las diferentes condiciones.

En la figura 3.18 a), b) y c) se puede observar como el valor óptimo de la concentración de plata se encuentra aproximadamente en 6 ppm con respecto al paso de potencial, amplitud y frecuencia, corroborándose los resultados del diseño anterior. En la figura 3.18 d), e) y f) se encuentra que la intensidad de corriente de la respuesta es mayor cuando la amplitud, paso de potencial y frecuencia respectivamente tienen nuevamente valores máximos. Se puede observar en términos generales como el electrodo tuvo un comportamiento similar al diseño anterior.

Utilizando el programa Minitab Release 13.1 se encontraron como condiciones óptimas las siguientes:

$$[\text{Ag}^+] = 6.34 \text{ mg L}^{-1}$$

$$\text{Paso de potencial} = 25 \text{ mV}$$

$$\text{Amplitud} = 250 \text{ mV}$$

$$\text{Frecuencia} = 300 \text{ Hz}$$

Utilizando estas condiciones, el programa predice una intensidad de la señal teórica de 227.5 μA y al llevar a cabo el análisis confirmatorio se obtuvo una intensidad experimental de 225.7 μA ($n = 6$, $s = 2.5$, $\text{DER} = 1.1\%$). El punto central exhibe un %DER de 3.2%.

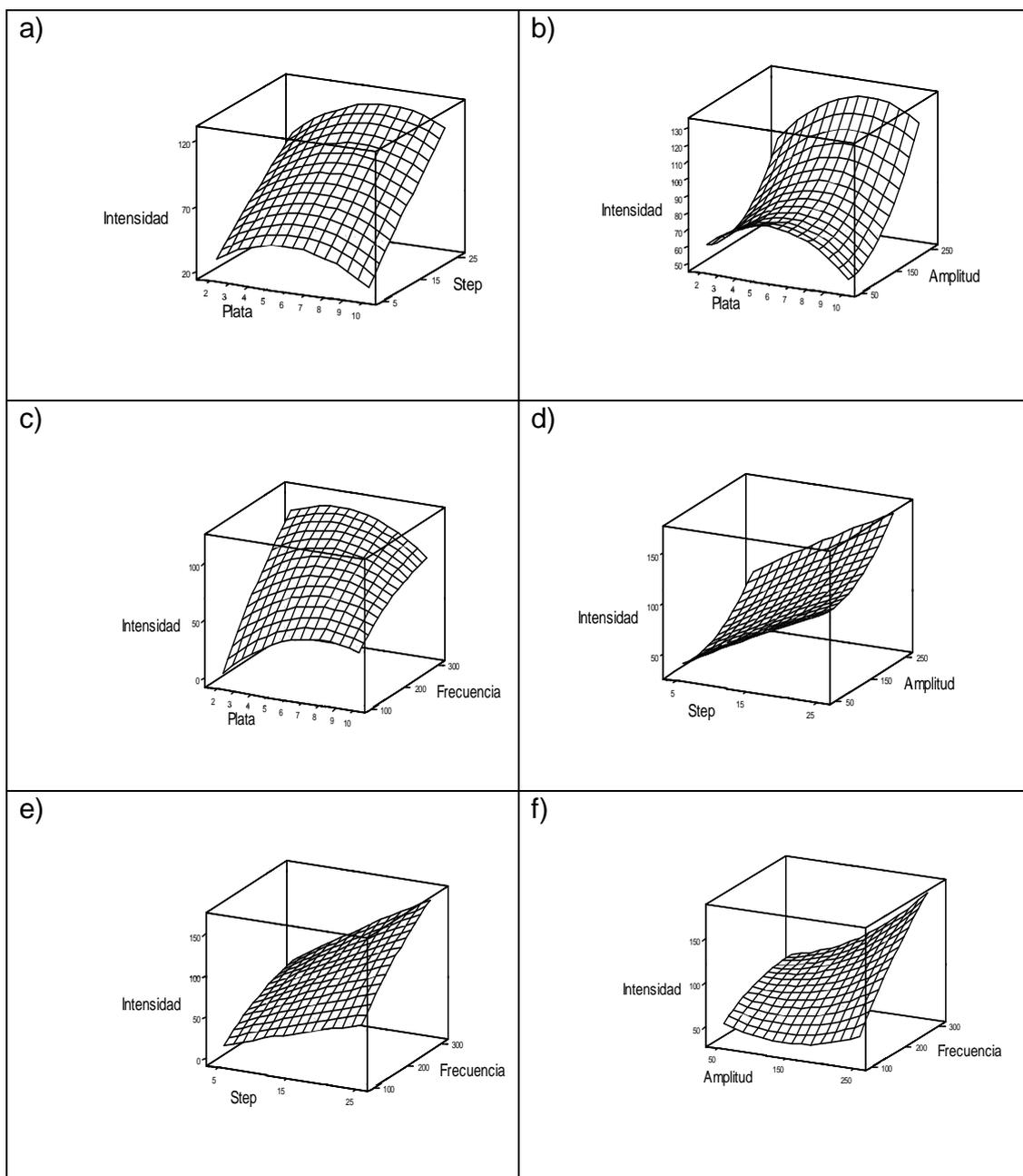


Figura 3.18. Superficies de respuesta de la intensidad de corriente obtenida por SWASV, respecto a los niveles de diversos factores obtenidas mediante DBB.

Cabe señalar que no se llevó a cabo un nuevo diseño debido a que a pesar de que la intensidad de la respuesta iba en aumento al incrementar el paso de potencial, amplitud y frecuencia respectivamente, también se iba perdiendo

resolución en la señal, por lo que se decidió trabajar con éstas condiciones óptimas.

