



Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia

ISSN: 0254-0770

revistatecnica@gmail.com

Universidad del Zulia

Venezuela

Sánchez Mireya; Valera Danny; Dominguez José; Espinoza Patricio; Cumbal Luis; Alvarado José; Pozo Pablo; Fernández Lenys

Evaluation of glassy carbon modified electrodes with Ag-Hg and Ag-Bi bi-metallics in Pb(II) detection in tap water

Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería,
Universidad del Zulia, vol. 41, núm. 3, 2018, pp. 147-155

Universidad del Zulia
Maracaibo, Venezuela

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=605766523005>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica Redalyc

Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

MARACAIBO - VENEZUELA



Una Revista Internacional Arbitrada
que está indizada en las publicaciones
de referencia y comentarios:

- Science Citation Index (SCIExpanded)
- Compendex
- Chemical Abstracts
- Metal Abstracts
- World Aluminium Abstracts
- Mathematical Reviews
- Petroleum Abstracts
- Current Mathematical Publications
- MathSci (online database)
- Reveneyt
- Materials Information
- Periódica
- Actualidad Iberoamericana

Evaluation of glassy carbon modified electrodes with Ag-Hg and Ag-Bi bi-metallics in Pb(II) detection in tap water

Sánchez Mireya², Valera Danny¹, Dominguez José¹, Espinoza Patricio^{3,4}, Cumbal Luis⁵, Alvarado José¹, Pozo Pablo⁴, Fernández Lenys^{1,2}

¹Universidad Simón Bolívar, Departamento de Química, Apartado 89000, Caracas-Venezuela.

²Escuela Politécnica Nacional, Escuela de Formación de Tecnólogos, Apartado 17-01-2759, Quito-Ecuador.

³Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental, Centro de Investigación y Control Ambiental, Apartado 17-01-2759, Quito-Ecuador.

⁴Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Escuela de Ciencias Químicas, Avenida 12 de Octubre y Roca, Apartado 17-01-2184, Quito-Ecuador.

⁵Universidad de las Fuerzas Armadas, Centro de Nanociencia y Nanotecnología, Apartado 171103, Sangolquí – Ecuador.

e-mail: lfernandez@usb.ve; mires-40@hotmail.com; pespinoza@puce.edu.ec; jalvar@usb.ve; jrdomin@usb.ve; pepozo@puce.edu.ec; lhumbal@espe.edu.ec; dannyvalera@usb.ve

Abstract

In this work we report the modification of a vitreous carbon electrode with silver-mercury (Ag-Hg) and silver-bismuth (Ag-Bi) bimetallic nanoparticles and its evaluation in the quantification of Pb(II) in samples of tap water. The modification of the electrode surface with bimetallic generates an increase in the potential of the evolution of hydrogen, which favors the detection of metals at high reduction potentials. The bimetallic nanoparticles were prepared in a nano-structured way by the assistance of a Nafion film template. Sensitivity tests for the AgBiNpNf/GC modified electrode produced detection limit (DL), based on the variability of a blank solution (3s criterion), of $0.66 \mu\text{g L}^{-1}$ while for the AgHgNpNf/GC electrode DL was $0.24 \mu\text{g L}^{-1}$. The proposed method was also applied to the determination of Pb(II) in tap water samples from Quito-Ecuador. Recoveries of five replicate determinations of these samples were in the range of 96–98% thus showing acceptable accuracy in the analysis of real samples.

Keywords: Pb(II) Anodic Stripping Voltammetry; Bimetallic Nanoparticles; Nafion Film.

Evaluación de electrodos de carbono vítreo modificados con bimetálicos Ag-Hg y Ag-Bi en la detección de Pb(II) en agua potable

Resumen

En este trabajo se reporta la modificación de un electrodo de carbono vítreo (CV) con nanopartículas bimetálicas plata-mercurio (Ag-Hg) y plata-bismuto (Ag-Bi) y su evaluación en la cuantificación del Pb(II) en muestras de agua potable. La modificación de la superficie electródica con bimetálicos generó un aumento en el sobre-potencial de evolución de hidrógeno, lo que favorece la detección de metálicos a altos potenciales de reducción. Los bimetálicos fueron preparados de forma nano-estructurada mediante la asistencia de una plantilla de película de nafion. Para la detección de Pb(II) se utilizó la técnica de voltametría de redisolución anódica, lográndose límites de detección (LD) de $0,66 \mu\text{g L}^{-1}$ sobre el electrodo nano-estructurado AgBiNpNf/CV y $0,24 \mu\text{g L}^{-1}$ sobre el electrodo AgHgNpNf/CV. Los electrodos fueron evaluados en la cuantificación de Pb(II) en muestras de agua potable provenientes de la ciudad de Quito-Ecuador. Los porcentajes de recuperación (%R) en cinco determinaciones se encontraron entre 96% y 98%, indicando buena exactitud en el análisis de la muestra.

Palabras clave: Voltametría de Redisolución Anódica de Pb(II); Nanopartículas Bimetálicas; Película de nafion.

