

Estudios de recuperación en la determinación electroanalítica de cinc en diferentes tipos de aguas, empleando un electrodo modificado con mercurio elemental

Anunziata De Santis ^{1*}, Jairo Márquez² y Ledy Linares de Monsalve¹

¹Laboratorio de Análisis Instrumental. Escuela de Bioanálisis, Facultad de Farmacia y Bioanálisis. Universidad de Los Andes, ²Laboratorio de Electroquímica, Facultad de Ciencias Universidad de Los Andes (5101), Mérida, Venezuela.

Recibido: 28-06-04 Aceptado: 26-05-05

Resumen

El mercurio es el metal comúnmente utilizado como material electródico en análisis de redisolución electroquímica de diferentes metales, debido a que su superficie es fácilmente renovable, reproducible, permite trabajar a sobre potenciales bastantes negativos y preconcentra una gran variedad de metales en su superficie. En el presente estudio se plantean las condiciones experimentales y el tratamiento de las muestras para la determinación electroanalítica de cinc, empleando voltametría de redisolución anódica con pulso diferencial en diferentes tipos de agua. Se utilizó como electrodo de trabajo una amalgama sólida de Au/Hg, modificado durante 720 min. La ejecución experimental, realizada en diferentes tipos de muestras de agua, mostró en todos los casos una recuperación cuantitativa de 98 – 101 %. Finalmente proponemos el empleo de un electrodo modificado con mercurio elemental durante 720 min, para la determinación de trazas de cinc en agua, proporcionándonos la ventaja de ser menos tóxico y más sensible que los electrodos construidos con mercurio líquido.

Palabras clave: Agua; amalgama; cinc; redisolución anódica; voltametría.

Recovery studies in the determination electroanalytical of zinc in different types of water using an modified electrode with elementary mercury

Abstract

Mercury is the metal most widely used as an electrode material in the electrochemical stripping analysis of different metals because its surface is easily renewable and reproducible and allows to work on enough negative potentials and besides concentrates a great variety of metals in its surface. In the present study experimental the conditions and treatment of the samples for the electroanalytical determination of zinc was performed by differential pulse voltammetry with anodic stripping (ASDPV) in different types of waters. A solid amalgam of Au/Hg, modified during 720 minutes was used as part of the study. The experimental procedure, carried out at different types of waters, showed in all cases a quantitative recovery of 98 – 101%.

* Autor para la correspondencia. E-mail: anunziatad@hotmail.com

Finally, we suggest the use of a modified electrode with elementary mercury during 720 minutes for the determination of zinc traces in water, with the advantage of being less toxic and more sensitive than liquid mercury electrodes.

Key words: Amalgam; anodic stripping; voltammetry; water; zinc.

Introducción

El cinc es un elemento esencial para el origen de la vida, algunos autores lo han clasificado, junto con el cobre, molibdeno y magnesio, como un micronutriente, elemento traza o microcomponente porque se encuentra en cantidades menores al 0,5 por ciento del peso corporal (1, 2). El cinc es probablemente el micronutriente esencial más conocido y estudiado (3, 4).

Este elemento cumple funciones muy importantes en el organismo humano tales como agente catalítico, cofactor enzimático, actúa como regulador del crecimiento de las glándulas masculinas, forma complejos con aminoácidos, entre otras funciones. El requerimiento diario de este micronutriente es de 10 a 20 mg/día, para que el metal sea distribuido en el organismo (5).

El agua y los alimentos, son una fuente de aporte diario de cinc, que le suministran al organismo el requerimiento necesario de este elemento. De allí la importancia de la determinación de cinc en diferentes tipos de aguas (6, 7).

El cinc se ha determinado en una gran variedad de aguas tales como agua oceánica, de río, potable y mineral; además se ha determinado en plasma y cabello, entre otros (8, 9). Para estas determinaciones se han empleado técnicas espectroscópicas y electroquímicas, en donde el tratamiento de las muestras son procedimientos largos y engorrosos que pueden producir errores en la metodología analítica (10, 11).