3.4.2.1.5 Parámetros analíticos utilizando las condiciones óptimas obtenidas por DBB

Una vez establecidas las condiciones electroquímicas de trabajo: concentración de plata 6.34 mg L^{-1} , paso de potencial 25 mV , amplitud 250 mV , frecuencia 300 Hz , potencial de deposición -0.5 V y tiempo de deposición 180 segundos ; se realizaron curvas de calibración por triplicado (Figura 3.19).

El análisis presentó un intervalo de respuesta lineal de 3.7 a $55.8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ($r^2 \geq 0.992$), con una sensibilidad de $2.16 (\pm 0.03) \text{ } \mu\text{A}/\mu\text{g L}^{-1}$. Un límite de detección de $3.92 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ($3\sigma/S$) el cuál fue obtenido a partir de la desviación estándar de la respuesta (σ) y la pendiente (S) de la curva de calibración. Se obtuvieron cinco réplicas de alturas de pico de soluciones de $[\text{As (III)}] = 7.4, 29.8$ y $75.8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para evaluar la precisión del análisis, las desviaciones relativas promedio fueron de $4.2, 3.9$ y 3.1% respectivamente.

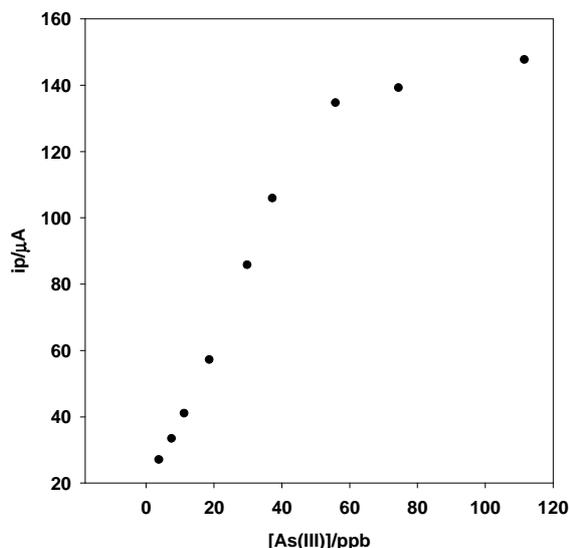


Figura 3.19: Curva de calibración $ip/\mu A$ vs $[As(III)]$ utilizando como electrodo de trabajo carbón vítreo.

3.4.2.1.6 Interferencias

Se llevó a cabo la evaluación de la interferencia de algunos metales pesados tales como Hg (II), Pb (II) y Cu (II); El análisis se llevó a cabo en una solución de $[As(III)] = 50 \mu g L^{-1}$ con los metales antes mencionados (Tabla 3.13 y Fig. 3.20).

Tabla 3.13: Composición de las mezclas ($\mu g L^{-1}$) para el estudio de las interferencias.

Sistema	As	Hg	Pb	Cu
a	50	-	-	-
b	50	75	-	-
c	50	50	75	-
d	50	50	75	75
e	50	50	100	100

La presencia de mercurio no interfiere en el análisis debido a que presenta un pico de oxidación a potenciales más positivos que el arsénico. Con respecto al plomo se puede observar que la corriente disminuye significativamente. Aunque cuando se utilizan como electrodos de trabajo a los electrodos serigráficos de grafito se observa el pico de oxidación de Pb en aproximadamente $-0.25 V$, sobre el

electrodo de carbón vítreo éste no es observado. El Cu (II) es el principal interferente en la detección de As (III) [Simm, 2005 y Forsberg, 1975]. El cobre se reduce a potenciales más positivos que el arsénico y los picos de oxidación de ambos elementos se superponen, posiblemente debido a la formación de una especie intermetálica. Si una concentración significativa de cobre se encuentra presente en la muestra, se puede aplicar un método de separación previo al análisis; sin embargo, si la muestra contiene mercurio el análisis puede llevarse a cabo por medio del método de adiciones estándar para reducir los efectos de estos metales.

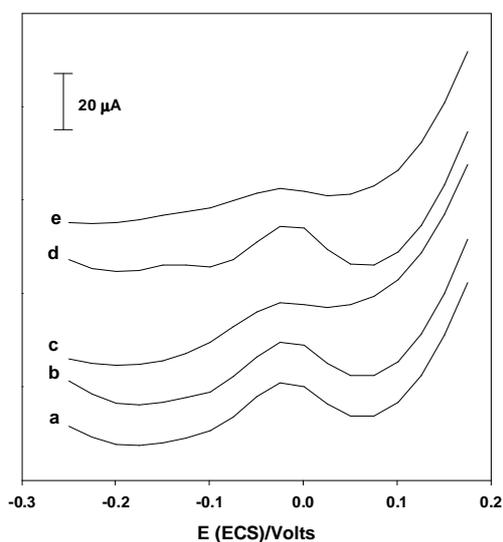


Figura 3.20: Voltamperograma de redisolución anódica con diferentes metales interferentes. a) As (III), b) As (III) + Hg (II), c) As (III) + Hg (II) + Pb (II), d) As (III) + Hg (II) + Pb (II) + Cu (II) y e) As (III) + Hg (II) + Pb (II) + Cu (II) en altas concentraciones.

3.4.2.2 Electrodo serigráfico de grafito

Se llevó a cabo la evaluación de electrodos serigráficos de grafito para la detección de As(III) mediante la técnica de voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV). El dispositivo presenta un área para el depósito de 3 x 5 mm.

3.4.2.2.1 Pretratamiento para los electrodos serigráficos de grafito

Antes de llevarse a cabo el DBB se realizó un estudio con la finalidad de optimizar la respuesta de los electrodos serigráficos de grafito se evaluaron la repetitividad y reproducibilidad del análisis de As (III) sobre electrodos serigráficos de grafito mediante SWASV, encontrándose que el pretratamiento del electrodo es el paso determinante para el análisis. Las condiciones óptimas para el pretratamiento son: aplicar un potencial de 0.5 V durante 5 segundos con la finalidad de limpiar y activar la superficie del electrodo, lo que podría asegurar la repetitividad y reproducibilidad del análisis. En la tabla 3.14 se presentan los resultados de los pretratamientos evaluados.

