

Sensores voltamperométricos para la determinación de iones metálicos

Miquel Esteban, Cristina Ariño, José Manuel Díaz-Cruz, Núria Serrano, Àngela Dago, Clara Pérez
Grupo de Electroanálisis, Sección de Química Analítica, Universitat de Barcelona

1. Introducción

La contaminación por metales es, desde hace tiempo, un problema que causa gran preocupación, ya que los metales procedentes de fuentes de contaminación como la actividad industrial y minera, las pinturas, los fertilizantes, las deposiciones atmosféricas... pueden afectar a la salud de los seres vivos cuando se absorben o se inhalan, interfiriendo con la función de los órganos del sistema [1]. Estos metales son especialmente peligrosos porque tienden a bioacumularse, debido a que no son metabolizados por el organismo y se acumulan en los tejidos blandos.

Las técnicas de redisolución son particularmente adecuadas para la determinación de metales a nivel traza en muestras de origen medioambiental y biológico [2], debido a sus excelentes límites de detección, su sensibilidad a la presencia de diferentes especies de metal, su capacidad para la determinación multielemental y su simple pero completa instrumentación que requiere de escaso mantenimiento. Sin embargo, cabe destacar que el comportamiento de la voltamperometría está fuertemente influenciado por el material del electrodo de trabajo. Durante muchos años, las técnicas electroanalíticas han estado vinculadas al uso de mercurio como electrodo de trabajo para la determinación de iones metálicos a nivel traza en muestras ambientales, debido sobre todo a su amplio intervalo catódico [3]. A pesar de las grandes ventajas que presenta la utilización de los electrodos de mercurio en medidas voltamperométricas, en los últimos años éstos se han visto envueltos en una fuerte polémica debido a la potencial toxicidad del mercurio. El mercurio metálico a temperatura ambiente es inocuo, si bien es cierto que sus vapores y sales son tóxicos. Por ello, la Unión Europea regula el empleo y ámbito de aplicación del mercurio para reducir de forma drástica sus emisiones, prohibiéndose por lo tanto cualquier exportación de mercurio metálico y de ciertos compuestos o mezclas de mercurio. Si bien no hay una prohibición clara en el uso de mercurio como material electrodo, pues el SOCOPSE (Source of Priority Substances in Europe) asegura que la legislación vigente no afecta al trabajo en el laboratorio, aproximadamente a partir del año 2000 se han hecho considerables esfuerzos para desarrollar electrodos de materiales alternativos al mercurio.

2. Electrodos de trabajo basados en materiales diferentes del mercurio

Se han probado muchos electrodos alternativos basados

en amalgamas sólidas no tóxicas, superficies modificadas químicamente y materiales más tradicionales como el carbono, oro o iridio. Sin embargo, el electrodo ideal debe proporcionar un amplio intervalo catódico, una respuesta reproducible, así como una alta relación señal-ruido, y estas no son características comunes para muchos electrodos hechos con otros materiales diferentes al mercurio [3]. Sin embargo, se vio que el bismuto (que está considerado como uno de los metales menos tóxicos y que representa una amenaza mínima para el medio ambiente) podía suponer una buena opción como material electrodo alternativo al mercurio.

Desde que Wang *et al.* introdujeron en el año 2000 un electrodo de carbono recubierto con una película de bismuto para análisis voltamperométricos de metales [4], los electrodos de bismuto se han convertido en una valiosa, atractiva y ampliamente utilizada alternativa a los electrodos de mercurio para propósitos electroanalíticos [5-7]. Los electrodos basados en Bi tienen la ventaja de ser más respetuosos con el medio ambiente y de ofrecer unas características cercanas a las de mercurio.

Con el objetivo de desarrollar nuevos materiales electrodo que superasen algunas de las limitaciones del bismuto, en el año 2007 Hocevar *et al.* introdujeron los electrodos de película de antimonio para la determinación de iones metálicos [8]. Los electrodos de antimonio presentan algunas características interesantes tales como una amplia ventana de potencial de trabajo, la posibilidad de trabajar en medios ácidos de pH 2 o inferior y una señal muy pequeña de redisolución de antimonio que los hace idóneos para la determinación de iones metálicos a nivel traza [9]. Además, aunque el antimonio no pertenece al grupo de los "elementos verdes", su toxicidad es marcadamente inferior a la del mercurio.