Introducción

El análisis de plomo en agua es un tema de gran interés debido a su efecto nocivo en el ambiente y en el ser humano. La Organización Mundial de la Salud ha establecido su valor máximo permisible en el agua potable de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ [1]. En el presente reporte se optimizó un método para la determinación de Pb(II) en agua potable mediante voltametría de redisolución anódica (ASV, por sus siglas en inglés) [2, 3]. La técnica consiste en dos pasos: pre-concentrar el analito sobre la superficie de un electrodo mediante una electrodeposición y redisolverlo voltamétricamente, con el fin de obtener una señal analítica que permita cuantificarlo [4-6]. El mercurio es el electrodo más utilizado en la detección electroquímica de metales pesados, debido a que su alto sobre-potencial de evolución de hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés), permite medir compuestos a valores de potencial relativamente negativo [7]; pero debido a su alta toxicidad se busca remplazarlo [8]. En este sentido, se ha prestado considerable atención a electrodos modificados con películas de bismuto, introducidos por Wang [9]; cuyos estudios indican que posee un comportamiento similar a los electrodos de mercurio, debido a la tendencia de este elemento a formar aleaciones a bajas temperaturas y acelerar la formación del depósito durante el proceso de deposición, favoreciendo la pre-concentración del analito sobre la superficie del electrodo [10]. Por otro lado, Mikkelsen y Schröder [11], reportaron que es posible alterar significativamente el HER sobre electrodos de metales nobles, mediante la adición de un segundo compuesto que posea alto HER (como Hg y Bi). Cuando se mezcla mercurio, bismuto o cobre con plata, la ventana de potencial catódico se amplía significativamente en comparación con la del electrodo de plata pura, y además la estabilidad del electrodo mejora [12,13]; siendo estas excelentes alternativas para la cuantificación de metales por redisolución anódica. En este trabajo se reporta la modificación de electrodos de carbono vítreo con depósitos bimetálicos de Ag-Hg y Ag-Bi, nanoestructuradas con asistencia de películas de nafion. Para minimizar la desactivación de la superficie del electrodo, la modificación superficial con membrana de nafion que proponemos es la más apropiada [14-20]. Esta membrana polimérica presenta propiedades ideales para la monitorización electroquímica de metales en aguas naturales, es decir, es electro-inactiva, químicamente inerte, hidrófila, insoluble en agua, permselectiva; con propiedades de exclusión de especies por tamaño y además el nafion es un ionómero perfluorosulfonado con grupos sulfónicos cargados negativamente a $\text{pH} > 5$, que evita la formación de óxidos superficiales, lo que puede contribuir al aumento progresivo del área de la superficie del electrodo durante las mediciones de las especies metálicas en solución. Por otro lado, las nano-

partículas sobre la superficie de un electrodo confieren a éste propiedades inherentes a las mismas, que en general amplían su campo de aplicación [21]; entre ellas incrementar el área electroquímicamente activa del electrodo, lo cual se traduce en un incremento notable de las corrientes que puedan registrarse, representando analíticamente una disminución considerable del límite de detección e incremento de la sensibilidad [22].

Materiales y método

Reactivos

Nafion(Nf), 5%; (Aldrich); $\text{BiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98%; nitrato de plomo, 99,5% y peróxido de hidrógeno, 6% (Merck); nitrato de plata, 99,8%, ácido nítrico 65%, ácido acético, 99,8% y etanol, 99,8% (Riedel-Haën); hidróxido de potasio, 87,8% (J.T. Baker); hidróxido de sodio, 98% (Eka Nobel); acetato de sodio, 98% (Sigma) y ácido clorhídrico, 37% (Fisher Scientific). Todos los reactivos usados fueron grado analítico, a menos que se indique lo contrario. Se prepararon soluciones acuosas utilizando agua Millipore destilada/desionizada, 18 MW cm^{-1} .

Equipos

Los experimentos electroquímicos se realizaron en un Potenciostato marca CH-Instrument modelo CHI1232A controlado por el software CHI1232A. Se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos de 25 mL. Un electrodo de carbón vítreo de 3 mm de diámetro como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y una barra de grafito como contra electrodo. Se realizaron análisis por Microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) utilizando un microscopio electrónico de barrido PHENOM PROX. El equipo APARK SYSTEMS (NX10) se usó para los estudios de Microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) ex-situ, operados en modo Peakforce Tapping empleando sondas de nitrato de silicio (radio de 5-40 nm).