Tabla 3.14: Pretratamientos aplicados a los electrodos serigráficos de grafito.

Potencial/V	Tiempo/s	%DER (n=10)
0.5	5	3.86
0.5	10	12.34
0.5	15	8.45
1	5	16.96
1	10	15.84
1	15	9.17

3.4.2.2.2 Optimización Box-Behnken

Para el DBB se eligieron 4 variables a optimizar: concentración de plata, paso de potencial, amplitud y frecuencia a los niveles que se muestran en la tabla 3.15:

Tabla 3.15: Variables optimizadas mediante el DBB

Variable	-	0	+
[Plata]/mg L ⁻¹	2	6	10
Paso de potencial/mV	2	6	10
Amplitud/mV	10	30	50
Frecuencia/Hz	40	120	200

Una vez llevados a cabo los 27 experimentos de manera aleatoria se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 3.16:

Tabla 3.16: Resultados obtenidos utilizando el DBB para electrodos serigráficos de grafito.

No.	[Plata]/ mg L ⁻¹	Paso de potencial/mV	Amplitud/ mV	Frecuencia/ Hz	Intensidad/ μ A
1	6 (0)	6 (0)	30 (0)	120 (0)	0.6107
2	6 (0)	10 (+)	50 (+)	120 (0)	1.5491
3	2 (-)	6 (0)	30 (0)	40 (-)	0.0495
4	6 (0)	2 (-)	30 (0)	40 (-)	0.1405
5	6 (0)	6 (0)	10 (-)	200 (+)	0.5919
6	2 (-)	6 (0)	10 (-)	120 (0)	0.0665
7	2 (-)	6 (0)	50 (+)	120 (0)	0.6388
8	10 (+)	6 (0)	30 (0)	200 (+)	1.7400
9	6 (0)	2 (-)	50 (+)	120 (0)	0.6195
10	6 (0)	6 (0)	10 (-)	40 (-)	0.4098
11	6 (0)	10 (+)	30 (0)	200 (+)	1.1641
12	2 (-)	6 (0)	30 (0)	200 (+)	0.9170
13	10 (+)	2 (-)	30 (0)	120 (0)	0.3858
14	6 (0)	10 (+)	30 (0)	40 (-)	0.5159
15	6 (0)	6 (0)	50 (+)	40 (-)	0.4704
16	6 (0)	10 (+)	10 (-)	120 (0)	0.4935
17	2 (-)	10 (+)	30 (0)	120 (0)	0.0351
18	6 (0)	6 (0)	30 (0)	120 (0)	0.5714
19	10 (+)	6 (0)	10 (-)	120 (0)	0.4179
20	6 (0)	2 (-)	10 (-)	120 (0)	0.0753
21	10 (+)	6 (0)	50 (+)	120 (0)	1.7929
22	6 (0)	6 (0)	30 (0)	120 (0)	0.5971
23	10 (+)	6 (0)	30 (0)	40 (-)	0.2487
24	10 (+)	10 (+)	30 (0)	120 (0)	1.4510
25	2 (-)	2 (-)	30 (0)	120 (0)	1.1649
26	6 (0)	2 (-)	30 (0)	200 (+)	0.5267
27	6 (0)	6 (0)	50 (+)	200 (+)	1.1271

Con los resultados obtenidos mediante el programa estadístico Minitab Release 13.1 se encontró el modelo del comportamiento de la respuesta del electrodo para la determinación de As (III) utilizando electrodos serigráficos de grafito.

$$i = 2.04 - 0.37p - 0.25s - 0.02a - 2 \times 10^{-3}f + 7.9 \times 10^{-3}p^2 + 1.7 \times 10^{-3}s^2 + 1 \times 10^{-4}a^2 - 2.54 \times 10^{-8}f^2 + 0.03ps - 2.5 \times 10^{-3}pa - 5 \times 10^{-4}pf + 1.6 \times 10^{-3}sa + 2 \times 10^{-4}sf + 1 \times 10^{-4}af$$

donde:

- i* Intensidad de la respuesta
- p* Concentración de plata
- s* Paso de potencial
- a* Amplitud
- f* Frecuencia

En la figura 3.21 se puede observar gráficamente el comportamiento de la respuesta de los electrodos serigráficos de grafito para la determinación de As (III).