El electrodo de mercurio ha sido ampliamente utilizado en la determinación electroquímica de metales ya que su oxidación ocurre a ventanas de potenciales positivos, mientras que el potencial de deposición

y de redisolución de algunos metales, Pb, Zn, Cu, se encuentra en el intervalo de potencial negativo (12). Esta es una de las grandes ventajas de emplear este electrodo, esta característica electroquímica evita las interferencias analíticas, pero el mercurio elemental es altamente tóxico y de difícil manipulación; por esto se ha tratado de sustituirlo por amalgamas que son empleadas como electrodo de trabajo en la determinación de metales (13, 14).

En el presente estudio se plantean las condiciones analíticas y tratamiento de las muestras para determinar electroanalíticamente cinc en diferentes tipos de agua, empleando voltametría de pulso diferencial con redisolución anódica (VPDRA) y utilizando como electrodo de trabajo un disco de oro modificado con mercurio elemental.

Materiales y Métodos

Todos los reactivos fueron de grado analítico. Las soluciones fueron preparadas con agua ultra pura (Millipore, 18 Ω M). El electrolito soporte fue nitrato de potasio 0,1M (KNO_3 0,1M). Las membranas empleadas para el tratamiento de la muestra son de celulosa Millipore 0,45 μm resistentes a mezclas de ácido y bases.

Se diseñó un sistema electroquímico formado por una celda electrolítica, de plexi-glass de un compartimiento y tres electrodos, con capacidad para 3 mL de solución, provista de orificios laterales que permiten burbujear gas argón de grado analítico y asegurar la ejecución de la parte experimental bajo una atmósfera inerte. La celda consta de dos tapas, una superior y otra inferior con sus respectivas roscas, lo que permite el cierre hermético de la celda (Figura 1).

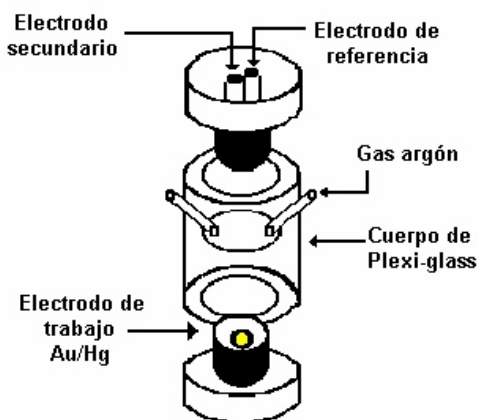


Figura 1. Celda electrolítica de un solo compartimiento y tres electrodos.

Los análisis voltamétricos se realizaron en un Potenciostato/Galvanostato EGG PAR 273A, acoplado a un microcomputador en donde se registraron los voltagramas. Como electrodo de trabajo se utilizó una amalgama de oro (Au/Hg), preparada con un disco de oro (0,6 cm de diámetro) y mercurio triplemente destilado Bioanalytical System INC. El electrodo de trabajo fue estudiado y caracterizado empleando un microscopio electrónico de barrido, cuyos resultados de reproducibilidad y sensibilidad fueron previamente discutidos (15). Como electrodo secundario se empleó una placa de platino y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl 0,1M.

Procedimiento

Las muestras de agua se hicieron pasar, previamente, por una membrana de celulosa, Millipore con poros de 0,45 μm de diámetro, adaptadas a una inyectora común, para retener las partículas suspendidas. Se recolectaron en recipientes de resina fenólica (ALDRICH) y a todas muestras de agua se les agregó 5 μL de HNO_3 concentrado.

Se prepararon soluciones estándar a partir de un estándar concentrado de 1000 mg/L para construir la curva de cali-

bración y se empleó el método de adición de estándar para realizar las medidas electroanalíticas y determinar la concentración del analito en agua. Igualmente se realizaron estudios de recuperación y análisis de diferentes muestras de agua.

Voltametría de pulso diferencial con redisolución anódica

Los parámetros experimentales utilizados fueron previamente optimizados (15). Se aplicó un potencial de deposición (E_d/V) -1,50, tiempo de deposición (td/s) 1100, tiempo de pulso (t_p/ms) 45, amplitud de pulso A_p/mV 50, pH optimizado de 7 y finalmente el tiempo de interacción entre la gota de mercurio y la superficie del electrodo fue de 720 min.

Resultados y Discusión

Los voltagramas obtenidos para la construcción de las curvas de calibración se muestran en la Figura 2; la flecha nos indica el sentido del barrido anódico y en ella podemos observar la influencia de la variación de la concentración sobre la corriente de pico anódica, mostrando un comportamiento proporcional entre ambas variables.