Preparación depósitos bimetálicos

El electrodo de carbón vítreo (CV) se pulió con alúmina $0,3 \mu\text{m}$ y posteriormente, se llevó a baño ultrasonido por 12 minutos. Para formar la plantilla de nafion, se adicionó al CV $5 \mu\text{L}$ de nafional 1% y seguidamente $3 \mu\text{L}$ de dimetil-formamida (DMF). Se dejó en reposo por 12 horas y una vez lista la plantilla y dependiendo el depósito a preparar, el electrodo fue sumergido durante tres horas

en una solución acuosa 85% de plata y 15% de mercurio o 85% plata y 15% bismuto (% que generan electrodos con mayor apertura hacia potenciales negativos). Se retiró el electrodo y se enjuagó con agua destilada para remover el material no adsorbido. Finalmente, para reducir los iones metálicos atrapados dentro de la plantilla de nafion se utilizó Cronocoulombimetría, aplicando un potencial de $-1,2$ V durante 300 s en una solución 1 mol L^{-1} en KNO_3 + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 .

Medida de Pb(II) mediante voltametría de redisolución anódica (ASV, por sus siglas en inglés)

Se adicionó a la celda electroquímica 10 mL de buffer de acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,5 + 2 mL de muestra, luego se adicionaron volúmenes diferentes de un patrón de Pb(II) de concentración conocida, a fin de construir una curva de calibración de adición estándar. La solución se purgó por 5 minutos con nitrógeno antes de realizar la pre-concentración del analito, a un potencial de $-1,2$ V durante 120 s. Para la redisolución del analito se utilizó voltametría de onda cuadrada (SWV) aplicando barridos de potencial entre $-0,35$ a $-0,65$ V, velocidad de barrido 20 mV s^{-1} , frecuencia de 25 Hz y amplitud de 30 mV.

Resultados y discusión

Caracterización de los electrodos

Microscopía electrónica de barrido

Mediante SEM, en la Figura 1b se puede apreciar la película de nafion homogénea y uniforme sobre la superficie del electrodo de CV. Se observa una película porosa, compacta con micro-orificios que oscilan entre 300-500 nm. Cuando la película de Nf fue modificada con depósitos bimetálicos de Ag-Hg o Ag-Bi (Figura 1c y d, respectivamente), aparecen partículas de color blanco sobre y dentro de la película de Nf, con un diámetro aproximado de 150 nm, las cuales son rugosas y con elongación en los extremos que sugiere cierta aglomeración de las mismas. Las imágenes SEM sugieren que la mayoría de nanopartículas del bimetálico Ag-Hg están infiltradas en nafion ya que pocos puntos de iluminación cubren la superficie, mientras que las del bi-metálico Ag-Bi presentaron una mayor uniformidad superficial sobre la película.

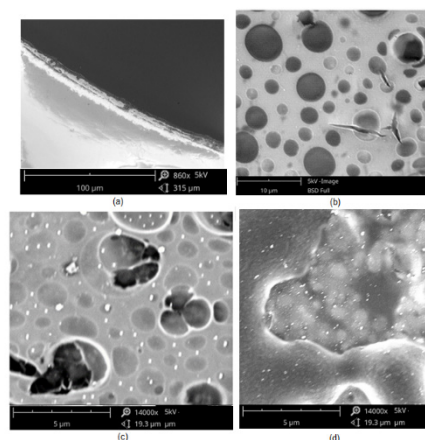


Figura 1.- Microscopía electrónica de barrido: a) CV desnudo, b) CV modificado con Nf, c) CV modificado con AgHgNpNf y d) CV modificado con AgBiNpNf.

Microscopía de Ferza atómica

Los estudios por AFM, confirman que el Nf cubre el electrodo de CV (Figura 2a). Las imágenes de la película, en presencia de los bimetálicos Ag-Hg o Ag-Bi (Figura 2b) muestran una superficie rugosa. Los bimetálicos parecen estar relativamente mono-dispersos sobre la película de nafion. Con esta técnica el diámetro de nanopartículas coincide con el obtenido por SEM, en un intervalo de 100-150 nm. La Figura 2b muestra una región magnificada de la AFM, confirmando que las partículas están dispersas tridimensionalmente desde el interior de la película de polímero hasta la superficie del mismo, lo que coincide con nuestras observaciones de SEM descritas anteriormente.

Caracterización electroquímica

Para confirmar electroquímicamente la presencia de los bimetálicos Ag-Hg y Ag-Bi, sobre los electrodos de CV modificado con película de nafion, se realizaron Voltametrías Cíclicas (VCs) en solución NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. La Figura 3A (línea roja) muestra la VC del electrodo de CV modificado con película de Nafion y nanopartículas Ag, preparado a partir de una solución acuosa

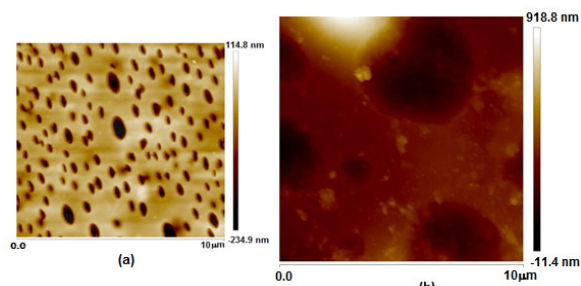


Figura 2.- Microscopía de Fuerza Atómica. a) Nf sobre electrodo CV b) Electrodo CV modificado con AgHgNpNf (igual característica presentó el depósito AgBiNpNf)

