

COMPORTAMIENTO DE UN ELECTRODO DE ORO EN LA VOLTAMETRIA DEL AS³⁺

G. González y L. Araujo de P.
Facultad de Ingeniería,
Laboratorio de Electroquímica
Universidad del Zulia
Maracaibo, Venezuela

RESUMEN

Se presenta un estudio de la voltametría cíclica de un electrodo de oro en soluciones ácidas 1.0 M (HCl, H₃PO₄ y H₂SO₄) para determinar el rango de potencial útil en las condiciones experimentales y la magnitud de la corriente residual, lo que permite predecir el comportamiento del electrodo en la voltametría de despojo anódico del As³⁺.

Se seleccionó el H₂SO₄ 1.0M como electrolito soporte y se determinaron concentraciones de As³⁺ en el rango de 1.0 a 10.0 ppm mediante voltametría de despojo anódico con pulso diferencial. Se demuestra buena reproducibilidad de los resultados.

ABSTRACT

A study of the cyclic voltammetry of a gold electrode in 1.0 M acid solutions (HCl, H₃PO₄ and H₂SO₄) is presented. The anodic and cathodic overpotential, as well as the residual current intensity are determined, to allow the knowledge of the working electrode behaviour at the anodic stripping voltammetry of As³⁺.

Solution 1.0M of H₂SO₄ was chosen as the supporting electrolyte, 1.0 to 10.0 ppm of As³⁺ being determined by differential pulse anodic stripping voltammetry. Good reproducibility of the voltammograms is shown.

INTRODUCCION

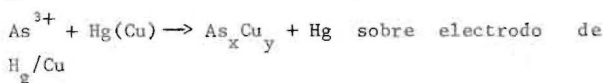
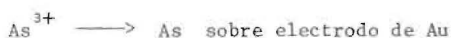
El conocimiento de los niveles de arsénico es importante desde el punto de vista ambiental y toxicológico. Este elemento puede estar presente en carbón liberándose al ambiente durante la combustión (1), en detergentes y por lo tanto en efluentes provenientes de lavados con los mismos (2), así como también en medicamentos veterinarios (3).

La técnica electroquímica más sensible para determinar arsénico es la voltametría de despojo (V.D), tanto la anódica (V.D.A.) como la catódica (VDC). Consiste esta técnica en preconcentrar la especie de interés o complejos de la misma sobre la super-

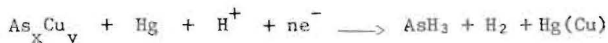
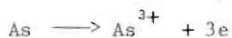
ficie del electrodo de trabajo a un potencial fijo previamente seleccionado, y luego realizar una polarización anódica ó catódica, según el caso.

El As⁵⁺ es la especie iónica más estable de este elemento, mientras que el estado del As³⁺ es la especie electroactiva, ocurriendo las siguientes reacciones:

Reacciones de Preconcentración



Reacciones de Polarización



Debido a que el mercurio posee un rango de potencial catódico más amplio que el electrodo de oro y a que el sobrepotencial de evolución de oxígeno es mayor para este último electrodo, la VDA se realiza sobre un electrodo de oro. Para la técnica de VDC del As³⁺ se utiliza un electrodo de Hg/Cu formado "in situ", ya que el arsénico amalgamado es difícil de reducir. A pesar de presentar la VDC del As³⁺ buena sensibilidad, del orden de 2ppb (4), se desconoce con precisión el tipo de complejo o los diferentes complejos de As_xCu_y que puedan formarse sobre la superficie del electrodo de Hg/Cu, a diferentes concentraciones de As³⁺ en el medio electrolítico, lo que se manifiesta por la bifurcación eventual del pico en el voltograma de despojo catódico.

El uso de un electrodo de oro para la VDA del As³⁺, tiene la ventaja de no exponer al operador al llenado del reservorio de mercurio, cuando se dispone únicamente del modelo capilar micrométrico.

El rango de sobrepotencial útil de un electrodo de trabajo, la reversibilidad del elemento electroactivo, la magnitud de la corriente residual

en el medio electrolítico objeto de la investigación y la selección del sobrepotencial al cual se preconcentra el electrolito de interés en la técnica de voltametría de despojo, pueden conocerse mediante voltametría Cíclica.