El estudio de las características analíticas, se apoyó en argumentos estadísticos. La mejor recta se obtuvo por el método de mínimos cuadrados, el límite de detección (3 Sb) y la concentración mínima del sistema (10 Sb) se obtuvieron a partir de las reglas de la I.U.P.A.C (8).

La Tabla 1 nos indica los resultados obtenidos para la determinación de las características analíticas, observándose que el intervalo lineal está dentro de un intervalo de 11,74 a 7000 $\mu\text{g/L}$, el límite de detección 4,26 $\mu\text{g/L}$, y la sensibilidad, obtenida de la pendiente de la recta, está indicada dentro de un valor de 0,035 $\mu\text{A/C}$.

El límite de detección alcanzado por este sistema electroquímico, 4,26 $\mu\text{g/L}$ pue-

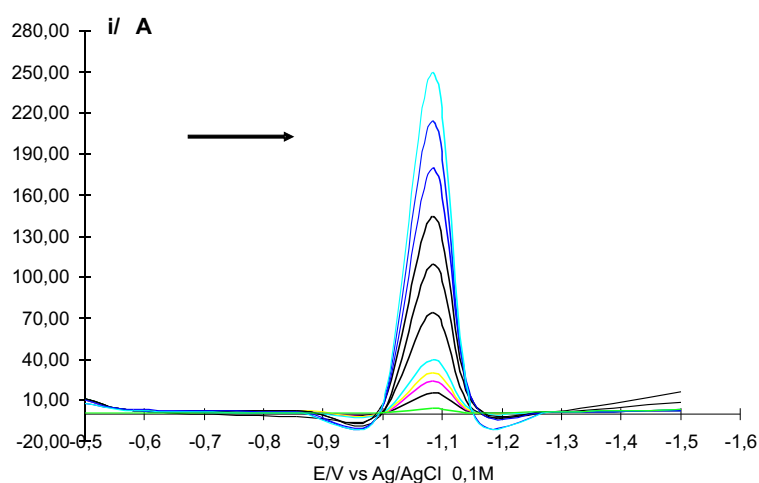


Figura 2. Sobreposición de voltagramas de pulso diferencial con redisolución anódica para diferentes concentraciones de Zn(II) en KNO_3 0,1M, ($0,25, 0,5, 0,75, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 \times 10^3 \mu\text{g/L}$).

Tabla 1

Características analíticas para la determinación de Zn(II) en medio acuoso KNO_3 empleando voltametría de pulso diferencial con redisolución anódica (VPDRA) y empleando un electrodo modificado con mercurio elemental durante 720 min.

Parámetros	Cinc
Intervalo dinámico $\mu\text{g/L}$	11,74 - 7000
Recta de calibrado en donde [Zn] es la concentración de cinc en $\mu\text{g/L}$	$\text{imáx} = 2,7 \cdot 10^{-1} + 0,035 [\text{Zn}]$
Concentración mínima detectable $\mu\text{g/L}$	11,74
Coefficiente de correlación	0,999
Sensibilidad	0,035
Límite de detección $\mu\text{g/L}$	4,26

de ser comparado con métodos electroquímicos en donde utilizan electrodos de película delgada de mercurio depositada sobre un sustrato, carbón vitreo, en donde el límite de detección fue de $25 \mu\text{g/L}$ para la determinación de Cd, Pb, Zn, en agua (16). Otro tipo de electrodo utilizado con mucha fre-

cuencia, en la determinación de metales en agua, es el electrodo estático de mercurio, este se ha empleado para la determinación de cinc en diferentes tipos de agua en donde la metodología analítica alcanzó un límite de detección de $2,9 \mu\text{g/L}$ (17). Sin embargo, resulta importante que el electrodo, utilizado en esta metodología electroanalítica, modificado con mercurio elemental empleado para la determinación de cinc en diferentes tipos de aguas, es un electrodo menos tóxico que los anteriormente nombrados, de fácil construcción y el tratamiento de la muestra es sumamente sencillo.