0,85 mg L⁻¹ en Ag(I). El voltagrama muestra seis picos anódicos, los cuales coinciden con el reportado para un electrodo de Ag puro en NaOH [23]. En el barrido anódico, el pico "a₁" a 256 mV se debe a la electroformación de Ag₂O, el pico "a₂" a 348 mV proviene de la nucleación y crecimiento tridimensional de la capa Ag₂O y el "a₃" a 703 mV sugiere la formación de AgO. En el barrido anódico la presencia del pico "b₁" a 541 mV se asocia a la electrooxidación de Ag a Ag₂O y los dos picos "b₂" y "b₃", a 353 mV y -58,27 mV, a la electroreducción de Ag₄O₄ a Ag₂O y Ag₂O a Ag, respectivamente. Cuando la respuesta de este electrodo es comparada con VC del electrodo modificado AgHgNpNf/CV Figura 3A (línea negra), la VC toma las características reportadas sobre un electrodo sólido de amalgama Ag-Hg [24]. En la dirección de barrido anódico las ondas asignadas al electrodo nano-estructurado con Ag pura siguen presentes, pero con cambios en el valor de potencial y la aparición de una meseta de corriente adicional ubicada después del valor potencial etiquetado como "a₂" (aproximadamente 433-610 mV); relacionado con el desprendimiento de mercurio en forma [Hg(OH)₂] y HgOH, además de la formación de HgO. En la parte catódica el proceso principal observado sobre el electrodo AgNpNf/CV (pico "b₃"); sobre el electrodo AgHgNpNf/CV se desplazó en aproximadamente 100 mV en sentido negativo (pico "b₁'"). El pico "b₁'" ubicado a -750 mV se asocia a la reducción de óxidos de mercurio y su posible deposición en su estado fundamental. Al comparar la Voltametría del electrodo Ag-Nf/CV (Figura 3A, línea roja) con la del electrodo modificado AgBiNpNf/GC (Figura 3B), se observa que además de los picos correspondientes a la Ag, también se presentan los picos de bismuto y óxido de bismuto, ubicados aproximadamente a 200 mV ("a₁'") y 600 mV ("a₂'") respectivamente; asociados a la oxidación de bismuto a Bi(III) en la interfase microporo-solución [25]. En dirección catódica se observa un pico a -298 mV ("b₂'") el cual se relaciona a la electroreducción del óxido de bismuto.

La Figura 3C muestra una Voltametría Cíclica

en solución 0,5 mol L⁻¹ HCl sobre los electrodos: a) AgNpNf/CV, b) AgHgNpNf/CV y c) AgBiNpNf/CV, a una velocidad de 100 mV s⁻¹. El incremento en la corriente a potenciales catódicos, asociado a la reacción de evolución de hidrógeno, fue a -930 mV sobre el electrodo AgNpNf/CV; -1150 mV sobre AgBiNpNf/CV y -1250 mV sobre AgHgNpNf/CV. El electrodo modificado AgHgNpNf/CV tiene mayor sobrepotencial de hidrógeno, propiedad que lo hace más adecuado en la determinación de metales a potenciales catódicos.

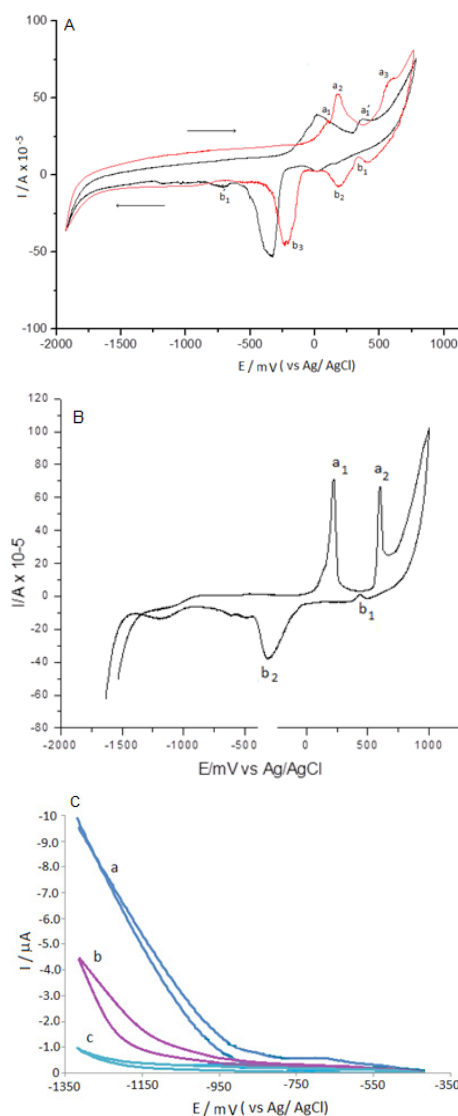


Figura 3.A) Voltametría cíclica en NaOH 0,1 mol L⁻¹ sobre AgNpNf/CV (línea roja) y AgHgNpNf/CV (línea negra), B) Voltametría cíclica en NaOH 0,1 mol L⁻¹ sobre AgBiNpNf/CV; y C) Voltametría cíclica en solución 0,5 mol L⁻¹ HCl sobre los electrodos: a) AgNpNf/CV, b) AgHgNpNf/CV y c) AgBiNpNf/CV.