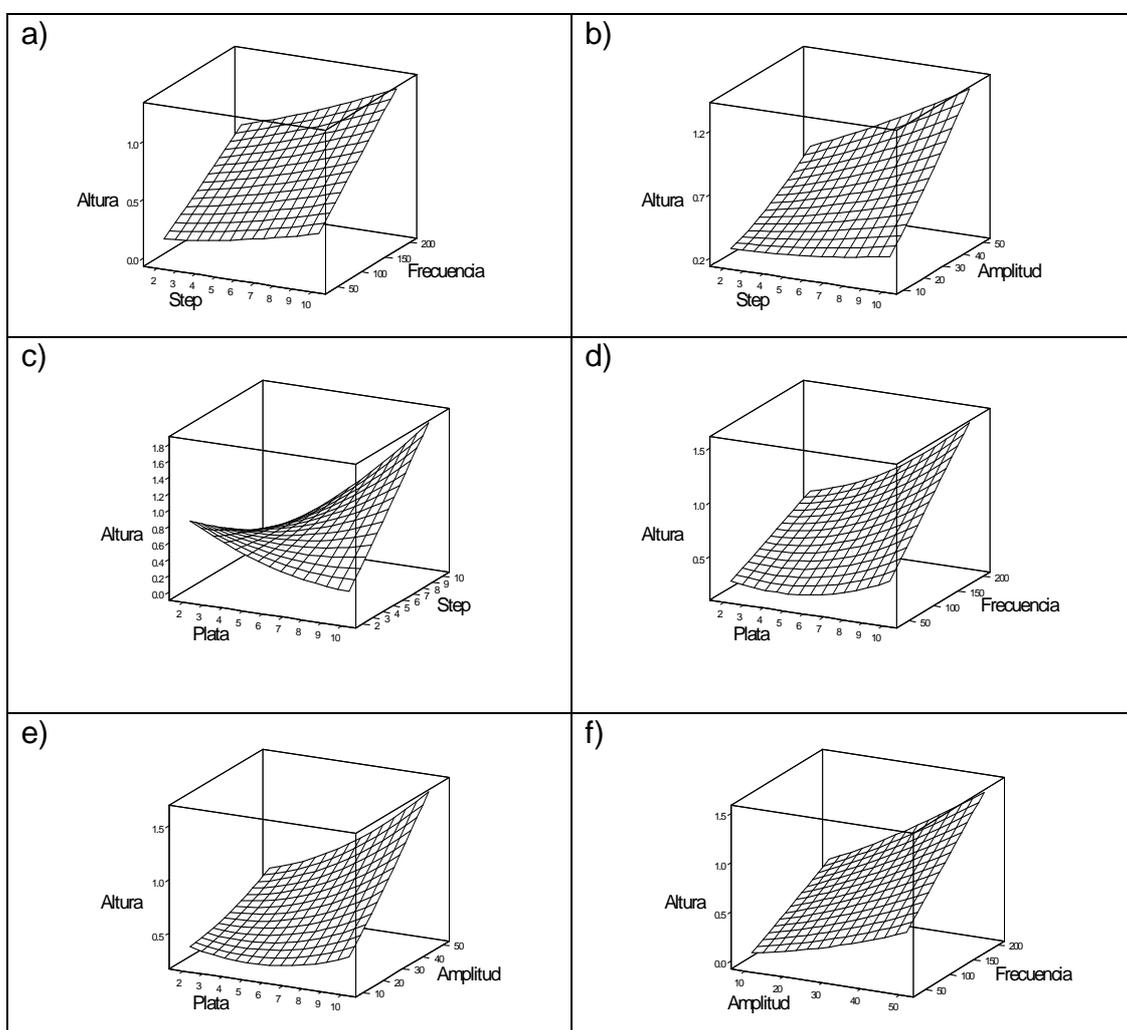


Figura 3.21: Superficies de respuesta de la intensidad de corriente obtenida por SWASV, respecto a los niveles de diversos factores obtenidas mediante DBB.

Se puede observar como la intensidad de corriente de la respuesta es mayor cuando la amplitud, paso de potencial y frecuencia respectivamente tienen valores máximos.

Utilizando el programa Minitab Release 13.1 se encontraron como condiciones óptimas las siguientes:

$$[\text{Ag}^+] = 10 \text{ mg L}^{-1}$$

$$\text{Paso de potencial} = 10 \text{ mV}$$

$$\text{Amplitud} = 50 \text{ mV}$$

$$\text{Frecuencia} = 200 \text{ Hz}$$

Una vez encontrando las condiciones óptimas, el programa predice una intensidad de la señal teórica de $1.77 \mu\text{A}$ y al llevar a cabo el análisis confirmatorio se obtuvo una intensidad experimental de $1.74 \mu\text{A}$ ($n = 6$, $s = 0.13$, $\text{DER} = 7.47\%$). Cabe destacar que el punto central exhibe un %DER de 3.4%.

Con la finalidad de evaluar la reproducibilidad del DDB, éste se llevo a cabo por triplicado. En la tabla se presentan los resultados del porcentaje de la desviación estándar relativa. Es importante señalar que cada uno de los tres datos de cada experimento se realizó con un electrodo de diferentes lotes. Los resultados obtenidos se reportan en la tabla 3.17.

Tabla 3.17: Resultados de desviaciones estándar relativa (%) obtenidos utilizando el DBB por triplicado para diferentes lotes de electrodos serigráficos de grafito.

Experimento	[Plata]/ mg L ⁻¹	Paso de potencial/ mV	Amplitud/ mV	Frecuencia/ Hz	DER/%
1	6	6	10	40	7.93
2	2	6	10	120	9.25
3	2	6	30	40	3.90
4	2	10	30	120	9.02
5	6	2	10	120	9.63
6	2	2	30	120	3.05
7	6	6	30	120	7.37
8	6	2	30	40	6.61
9	10	2	30	120	2.40
10	6	6	50	200	1.18
11	6	6	50	40	2.60
12	6	6	30	120	5.19
13	10	10	30	120	4.85
14	6	10	50	120	4.86
15	2	6	30	200	6.52
16	6	2	30	200	4.60
17	10	6	10	120	6.30
18	6	6	30	120	2.03
19	6	10	10	120	6.17
20	10	6	30	40	3.60
21	6	2	50	120	1.52
22	6	6	10	200	8.88
23	2	6	50	120	9.45
24	10	6	30	200	3.80
25	6	10	30	40	5.09
26	6	10	30	200	5.43
27	10	6	50	120	1.40

Utilizando los promedios de las intensidades obtenidas para los tres DBB se obtuvo la ecuación que modela la respuesta del electrodo de grafito para la determinación de As(III), encontrando las mismas condiciones óptimas para maximizar la intensidad de corriente.

3.4.2.2.3 Análisis de lotes de electrodos serigráficos de grafito

Debido a la baja reproducibilidad, se llevó a cabo un análisis de varianza (ANOVA) [Miller, 2002] para determinar la reproducibilidad y repetitividad de los electrodos de grafito dentro y entre lotes. Los resultados se muestran en la tabla 3.18.