La voltametría cíclica consiste en una polarización describiendo un ciclo del potencial en función del tiempo aplicado al sistema electrodo, obteniéndose un voltagrama cíclico representado por un pico de corriente de cada reacción electroquímica que posea diferente energía. Con la adecuada selección de la velocidad de polarización pueden observarse en el voltagrama los diferentes procesos parciales que ocurren en la superficie activa del electrodo de trabajo, así como también pueden eliminarse algunas reacciones lentas.

Se ha estudiado (5-7) la voltametría cíclica del electrodo de oro en diferentes medios electrolíticos y se ha enfocado desde el punto de vista de obtener información acerca del espesor y pureza del óxido formado. Mientras que otros autores (8-10) han determinado As^{3+} mediante voltametría de despojo anódico con un electrodo de oro sin tener en cuenta la formación del óxido.

En este trabajo se presenta una combinación de la información del comportamiento del electrodo de oro, obtenida con voltametría cíclica y su respuesta ante diferentes concentraciones de As^{3+} mediante VDA.

PARTE EXPERIMENTAL

Las pruebas para las voltametrías cíclicas (potenciostato P.A.R. 173) y de despojo anódico en el modo pulso diferencial (Polarografo P.A.R. 174A) fueron realizadas en soluciones preparadas por dilución de la solución madre (1.000,0 mg/l) con el electrolito soporte (H_2SO_4 1.0M) en el momento de ser utilizadas. Las soluciones fueron desaireadas antes y durante cada barrido con Nitrógeno para desplazar el Oxígeno disuelto.

Un disco de oro de 5.0mm de diámetro (Metrohm) fue empleado como electrodo de trabajo; Ag-/AgCl y Pt fueron los electrodos de referencia y auxiliar respectivamente.

El electrodo de oro fue pulido con alumina de 1.0; 0.3 y 0.05 μm . No fue necesario pulir entre barridos consecutivos.

RESULTADOS Y DISCUSION

Para conocer el comportamiento del electrodo de oro y seleccionar el electrolito soporte a emplear en la determinación del As^{3+} por voltametría de despojo anódico con pulso diferencial se estudió la voltametría cíclica de soluciones 1.0M de

HCl, H_3PO_4 y H_2SO_4 , por ser los más recomendados en la literatura (10).

En la figura No. 1 se presentan sus voltagramas típicos. El H_3PO_4 y el H_2SO_4 tienen comportamiento muy similar, a diferencia del HCl que presenta menor rango anódico de trabajo y mayor corriente residual, por lo que se descarta como electrolito soporte. Al someter al H_3PO_4 y al H_2SO_4 a las voltametrías de despojo anódico, se encontró que la corriente residual crece considerablemente para el H_3PO_4 , lo que limita la sensibilidad del método, mientras continúa siendo baja para el H_2SO_4 . En base a estos resultados se seleccionó el H_2SO_4 1.0M como el electrolito soporte.

La figura No. 2 muestra un voltagrama típico de una voltametría cíclica sobre un electrodo de oro de una solución de 10.0ppm de As^{3+} en H_2SO_4 1.0M con y sin agitación mecánica de la solución, además del voltagrama correspondiente al blanco (H_2SO_4 1.0M). Las condiciones experimentales usadas son dadas en la tabla No. 1. En los voltagramas se pueden observar las 2 señales correspondientes al arsénico, la primera con un potencial pico de -0.040V que corresponde a la reducción del As^{3+} a As^0 y la segunda con un potencial pico de + 0.160V que corresponde a la oxidación del As^0 a As^{3+} , siendo esta última señal, la que se cuantifica durante la voltametría de despojo anódico. La separación de 200mV entre los picos anódico y catódico, indica la irreversibilidad de la reacción. Como se puede observar en la figura No. 2 las reacciones del As^{3+} sobre un electrodo de oro estacionario resultaron estar favorecidas por la agitación mecánica de la solución, dando resultados contrarios a los encontrados cuando se emplea un electrodo de oro rotatorio(10).

Para efectuar las voltametrías de despojo anódico con pulso diferencial del As^{3+} fue necesario la optimización de cada uno de los parámetros experimentales como son: el potencial de deposición (Ed), tiempo de deposición (td), velocidad de polarización (V) y sensibilidad, los cuales se reportan en la tabla No. 2.