Optimización de los electrodos modificados en la cuantificación de Pb(II)

Espesor de la película

Para formar la película de Nf sobre el electrodo de CV, se adoptó el método más sencillo de recubrimiento, que implicaba la aplicación de un volumen de solución de Nf sobre la superficie del electrodo, seguido de la aplicación de dimetilformamida (DMF); ya que se ha demostrado que la aplicación de este último mejora la estabilidad y las propiedades de la película polimérica evitando que se agriete [26]. Asumiendo una distribución uniforme del nafion sobre la superficie del electrodo, el espesor aproximado de la película de nafion (E_{xpNa}) se puede calcular usando la fórmula [27]: $E_{xpNa} = m_{Na} / \pi R^2 d_{Na}$. Donde " m_{Na} " es la masa del nafion sobre la superficie del electrodo, " d_{Na} " es la densidad del nafion ($1,58 \text{ g cm}^{-3}$) y R es el radio del electrodo ($1,5 \text{ mm}$). Se aplicó sobre el CV un volumen de $5 \text{ }\mu\text{L}$ de soluciones que contiene 0,5; 1,0 y 2,5 % (p/v) de nafion, para formar películas con espesores de 2,24; 4,47 y $11,19 \text{ }\mu\text{m}$, respectivamente. Las películas de $2,24 \text{ }\mu\text{m}$ y $11,19 \text{ }\mu\text{m}$ de espesor, dieron origen a electrodos modificados inestables para los experimentos por ASV. Esto puede entenderse teniendo en cuenta que las películas Nf muy finas, además de ser muy frágiles, no proporcionan suficiente espacio para un buen soporte de nanopartículas y las películas gruesas tienden a agrietarse debido a fuerzas de contracción interna en el polímero. Sin embargo, los electrodos cubiertos con la película de $4,47 \text{ }\mu\text{m}$ de espesor, obtenidos a partir de la solución de Nf al 1,0%, fueron estables y resistentes durante los experimentos. En la evaluación voltamétrica de los electrodos, sobre las películas de $2,24 \text{ }\mu\text{m}$ se obtuvo que el potencial de redisolución de Pb se desplaza 100 mV hacia valores más negativos con respecto a los valores obtenidos sobre electrodos cubiertos con películas $4,47 \text{ }\mu\text{m}$ de espesor y en el caso de las películas de $11,19 \text{ }\mu\text{m}$, las señales voltamétricas fueron picos anchos en relación a las otras películas. Resultados que hemos asociado a mayor resistencia al paso de corriente que ofrecen las películas de nafion más gruesas en relación a las más delgadas, unida al hecho del que el nafion es una entidad activa que interactúa con el analito a través de su capacidad retenerlo en la superficie del electrodo.

Potencial de pre-concentración

La influencia del potencial de pre-concentración sobre la re-disolución de Pb(II) se estudió en un intervalo de $-1,3 \text{ V}$ a $-0,8 \text{ V}$, fijando 120 s de tiempo de pre-concentración y una concentración de $50 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb(II) en solución. Este

intervalo de potencial se seleccionó considerando que al menos entre $0,3 \text{ V}$ - $0,5 \text{ V}$ por encima de los potenciales de reducción del metal, debe aplicarse para lograr potenciales de pre-concentración eficaces [28]. En la Figura 4A, se muestra que de $-0,8 \text{ V}$ a $-1,2 \text{ V}$ la carga de la señal de redisolución aumenta, y a potenciales mayores disminuye. Teniendo en cuenta estos resultados, se eligió $-1,2 \text{ V}$ como el potencial óptimo de pre-concentración de Pb(II).

Tiempo de pre-concentración

La etapa de pre-concentración, es una de las variables más críticas y determinantes en la eficiencia de acumulación del analito sobre la superficie del electrodo, de la cual depende la sensibilidad de la detección. Para disoluciones de $50 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb(II), se aplicó un potencial de pre-concentración de $-1,2 \text{ V}$ y se varió el tiempo de pre-concentración entre 25 y 300 s . La Figura 4B, muestra la gráfica del tiempo de pre-concentración versus la carga (μC) de la señal de redisolución, para los electrodos evaluados. Con el aumento del tiempo de pre-concentración la carga de redisolución de Pb(II) aumenta, lo que se asocia al aumento de la cantidad de analito pre-concentrado sobre la superficie del electrodo. Sin embargo, la carga tiende a mantenerse constante a tiempos mayores de 300 s , debido a la saturación superficial por el analito. A pesar que a mayor tiempo, mayor cantidad del analito es acumulado, se consideró que 120 s son suficientes para obtener una señal óptima; ya que sobre los electrodos en evaluación, a ese tiempo se logra cargas de Pb(II) que sobre otros electrodos se reportan tiempos superiores a los 300 s [29].