Tabla 3.18: Intensidades promedio (n=3) obtenidas (μA) de la respuesta obtenida en los electrodos serigráficos de grafito para diferentes lotes de electrodos.

L1	L2	L3
1.70	1.42	1.53
1.68	1.51	1.43
1.69	1.47	1.52
1.66	1.40	1.49
1.64	1.40	1.49

L1: Lote 1; **L2:** Lote 2; **L3:** Lote 3.

Una vez llevado a cabo el ANOVA para los 3 lotes se encontró que existen diferencias significativas entre los tres lotes evaluados.

Cabe señalar que el lote 1 (L1) fue fabricado dos semanas antes que el lote 2 y 3 (L2 y L3) respectivamente, lo cual podría haber provocado la oxidación parcial de las pistas de Ag/AgCl. Al realizar un ANOVA tomando en cuenta únicamente L2 y L3, se encontró que no existen diferencias significativas entre estos lotes.

3.4.2.2.4 Parámetros analíticos

Una vez establecidas las condiciones electroquímicas óptimas de trabajo, se realizaron curvas de calibración por triplicado (Figuras 3.22 y 3.23). El análisis presentó un intervalo de respuesta lineal de 10 a 44.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r^2 \geq 0.991$), con una sensibilidad de 0.032 (± 0.009) $\mu\text{A}/\mu\text{g L}^{-1}$. Un límite de detección de 7.88 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($3\sigma/S$) el cuál fue obtenido a partir de la desviación estándar de la respuesta (σ) y la pendiente (S) de la curva de calibración. Se obtuvieron cinco réplicas de alturas de pico de soluciones de $[\text{As (III)}] = 10, 25$ y $40 \mu\text{g L}^{-1}$ para evaluar la precisión de

las alturas de pico, las desviaciones relativas promedio fueron de 7.24, 6.30 y 6.15% respectivamente.

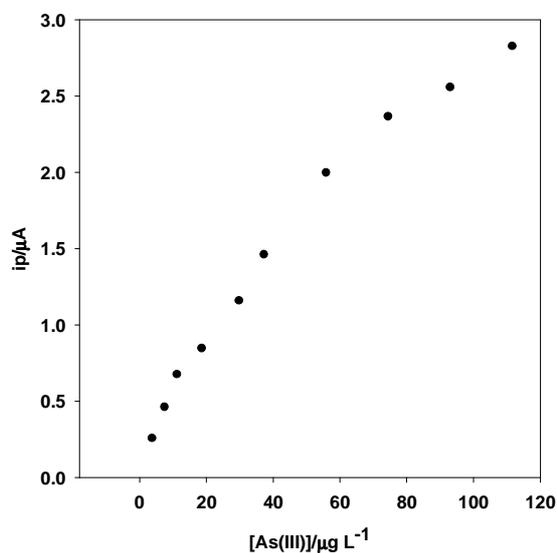


Figura 3.22: Curva de calibración ip/μA vs [As (III)] mediante SWASV utilizando electrodos serigráficos de grafito

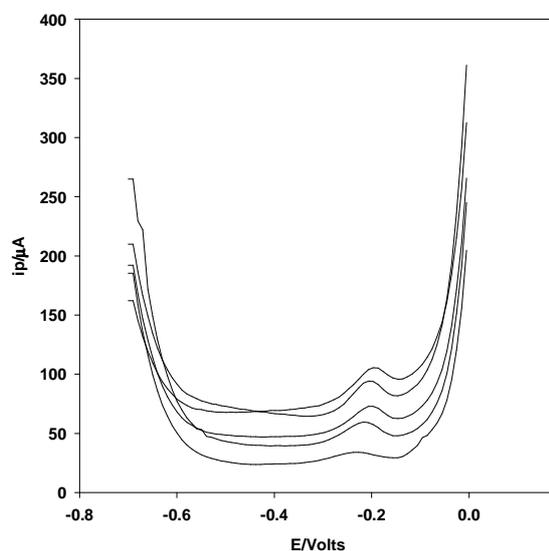


Figura 3.23. Voltamperogramas de onda cuadrada para diferentes adiciones estándar de 7.5 μg L⁻¹ a 75 μg L⁻¹ ip/μA vs E(Ag/AgCl) para electrodos serigráficos de grafito.

En la tabla 3.19 se presentan los resultados obtenidos para la determinación de arsénico (III) mediante SWASV utilizando como electrodos de trabajo carbón vítreo y serigráficos de grafito.

Tabla 3.19: Resultados obtenidos para la determinación de As(III) mediante SWASV con electrodos de carbono.

Electrodo (Área/mm ²)	IRL/ $\mu\text{g L}^{-1}$	LD / $\mu\text{g L}^{-1}$	Sensibilidad/ $\mu\text{A}/\mu\text{g L}^{-1}$
Serigráfico plano (24 mm ²)	10 – 47.8 ($r^2 \geq 0.994$)	7.88	0.03 (± 0.01)
Cilíndrico (2.01 mm ²)	3.7 a 55.8 ($r^2 \geq 0.992$)	3.92	2.16 (± 0.03)

IRL: Intervalo de respuesta lineal; **LD:** Límite de detección.

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede observar que el intervalo de respuesta lineal y límite de detección se encuentran dentro del rango de lo establecido por las normas oficiales e internacionales como límites permisibles para arsénico en agua para consumo humano. Se obtiene una mejor respuesta utilizando como electrodo de trabajo un electrodo de carbón vítreo debido a que se tiene una superficie mas uniforme que con los electrodos serigráficos de grafito.