La necesidad actual de desarrollar metodologías analíticas que permitan llevar a cabo medidas *in-situ*, utilizando instrumentación portátil ha llevado al desarrollo de sensores que se puedan adaptar fácilmente a equipos portátiles que permitan realizar medidas de campo sin perder las ventajas de los electrodos más convencionales. En la sustitución de estos electrodos más convencionales la técnica de la serigrafía ha jugado un papel esencial. Esta tecnología es actualmente un método reconocido para la fabricación de sensores y biosensores para la determinación de iones metálicos [10].

Estos dispositivos conocidos como electrodos serigrafados (SPE) incluyen, por lo general, una configuración de tres

electrodos (trabajo, auxiliar y referencia) impresos en el mismo soporte, normalmente de plástico o de cerámica. Para el serigrafiado de los electrodos de trabajo se suelen utilizar tintas comerciales de carbono o de metales como el oro o el platino; para el electrodo de referencia se utilizan normalmente tintas de plata; y para el electrodo auxiliar se suelen utilizar tintas de carbono o platino. Estas tintas se impregnan a través de diferentes pantallas con las geometrías deseadas. Seguidamente, se aplica un tratamiento térmico de curado adecuado y se imprime una capa de aislante en una porción de la placa para definir el conjunto de electrodos y contactos eléctricos. Tras esta capa el dispositivo se somete al mismo proceso térmico. En la Figura 1 se muestra un esquema de la fabricación de un SPE de carbono. Además, los SPEs son conocidos por su bajo coste, su disponibilidad comercial, su carácter desechable, el tamaño miniaturizado y la posibilidad de adaptarlos a instrumentación portátil.

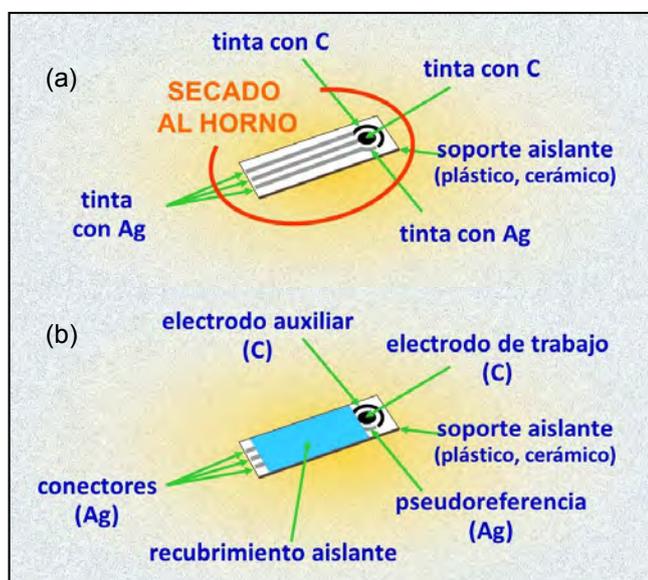


Figura 1: Esquema de fabricación de un dispositivo electrónico serigrafiado típico, donde se aprecia la impresión y secado de tintas que incluyen materiales electroquímicos (a) y el recubrimiento de los conectores con una capa aislante (b).

Entre otras consideraciones, hay dos aspectos centrales que hay que tener en cuenta en el diseño de un electrodo de Bi o Sb: el sustrato sobre el que el Bi o Sb será depositado, y el método seleccionado para el recubrimiento del sustrato. El Bi o el Sb pueden ser depositados en diferentes soportes, siendo el sustrato de carbono en sus diversas formas (pasta de carbono, carbono vítreo, mina de lápiz, tinta de carbono serigrafiada, fibra de carbono) el soporte más importante para las películas de Bi y Sb. Respecto al recubrimiento de la superficie del sustrato, podemos encontrar los siguientes métodos:

(i) **Electrodeposición *ex-situ***: el SPE se sumerge en una disolución de Bi(III) o Sb(III) y después de la aplicación de un potencial apropiado, los iones Bi^{3+} o Sb^{3+} son reducidos a Bi o Sb metálico y electrodepositados en

la superficie del electrodo; después el electrodo modificado con la película del metal se recoloca en la disolución de análisis.

- (ii) **Electrodeposición *in-situ***: los iones Bi^{3+} o Sb^{3+} se añaden directamente a la disolución de análisis y se depositan electroquímicamente en la superficie del electrodo durante el análisis.
- (iii) **Modificación a partir de un precursor**: la modificación con Bi o Sb tiene lugar durante la fabricación del electrodo y se basa en la preparación de una mezcla de carbono y una determinada cantidad de precursor de Bi o Sb antes de la fabricación del electrodo; después, el precursor es electroquímicamente reducido a Bi o Sb metálico a un potencial seleccionado.
- (iv) **Sputtering o pulverización catódica**: el SPE se prepara depositando directamente el metal sobre un sustrato de silicio o de cerámica formando una fina película de Bi o Sb.