El potencial de deposición óptimo fue - 0,30V ya que resultó ser el potencial con el cual se obtuvo la señal con mayor intensidad de corriente, lo que significa que la reducción del As^{3+} a As^0 ha ocurrido completamente sobre el electrodo, como se observa en la figura No. 2.

La selección del tiempo de deposición y la sensibilidad está determinada directamente por la concentración del ión de interés en la solución. De los ensayos efectuados del td para una solución de 1.0ppm de As^{3+} en H_2SO_4 1.0M entre 15 y 5 segundos, se observó (figura No. 3) que 5 segundos es suficiente para obtener señales con alta intensidad de corriente, buena simetría y reproducibilidad.

La velocidad de barrido del potencial durante la voltametría de despojo anódico con pulso diferencial se determinó que afecta tanto la altura como la simetría de la señal y por lo tanto su selección depende del rango de concentración en el cual se trabaje.

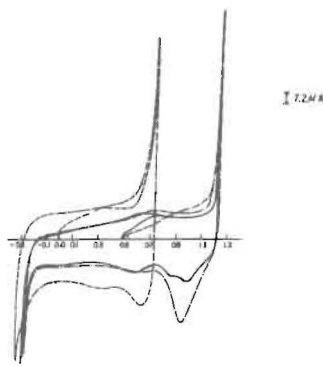


FIGURA No. 1-VOLTAGRAMAS TÍPICOS DE LAS VOLTAMETRIAS CÍCLICAS DE SOLUCIÓN 1.0 M: H_2SO_4 (—), H_3PO_4 (---) y HCl (-.-).

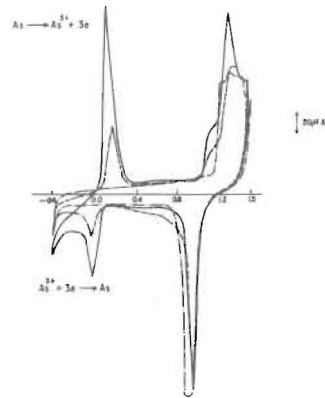


FIGURA No. 2 VOLTAGRAMAS TÍPICOS DE UNA SOLUCIÓN DE 10.0 ppm As^{3+} EN H_2SO_4 1.0 M CON (—); SIN AGITACION (---) Y SOLUCIÓN DEL BLANCO (-.-).

TABLA No. 1

PARAMETROS EXPERIMENTALES OPTIMOS PARA LAS VOLTAMETRIAS CÍCLICAS DEL As^{3+} EN H_2SO_4 1.0M	
POTENCIAL INICIAL	= 0.0V
POTENCIAL SUPERIOR	= 1.5V
POTENCIAL INFERIOR	= 0,5V
SENSIBILIDAD	= 100 μA
V	= 50 mV/seg.
b	= 4.00
c	= 3.08
TIEMPO DE DESAIREACION	= 10 min.

TABLA No. 2

PARAMETROS EXPERIMENTALES OPTIMOS PARA LAS VOLTAMETRIAS DE DESPOJO ANODICO DEL As^{3+} EN H_2SO_4 1.0M	
Ed	= - 0,30V
td	= 5 seg.
V	= 10 mV/seg
RANGO DE POTENCIAL	= 3V
DROP TIME	= 0.5
LOW PASS FILTER	= 3
TIEMPO DE DESAIREACION	= 10 min.

Con los parámetros experimentales óptimos se obtuvieron voltagramas de despojo del As^{3+} en el rango de 1.0 a 10.0ppm como se muestra en la figura No. 4, donde se observa buena reproducibilidad y

simetría de los resultados. La figura No. 5 muestra una curva de calibración en el rango estudiado, la cual presenta una relación lineal ($r = 0.9992$) entre 1.0 a 8.0ppm demostrando así la validez cuantitativa de la voltametría de despojo anódico.



FIGURA No. 3- VOLTAMETRIAS DE DESPOJO ANODICO DE 1.0 ppm As^{3+} EN FUNCION DEL TIEMPO DE DEPOSICION.