Para verificar si existen interferencias físicas y/o químicas provenientes de la matriz de las muestras de agua, se realizaron curvas del método de adición de estándar, variando el volumen del estándar y manteniendo fijo el volumen de la muestra, para cada muestra que se desee analizar. En la Figura 3 se muestra solamente una gráfica del método de adición de estándar. La línea continua representa el método gráfico para la curva de calibración y la línea segmentada indica la curva de la adición de estándar, obteniéndose el valor de cinc en la muestra de agua por extrapolación de la línea segmentada; este valor es de $(800 \pm 0,96 \mu\text{g/L})$

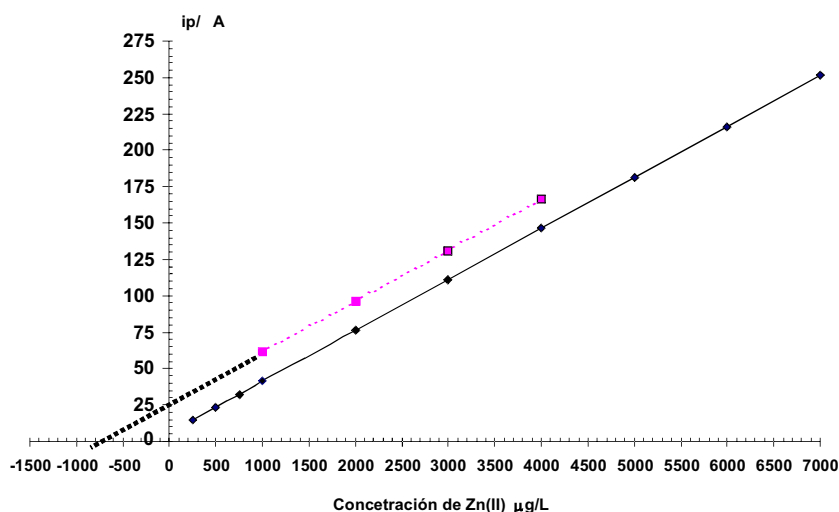


Figura 3. Curva de calibración (línea continua). Método de adición de estándar (línea segmentada) para la determinación de cinc en agua.

para $n=5$, encontrándose dentro del intervalo de concentración de interés (18).

La exactitud del método se determinó empleando el porcentaje de recuperación % $R = (y - y_0) / x_a \cdot 100$ (19).

El método de adición de estándar de la Figura 3 evalúa la existencia o no de interferencia física y químicas. En esta metodología analítica las interferencias físicas que podrían existir son configuración de los electrodos, me evalúa como están ubicados, dentro de la celda electroquímica, el electrodo de referencia, de trabajo y contraelectrodo, adicionalmente podría evaluar el área del electrodo y si la amalgama de oro es inerte a los reactivos utilizados en la determinación de cinc (20), mientras que pueden ocurrir, que el analito o la matriz, sufran procesos de asociación, disociación y precipitación.

El valor de la pendiente, me determina si existen o no interferencia físicas y/o químicas. Para la curva de calibrado el valor de la pendiente (m) es de $0,035 \mu\text{A/C}$, Tabla 1 y el valor de la pendiente para la curva del método de adición de estándar es de $0,036 \mu\text{A/C}$, el error relativo entre ambas pendientes es de $0,1 \%$.

La similitud en valor de las pendientes y el error pequeño que existe entre estos dos valores me determina que no existen interferencias físicas ni químicas en la metodología aplicada para la determinación de cinc en diferentes tipos de agua; por lo tanto la ventaja de esta metodología viene determinada por la poca manipulación de las muestras de agua, mientras que otras metodologías realizan tratamiento de la muestras con mezclas de ácido y bases (21) digestión ácida (22) y digestión por microondas (23), empleando procedimientos largos y tediosos que puede contaminar la muestra.

Para los estudios de recuperación y análisis de diferentes muestras de agua se validó el procedimiento analítico preparando diferentes soluciones, de concentración conocida, en donde fue añadido una concentración de Zn(II) de $2010 \mu\text{g/L}$, estos resultados se muestran en la Tabla 2 y se puede observar que en todos los casos la recuperación obtenida es satisfactoria (98 – 101%).

Conclusiones

El análisis de los resultados obtenidos traen como evidencia un límite mínimo de detección de $4,26 \mu\text{g/L}$. El intervalo lineal de

Tabla 2
Porcentaje de recuperación encontrados en Zn(II) en diferentes muestras de agua.