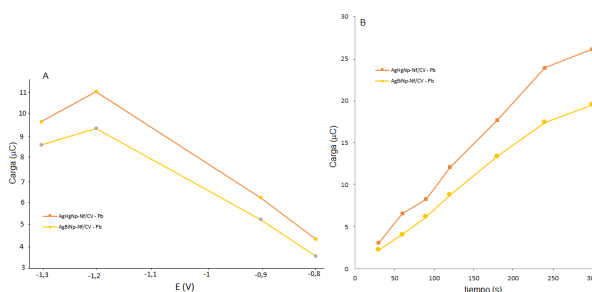


Figura 4.- Efecto de: (A) potencial de pre-concentración, y (B) tiempo de pre-concentración

Figuras de mérito

La Figura 5A representa la curva de trabajo para la re-disolución de Pb utilizando el electrodo AgBiNpNf/CV. La curva se construyó graficando la carga obtenida del

área bajo la curva de los voltamogramas de redisolución en función de la concentración de Pb(II) en solución. El rango lineal se mantiene de 10 a 120 $\mu\text{g L}^{-1}$, limitándose luego por saturación superficial del electrodo por el analito. El límite de detección (3s/m) calculado fue de 0,66 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 6$). Los resultados obtenidos utilizando el electrodo AgHgNpNf/GC se presentan en la Figura 5B. El rango lineal obtenido fue igual al del electrodo AgBiNpNf/GC, lo que significa que el proceso de saturación de la superficie del electrodo es muy similar para ambos electrodos. Después de un tiempo de pre-concentración de 120 s, la detección límite (3s/m) calculado fue de 0,24 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 6$).

Los electrodos se evaluaron en la determinación de Pb(II) en muestras de agua potable de la ciudad de Quito-Ecuador. Las muestras fueron dopadas con alícuotas de una solución de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb(II) para maximizar la posibilidad de detección y luego analizadas por ASV siguiendo el protocolo analítico descrito en la sección 2.4. Los análisis, produjeron resultados por debajo del límite permitido por la Organización Mundial de la Salud, OMS [30, 31], Tabla 1. La exactitud de la metodología ASV se comprobó por cálculo de porcentaje de recuperación (R%), y por comparación directa de los resultados de ASV con resultados obtenidos por Espectroscopia de

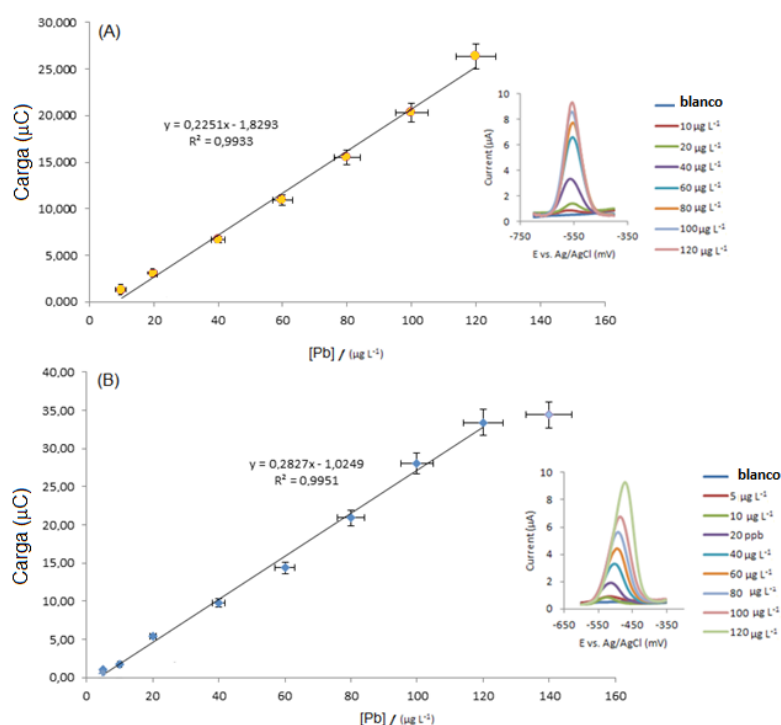


Figura 5. Curva de calibración de Pb(II) sobre el electrodo: (A) AgBiNp-Nf/CV y (B) AgHgNp-Nf/CV

Después de un tiempo de concentración de 120 s de una solución 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb(II), se llevaron a cabo 20 determinaciones consecutivas del metal. El error estándar relativo (RSD) osciló entre 1,18 y 1,48 por ciento. Estos valores de RSD indican una metodología precisa [29], sugiriendo que los electrodos son físicamente resistentes; que la película de Nf y los bimetálicos están firmemente unida al sustrato de carbono vítreo y que la superficie del electrodo activa permanece prácticamente inalterada, permitiendo que los electrodos funcionen de una manera reproducible, al menos durante 20 determinaciones consecutivas.