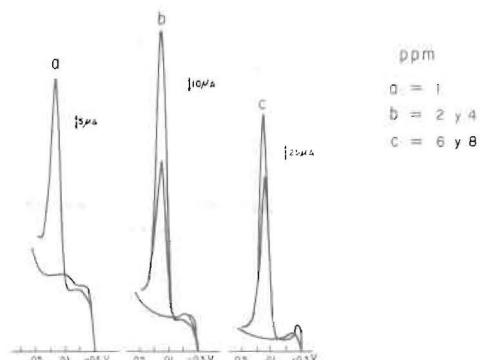


FIGURA No. 4- VOLTAGRAMAS TÍPICOS PARA LA VOLTAMETRIA DE DESPOJO ANODICO DEL As^{3+} EN EL RANGO DE 1.0 A 8.0 ppm.

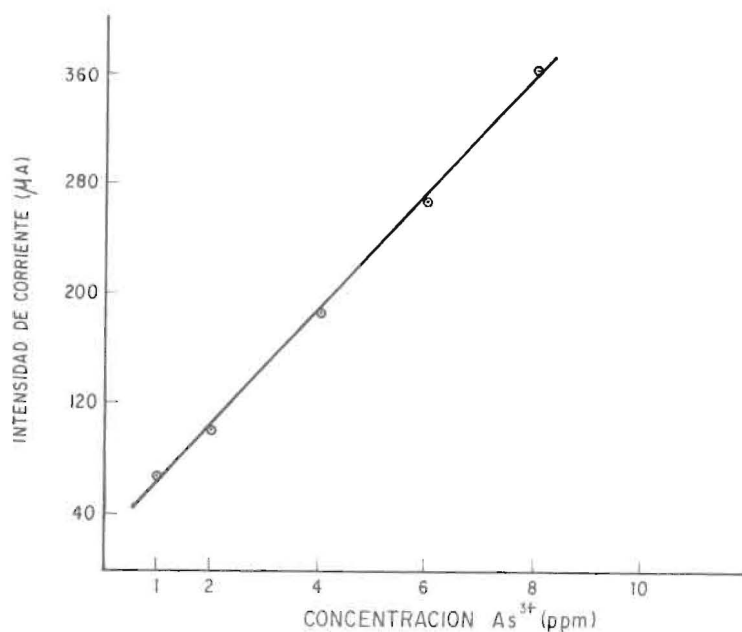


FIGURA No. 5.- CURVA DE CALIBRACION DE LA VOLTAMETRIA DE DESPOJO ANODICO DEL As^{3+} EN H_2SO_4 1.0 M.

CONCLUSIONES

El electrodo de oro presenta un mayor rango de potencial útil y menor corriente residual en H_2SO_4 1.0M, por lo que se seleccionó el mismo como electrolito soporte.

Con el método utilizado es posible determinar As^{3+} en el rango de 1.0 a 8.0 ppm con buena linealidad y buena reproducibilidad de los voltogramas.

REFERENCIAS

1) WOOD, J.M. : Science, 183 (1974) 1049.

2) ANGINO, E.E.; MAGNUSON, L.M.; WAUGH, T.C.; GALLE O.K. and BREDFELDT, J. : Science, 168 (1970). 389.

3) ARAUJO, L.; GONZALEZ, G. y GUTIERREZ, E.:XXXIV.

Convención Anual de ASOVAC (Cumaná) , 1984.

4) ARAUJO, V.L. : "Determinación de Arsénico en Aguas Naturales por Voltametría de Despojo Catódico", Universidad del Zulia, FEC, Trabajo Especial de Grado, Octubre 1984.

5) ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; CONWAY, R.E. and HAMELIN, A. and STOICOVICIU, L. : Electrochim. Acta, 31 (1986) 1051.

6) BURKE, L.D. and McRANN, M. : J. Electroanal, Chem. 125 (1981) 387.

7) SCHMID, G.M. and O'BRIEN, R.N. : J. of the Electroch. Soc., 111 (1964) 832.

8) DAVIS, P.; DELUDE, G.; GRIFFIN, R.; MATSON, W.; ZINK, E. : Anal. Chem., 50 (1978)137.

9) WE I-WEN, H.; CHONG-LI, H.; FU-RONG, L.; QUING-ZHANG, W.; JING, L. : Chem. Abst., 94, 197 366 (1981).

10) LU, Z., TSENG, T., HUAN CHING K'O HSUCH.3(1979) 47 y Comunicación personal

Recibido el 2 de abril de 1987