Muestra	Zn(II) Añadido *	Zn(II) recuperado	Zn(II) muestra	% Recuperación
Estándar	2010	1987	–	98,80 ± 3,40
Agua natural A	2010	1972	145	98,10 ± 3,82
Agua potable B	2010	2003	1591	99,62 ± 2,00
Agua mineral C	2010	2019	840	101,40 ± 3,02

A: Laboratorio de electroquímica, B: Vivienda, C: Comercial, n = 5, * Las concentraciones de Zn(II) es µg/L.

11,74 – 7000 µg/L, ubicado dentro del intervalo de interés para la determinación de trazas de cinc (que van de 500 hasta 1200 µg/L).

Finalmente se definen condiciones analíticas para la determinación de Zn(II) en diferentes tipos de aguas, en donde las muestras se procesan agregando alícuota de 5µL de HNO₃ concentrado y previamente pasadas por una membrana de celulosa Milipore, acoplado a una jeringa común, para retener las partículas suspendidas. Esta metodología nos proporciona alta sensibilidad y reproducibilidad en las determinaciones (mayores a los obtenidos sobre mercurio metálico) de fácil manipulación y mínima toxicidad relativa al electrodo de mercurio y apropiada para su inmediata utilización en laboratorios de análisis.

Agradecimiento

Los autores agradecen al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Investigación (FONACIT) de Venezuela, al CEP de la Universidad de Los Andes, al personal del Laboratorio de Electroquímica Facultad de Ciencias y al Laboratorio de Análisis Instrumental de la Facultad de Farmacia y Bioanálisis de la Ilustre Universidad de Los Andes.

Referencias Bibliográficas

1. VALLEE L., KENNETH F. *Physiological Reviews* 71: 79-117, 1990.
2. VALLEE L., FALCHUK H. *Phylos Trans Roy Soc* B294:185-196, 1981.
3. PRASAD S. *Nutrition* 17: 67-69, 2001.
4. PRASAD S. *Clin Endocrinol Metab* 14(3): 567-589, 1985.
5. HEUGTEN E., SPEARS J., KEGLEY E., WARD J., QURESHI M. *Sci Nutr* 81: 2063-2071, 2003.
6. FLORENCE M. *J Electroanal Chem* 27: 273-281, 1970.
7. AGRAZ R., HERNANDEZ Y. *Anal Chim Acta* 273: 205-212, 1993.
8. BERT V., KENNETH F. *Physiological Reviews* 73: 80-99, 1993.
9. MCDONALD T., MARGE S. *Am J Clin Nutr* 3: 1096-1102, 1990.
10. MILLER J. *Review Analyst* 116: 3-14, 1991.
11. BORD J. *Anal Chim Acta* 258: 245-250, 1992.
12. MUNTYANU G. *J Electroanal Chem* 59: 760-767, 2004.
13. MIKKELSEN O., SKOGVOLD S., SCHRODER K., GJERDE M., AARHAUG T. *Anal Bioanal Chem* 377(2): 322-326, 2003.
14. MIKKELSEN Ø., SCHRØDE K. *Electroanalysis* 15(8): 679-687, 2003.
15. DE SANTIS A., MARQUEZ J., MARQUEZ O., BECERRA G. *Ciencia* 8(2): 213-225, 2000.
16. WANG J., LU J., HOCEVAN S., FARIAS P., OGOVE B. *Anal Chem* 72(14): 3218-3222, 2000.
17. LOCATELLI C., TORSI G. *J Electroanal Chem* 50: 80-89, 2001.
- 18.

- RODRIGUEZ A. **Medical Data Valores Normales**, Rodram Corporation, DF (México), pp. 5-7, 1997.
19. SKOOG D., WEST D., HOLLER J. **Química Analítica**, McGraw-Hill, (Colombia) 6ª Edición, pp. 9-10, 1995.
20. BARD A. **Electrochemistry**, McGraw-Hill, New York (USA), pp. 118-120, 1988.
21. TERRES C., NAVARRO M., MARTIN F., GIMENEZ R., LOPEZ H., LOPEZ M. **Water Res** 36(7): 1912-1916, 2002.
22. PEI J., TERCIER-WAEBER M., BUFFLE J. **Anal Chem** 72(1): 161-171, 2000.
23. FEENEY RA, KOUNAVES S. **Talanta** 58: 23-31, 2002.