Análisis de Pb(II) en muestra de agua potable

Absorción Atómica por llama. Los resultados de la Tabla 1 muestran que la determinación de Pb(II), con % R dentro 96% – 98%, se puede lograr usando cualquiera de los dos electrodos; sugiriendo que los bimetálicos Ag-Bi o Ag-Hg son una selección conveniente de metales para modificar los electrodos de CV cubiertos con nafion. El análisis estadístico utilizando la prueba t-Student demostró que no existe diferencia estadísticamente significativa entre la concentración encontrada por Espectroscopia de Absorción Atómica y la encontrada por el método reportado, en el límite de confianza del 95%, μ , definido como $\mu = \bar{x} \pm (S/N^{1/2})$. Resultados con % de error menores al 10% (Tabla 2).

Tabla 1.

%R, en la determinación de Pb(II) en muestras de agua por ASV. Concentración añadida de Pb(II) a las muestras: 50 µg L⁻¹, n = 6

Electrodo	AgBiNpNf/GC	AgHgNpNf/GC	%R (*)	
			AgBiNpNf/GC	AgHgNpNf/GC
Pb(II) encontrado (µg L⁻¹)	48,07 ± 2,94	49,11 ± 1,18	96,14	98,22

$$(*) \% R = \frac{\text{valor encontrado}}{\text{valor añadido}} \times 100 \quad \% R = \frac{\text{valor encontrado}}{\text{valor añadido}} \times 100$$

Tabla 2.

Resultados en la determinación de Pb(II) en muestras de agua por ASV utilizando los electrodos modificados, comparados con resultados por Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) por llama, n = 6

Electrodo	Concentración de Pb(II) encontrado por ASV (µg L ⁻¹)	Concentración de Pb(II) encontrado por EAA (µg L ⁻¹)	%Error
AgBiNpNf/GC	0,250 ± 0,016	0,234 ± 0,018	6,84 ± 0,31
AgHgNpNf/GC	0,243 ± 0,012	0,234 ± 0,029	3,84 ± 0,18

Conclusiones

Sobre las superficies modificadas se obtuvieron resultados comparables a los referenciados en la literatura y por su baja toxicidad. Los electrodos AgBiNp-Nf/CV pueden ser una alternativa para sustituir electrodos de metales puros, en la detección de Pb(II). Para la detección de Pb(II), el electrodo modificado con nanoestructuras Ag-Hg es más sensible, aunque presenta gran desventaja en su toxicidad comparado con el electrodo modificado con Ag-Bi, no obstante, el haber disminuido la cantidad de Hg para la modificación, es un avance, así como el tiempo de análisis.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero al Proyecto Prometeo de la Secretaría de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación de la República del Ecuador y al Decanato de Investigación y Desarrollo de la Universidad Simón Bolívar (USB), Caracas-Venezuela.

Referencias bibliográficas

- [1] Water, S., & World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality [electronic resource]: incorporating first addendum. Vol. 1, (2006) Recommendations.
- [2] Barón-Jaimez J., Joya M. R., Barba-Ortega J.: "Anodic stripping voltammetry-ASV for determination of heavy metals". In Journal of Physics: Conference Series, Vol. 466, No. 1 (2013).
- [3] Pujol L., Evrard D., Groenen-Serrano K., Freyssinier M., Ruffien-Cizsak A., Gros P.: "Electrochemical sensors and devices for heavy metals assay in water: the French groups' contribution". Frontiers in chemistry, Vol. 2, No.19 (2014).
- [4] Saturno J., Valera D., Carrero H., Fernández M.: "Electroanalytical detection of Pb, Cd and traces of Cr at micro/nano-structured bismuth film electrodes". Sensors and Actuators B: Chemical. Vol. 159, No. 1 (2011).