3.5 Reducción de arsénico (V)

Con base en las metodologías de cuantificación de As (III) descritas anteriormente, para la determinación de arsénico total en agua es necesario llevar a cabo previamente la reducción del As (V) presente en una muestra a As (III), ya que el As (V) no es reducible en la mayoría de los electrodos utilizados y particularmente en los de plata y carbono considerados en este trabajo. Algunos de los agentes reductores que han sido empleados son el yoduro de potasio, cloruro cuproso, sulfato de hidracina e hidroxilamina. Sin embargo, cuando se utiliza ASV el principal problema es que al ser utilizados estos agentes reductores, la señal anódica de los productos de reacción aparece en potenciales cercanos o iguales al potencial en que aparece la señal de As (III), haciendo imposible el análisis [Forsberg, 1975]. Para resolver esta problemática, recientemente se han utilizado como agentes reductores ácido mercaptoacético, sulfito de sodio y L-cisteína los

cuales han mostrado buenos resultados para la determinación de As total mediante ASV [Hung, 2004]. En este trabajo se evaluaron 2 agentes reductores: sulfito de sodio y L-cisteína.

3.5.1 Reducción de arsénico (V) utilizando sulfito de sodio

Una vez aplicado el proceso de reducción descrito anteriormente, se llevaron a cabo curvas de calibración mediante SWASV utilizando electrodos serigráficos de plata. Para comprobar si el As (V) es totalmente reducido a As(III), se pueden comparar las curvas de calibración utilizando únicamente As (III) con las obtenidas aplicando la reducción. No obstante, al realizar el análisis el día que se aplicó la reducción no se pudo observar la señal anódica de As (III) lo cual significa que no se redujo el As (V); al llevar a cabo el análisis de SWASV de las mismas muestras 3 días después se pudo observar la señal anódica de As (III) lo que quiere sugiere que el proceso de reducción se lleva a cabo lentamente (Figura 3.24).

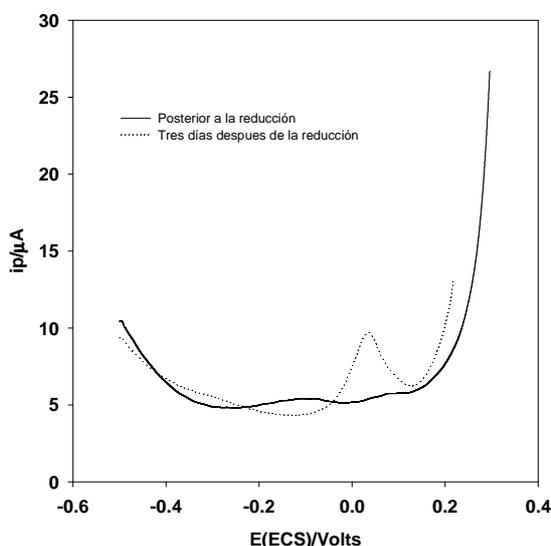


Figura 3.24: Voltamperogramas de onda cuadrada para diferentes adiciones estándar de 25 a 300 $\mu g L^{-1}$ $i_p/\mu A$ de As (V) reducido con sulfito de sodio vs $E(ECS)/V$ para electrodos serigráficos de plata.

3.5.2 Reducción de arsénico (V) utilizando L-cisteína

Una vez llevado a cabo el proceso de reducción descrito se realizaron curvas de calibración mediante SWASV utilizando electrodos serigráficos de plata, para As (V) y As(III). En el caso del As(V) en concentración $100 \mu\text{g L}^{-1}$ se observa la señal anódica de As (III) que comprueba la reducción del elemento; sin embargo, la señal es considerablemente pequeña respecto a la de una solución preparada con As(III). Al medir la solución del As(III) reducido a partir de As(V) 24 horas después, la señal se incrementa. Haciendo las medidas un día después de realizada la reducción.

Al realizar curvas de calibración partiendo de As (V) (previa reducción de 24 horas) y de As (III) se encuentran importantes diferencias en la sensibilidad e intervalo de respuesta lineal (Figuras 3.25 y 3.26). Para As(V) se tiene una pendiente de $0.005 \mu\text{A}/\mu\text{g L}^{-1}$ con un intervalo de respuesta lineal de $5 - 100 \mu\text{g L}^{-1}$ ($r^2 \geq 0.981$). Para As(III) se tiene una pendiente de $0.022 (\pm 0.005) \mu\text{A}/\mu\text{g L}^{-1}$ con un intervalo de respuesta lineal de $20 - 100 \mu\text{g L}^{-1}$ ($r^2 \geq 0.988$).

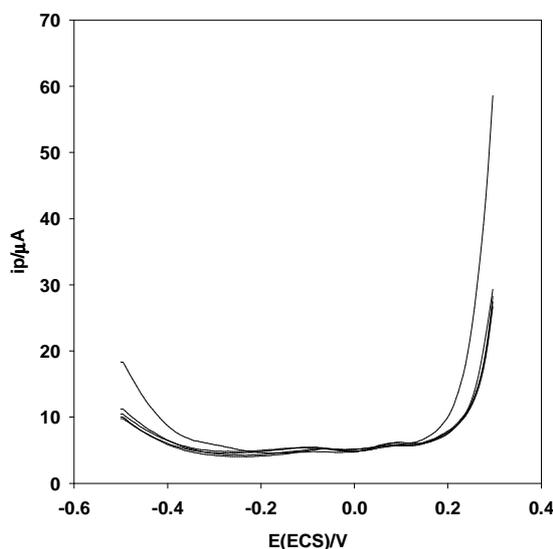


Figura 3.25: Voltamperogramas de onda cuadrada y curva de calibración para diferentes adiciones estándar de 5 a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ $\text{ip}/\mu\text{A}$ de As (V) reducido con L-cisteína utilizando electrodos serigráficos de plata.