- [5] Compton, R. G., Laborda, E., & Ward, K. R. (2013). Understanding voltammetry: simulation of electrode processes. World Scientific.
- [6] Skoog, D. A., West, D. M., & Holler, F. J. (1997). Fundamentos de química analítica (Vol. 2). Reverté.
- [7] Economou A., Fielden P. R.: "Mercury film electrodes: developments, trends and potentialities for electroanalysis". Analyst, Vol. 128, No.3 (2003).
- [8] Legeai S., Vittori O.: "A Cu/Nafion/Bi electrode for on-site monitoring of trace heavy metals in natural waters using anodic stripping voltammetry: an alternative to mercury-based electrodes". Anal. Chimica Acta, Vol. 560, No.1 (2006).
- [9] Wang, J. (2005). Stripping analysis at bismuth electrodes: a review. Electroanalysis, Vol. 17(15-16), 1341-1346.
- [10] Omanović D., Garnier C., Gibbon-Walsh, K., Pižeta, I.: "Electroanalysis in environmental monitoring: Tracking trace metals—A mini review". Electrochemistry Communications, Vol. 61, (2015).
- [11] Mikkelsen, Schrøder K. H.: "Amalgam electrodes for electroanalysis". Electroanalysis, Vol. 15, No.8 (2003).
- [12] Skogvold S. M., Mikkelsen Ø., Billon G., Garnier C., Lesven L., Barthe J. F.: "Electrochemical properties of silver-copper alloy microelectrodes for use in voltammetric field apparatus". Anal. Bioanal. Chem., Vol. 384, No. 7-8 (2006).
- [13] Skogvold S. M., Mikkelsen Ø., Schrøder K. H.: "Electrochemical Properties and Application of Mixed Silver-Bismuth Electrodes". Electroanalysis, Vol. 17, No. 21 (2005).
- [14] Hoyer B., Jensen N.: "Phase-inversion cellulose acetate membranes for suppression of protein interferences in anodic stripping voltammetry". Talanta, Vol. 42, No.5 (1995).
- [15] Hoyer B., Florence T. M., Batley G. E.: "Application of polymer-coated glassy carbon electrodes in anodic stripping voltammetry". Anal. Chem, Vol.59, No. 13 (1987).
- [16] Dam M. E., Schrøder K. H.: "Mercury film electrodes coated with negatively charged polymer films in speciation studies of trace amounts of lead". Electroanalysis, Vol. 8, No.11 (1996).
- [17] Antonietta Baldo M.: "Determination of lead and copper in wine by anodic stripping voltammetry with mercury microelectrodes: assessment of the influence of sample pretreatment procedures". Analyst, Vol.122, No. 1 (1997).
- [18] Mauritz K. A., Moore R. B.: "State of understanding of Nafion". Chemical Reviews, Vol. 104, No.10 (2004).
- [19] Jaenicke S., Sabarathinam R. M., Fleet B., Gunasingham H.: "Determination of lead in blood by hydrodynamic voltammetry in a flow injection system with wall-jet detector". Talanta, Vol. 45, No.4 (1998).
- [20] Vidal J. C., Viñao R. B., Castillo J. R.: "Binding capacity of casein to lead and voltammetric speciation of lead in milk with a nafion coated electrode". Electroanalysis, Vol. 4, No. 6 (1992).
- [21] Kleijn, S. E., Lai, S., Koper, M., & Unwin, P. R.: Electrochemistry of nanoparticles. Angewandte Chemie International Edition, 53(14), (2014). 3558-3586.
- [22] Bisquert, J.: Sistemas electroquímicos y nanotecnología para el almacenamiento de energía limpia. línea]. (2005). Available: <http://www.enerize.com/superCap.php>.
- [23] AbdElRehim, S.S., Hassan, H.H., Ibrahim, M.A., & Amin, M. A.: Electrochemical behaviour of a silver electrode in NaOH solutions. Monatshefte für Chemie/ Chemical Monthly, Vol. 129(11), (1998) 1103-1117.
- [24] Teijelo M.L., Vilche J.R., Arvia A.J.: "Complex potentiodynamic response of silver in alkaline Electrolytes in the potential range of the Ag/Ag₂O Couple". J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., Vol. 131, (1982).
- [25] Vivier V., Cachet-Vivie C., Mezaille S., Wu B., Cha C., Nedelec-Y., Fedoroff M., Michel D., Yu L.: "Electrochemical Study of Bi₂O₃ and Bi₂O₂CO₃ by Means of a Cavity Microelectrode. I. Observed Phenomena and Direct Analysis of Results". J. Electrochem. Soc., Vol. 11, No. 147 (2000).
- [26] Zhao S. X., Zhang L. J., Wang Y. X.: "Enhanced performance of a Nafion membrane through ionomer self-organization in the casting solution". J. of Power Sources, Vol. 233, (2013).
- [27] Kefala G., Economou A., Voulgaropoulos A.: "A study of Nafion-coated bismuth-film electrodes for the determination of trace metals by anodic stripping

- voltammetry". Analyst, Vol. 129, No.11 (2004).
- [28] Jagner D.: "Potentiometric stripping analysis. A review". Analyst, Vol.107, No.1275 (1982).
- [29] Renteria, B., & Zepeda, F.: Estudio preliminar [ie preliminar] de un método voltamperométrico para la determinación de plomo en agua potable 2008. (Doctoral dissertation).
- [30] Xiao L., Xu H., Zhou S., Song T., Wang H., Li S.,Yuan Q.: "Simultaneous detection of Cd (II) and Pb(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry at a nitrogendoped microporous carbon/Nafion/bismuth-filmelectrode".Electrochimica Acta,Vol.143, (2014).
- [31] Eurachem, G.: Métodos analíticos adecuados a su propósito. Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados, (2005). Copyright LGC (Teddington) Ltd.

Recibido el 10 de Enero de 2018
En forma revisada el 23 de Junio de 2018



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

Vol. 41. N°3, Septiembre - Diciembre 2018_____

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada el
31 de Agosto de 2018, por el **Fondo Editorial Serbiluz**,
Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*

www.luz.edu.ve
www.serbi.luz.edu.ve
produccioncientifica.luz.edu.ve