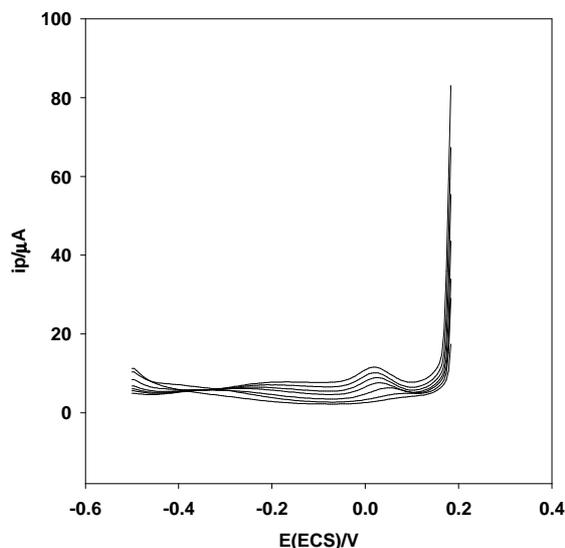


Figura 3.26: Voltamperogramas de onda cuadrada para diferentes adiciones estándar de As (III) utilizando electrodos serigráficos de plata.

Al compararse las pendientes obtenidas de As (V) reducido con L-cisteína con la de As (III) (0.005 y $0.022 \mu\text{A}/\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente) se puede concluir que la reducción de As (V) no se llevó a cabo completamente por lo que es necesario optimizar las condiciones del proceso de reducción. No obstante la L-cisteína es un reductor más eficiente que el sulfito de sodio.

3.6 Aplicación

Se llevó a cabo el análisis de muestras de agua purificada dopadas con diferentes concentraciones con As (III) mediante SWASV utilizando como electrodos de trabajo electrodos serigráficos de plata bajo las condiciones optimizadas y descritas en el apartado 3.4.1.1.2 y se compararon los resultados obtenidos por HG-AAS [Cantle, 1982]. Los resultados se muestran en la tabla 3.20.

Tabla 3.20: Resultados obtenidos (media \pm desviación estándar) para la determinación de As(III) en muestras dopadas de agua de grifo mediante SWASV y HG-AAS (n=3).

SWASV/ $\mu\text{g L}^{-1}$	HG-AAS/ $\mu\text{g L}^{-1}$
24.87 \pm 2.46	25.53 \pm 2.17
38.92 \pm 1.23	40.71 \pm 1.73
75.51 \pm 1.92	76.98 \pm 0.79

Al realizar una prueba t de student [Miller, 2002] para determinar si existen diferencias significativas entre los resultados obtenidos utilizando los electrodos serigráficos de plata y por absorción atómica respectivamente, y como resultado se obtuvo que no existen diferencias significativas entre éstos, lo que demuestra el buen funcionamiento de los electrodos.

De la misma manera, se llevó a cabo el análisis de una muestra de agua purificada dopada con una concentración de 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ con As (III) mediante SWASV utilizando como electrodo de trabajo un electrodo de carbón vítreo formando un codepósito de plata bajo las condiciones optimizadas y descritas en el apartado 3.4.2.1.3 y se compararon los resultados obtenidos por HG-AAS, los resultados se muestran en la tabla 3.21.

Tabla 3.21: Resultados obtenidos (media \pm desviación estándar) para la determinación de As(III) en una muestra dopada de agua purificada de por SWASV y HG-AAS (n=3).

SWASV/ $\mu\text{g L}^{-1}$	HG-AAS/ $\mu\text{g L}^{-1}$
34.17 \pm 3.05	39.83 \pm 7.29

Se realizó una prueba t de student para determinar si existen diferencias significativas entre los resultados obtenidos utilizando el electrodo de carbón vítreo y por absorción atómica respectivamente, y como resultado se obtuvo que si existen diferencias significativas entre éstos.

3.7 Referencias

Arancibia V., López A., Zúñiga, M. C., Segura, R. Extraction of arsenic as the diethyl dithiophosphate complex with supercritical fluid and quantitation by cathodic stripping voltammetry. *Talanta*, 2006, 68, 1567.

Bas, B., Jakubowska, M., Kowalski, Z. Rapid pretreatment of a solid silver electrode for routine analytical practice. *Electroanal.*, 2006, 18, 1710.

Billing, C., Groot, D. R., van Staden, J. F. Determination of arsenic in gold samples using matrix exchange differential pulse stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, 2002, 453, 201.

Cantle, J.E. Atomic Absorption Spectrometry. Techniques instrumentation in Analytical Chemistry Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam, 1982 Vol. 5: 384-390.

Clark, E., Fritsch, I. Anodic stripping voltammetry enhancement by redox magnetohydrodynamics. *Anal. Chem.*, 2004, 76, 2415.

Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., and Eaton, A. D. (eds), 1999, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20th Edition), APHA-AWWAWPCF, Washington.

Dai, X., Nekrassova, O., Hyde, M. y Compton, R. Anodic stripping voltammetry of arsenic (III) using gold nanoparticle-modified electrodes. *Anal. Chem.*, 2004, 76, 5924.

Dai, X., Compton, R. G. Detection of As(III) via oxidation to As(V) using platinum nanoparticle modified glassy carbon electrodes: arsenic detection without interference from copper. *Analyst*, 2006, 131, 516.

Feeney, R., and Kounaves, S. P. On-site analysis of arsenic in groundwater using a microfabricated gold ultramicroelectrode array. *Anal. Chem.*, 2000, 72, 2222.

Ferreira, S.L.C., Bruns, R.E., Ferreira, H.S., Matos, G.D., David, J.M., Brandao, G.C., Da Silva, E.G.P., Portugal, L.A., Dos Reis, P.S., Souza, A.S., Dos Santos, W.N.L. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Anal. Chim. Acta*, 2007, 597, 179.

Forsberg, G., O'Laughlin, J. W., Megargle, R. G., Koirtyohann, S. R. Determination of arsenic by anodic stripping voltammetry and differential pulse anodic stripping voltammetry. *Anal. Chem.*, 1975, 47, 1586 – 1592.

He, Y., Zheng, Y., Locke, D. C. Cathodic stripping voltammetric analysis of arsenic species in environmental water samples. *Microchem. J.*, 2007, 85, 265.

He, Y., Zheng, Y., Ramnaraine M., Locke, D. C. Differential pulse cathodic stripping voltammetric speciation of trace level inorganic arsenic compounds in natural water samples. *Anal. Chim. Acta*, 2004, 511, 55.

Hung, D. Q., Nekrassova, O., Compton, R. G. Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review. *Talanta*, 2004, 64, 269.

Jiajie, L. Nagaosa, Y. Cathodic stripping voltammetric determination of As(III) with in situ plated bismuth-film electrode using the catalytic hydrogen wave. *Anal. Chim. Acta*, 2007, 593, 1.

Kopanica, M., Novotný, L. Determination of traces of arsenic(III) by anodic stripping voltammetry in solutions, natural waters and biological material. *Anal. Chim. Acta*, 1998, 368, 211.

Kounaves, S.P., O'Dea J. J., Chandresekhar, P., and Osteryoung, J., 1987, *Anal. Chem.* 59,386.

Mays, D. E., Hussam, A. Voltammetric methods for determination and speciation of inorganic arsenic in the environment—A review. *Anal. Chim. Acta*, 2009, 646, 6.

Miller, J. N., Miller, J. C. *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Prentice Hall, España 2002.

Montgomery, D.C. *Diseño y análisis de experimentos*. Grupo Editorial Iberoamérica. 1991.

Myers, D. J., Osteryoung, J. Determination of arsenic (III) at the parts-per-billion level by differential pulse polarography. *Anal. Chem.*, 1973, 45, 267.

NOM-127-SSA1-1994. *Diario Oficial de la Federación*. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

Sadana, R. S. Determination of arsenic in the presence of copper by differential pulse cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. *Anal. Chem.*, 1983, 55, 304.

Salimi, A., Mamkhezria, H., Hallaj, R., Soltanian, S. Electrochemical detection of trace amount of arsenic(III) at glassy carbon electrode modified with cobalt oxide nanoparticles. *Sensors and Actuators B*, 2008, 129, 246.

Simm, A. O., Banks, C. E., Compton, R. G. 2004, *Anal. Chem.*, 76, 505.

Simm, A. O., Banks, C. E., Compton, R. G. The electrochemical detection of arsenic(III) at a silver electrode. *Electroanal.*, 2005, 17, 1727.

Song, Y., Swain, G. M. Development of a method for total inorganic arsenic analysis using anodic stripping voltammetry and a Au-coated, diamond thin-film electrode. *Anal. Chem.*, 2007, 79, 2412.

WHO World Health Organization, Arsenic in drinking water, 2001 Fact sheet No. 210. www.who.int/mediacentre/factsheets/fs210/en/ (Diciembre, 2010)

Wojciechowski, M., Go, W., Osteryoung, J. Square-wave anodic stripping analysis in the presence of dissolved oxygen. *Anal. Chem.*, 1985, 57, 155.

Capítulo 4

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

4.1 Conclusiones

Mediante el desarrollo del presente trabajo fue posible establecer metodologías de análisis simples, económicas y portables para la cuantificación de arsénico en muestras de agua.

El sensor potenciométrico de segunda especie de plata sensible a HAsO_4^{2-} desarrollado en este trabajo, no cubre los requerimientos necesarios para el control de la calidad del agua; sin embargo, su buen desempeño lo convierte en una interesante alternativa para analizar aguas altamente contaminadas de una manera simple y económica.

Los sensores potenciométricos basados en polipirrol dopado, demostraron su utilidad sólo para el análisis de As(V) en un amplio intervalo de concentraciones, aunque al igual que el sensor de segunda especie sólo es útil para analizar aguas con altas concentraciones de arsénico.

Conforme a los límites de detección alcanzados, mediante SWASV utilizando electrodos de plata y carbono (cilíndricos y serigráficos) se puede dar seguimiento a los límites permisibles establecidos por las normas mexicanas ($25 \mu\text{g L}^{-1}$) e internacionales ($10 \mu\text{g L}^{-1}$).

La cuantificación de arsénico mediante SWASV utilizando electrodos serigráficos de plata y carbón vítreo en muestras de agua dopada, arrojan resultados estadísticamente equivalentes a los obtenidos por absorción atómica con generación de hidruros.

El uso de electrodos serigráficos de plata y de la codeposición de plata y arsénico sobre electrodos de carbono para el análisis de arsénico, son ideas originales de

este trabajo que contribuyen al seguimiento de este elemento tóxico en aguas de una manera rápida, sencilla, económica.

4.2 Perspectivas

Considerando que una de las limitantes para el uso de los electrodos voltamperométricos desarrollados son las interferencias y siendo estas particularmente cloruros y cobre, es necesario desarrollar un pretratamiento efectivo de las muestras analizadas por SWASV para la eliminación de estos interferentes. En este sentido actualmente contamos con resultados preliminares que demuestran el desplazamiento de la señal de oxidación del As(III) al agregar ciclodextrinas, de tal manera que esta estrategia permite trabajar a concentraciones de cloruros superiores a los límites establecidos por las normas y posiblemente separar la señal del cobre.

De acuerdo a nuestros resultados, es necesario optimizar el proceso de reducción de As (V) basado en L-cisteína para permitir la determinación de arsénico total en muestras reales.

Finalmente es importante llevar a cabo evaluaciones del desempeño de los dispositivos desarrollados en campo mediante su integración con la instrumentación electroquímica portátil disponible en el mercado. Esta actividad validará la importancia y utilidad del trabajo desarrollado.