La Figura 2 compara las imágenes SEM obtenidas a 5.000 x aumentos de un electrodo comercial serigrafiado de carbono (SPCE) sin modificar con diferentes SPEs modificados con Bi o Sb.

Así pues, la combinación de la baja toxicidad del bismuto o antimonio y la tecnología de serigrafía ha hecho que los BiSPE y SbSPE hayan sido ampliamente utilizados con fines analíticos [7, 9].

3. Electrodo de trabajo modificados químicamente

Tanto los electrodos sólidos como los serigrafiados, a diferencia del HMDE, son fácilmente modificables. De acuerdo con la definición de la IUPAC, un electrodo modificado químicamente (CME) es un electrodo hecho de un material conductor o semiconductor que se recubre con una película monomolecular, multimolecular, iónica o polimérica de un modificador químico y que mediante reacciones faradaicas o diferencias de potencial interfaciales exhibe propiedades químicas, electroquímicas y / o ópticas [11]. La modificación química permite obtener electrodos más sensibles, selectivos, reproducibles y estables.

Los CMEs se han usado para la determinación de metales a nivel traza [12]. En este caso, el compuesto usado en la modificación contiene algún grupo funcional que interacciona selectivamente con determinados metales, lo que permite discriminar entre los diferentes metales en función del potencial aplicado en las medidas voltamperométricas. En este sentido, los péptidos son ligandos efectivos, y a menudo específicos, para una gran variedad de metales, ya que contienen un gran número de átomos potencialmente donadores a lo largo de su esqueleto y de las cadenas laterales de los aminoácidos. Más concretamente, los péptidos que contienen grupos tiol presentan una elevada afinidad por varios metales ($\text{Hg}^{2+} \approx \text{Ag}^+ \gg \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \approx \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$). Este hecho se puede observar también en la naturaleza, donde la complejación de los grupos tiol de la cisteína con los metales es de gran

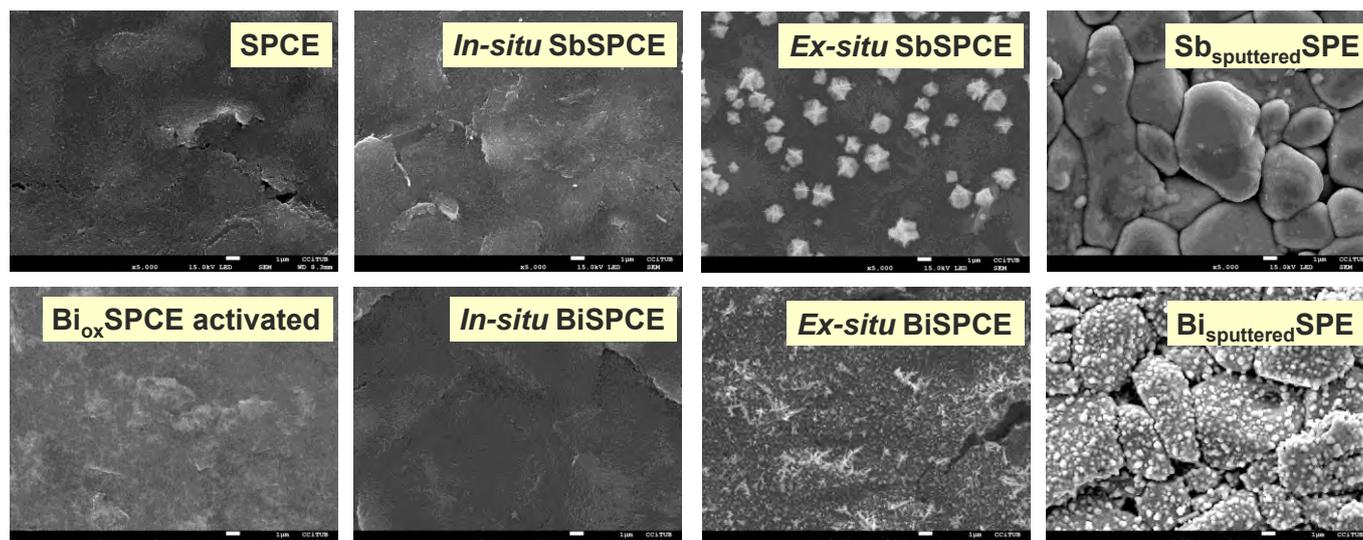


Figura 2: Micrografías electrónicas de barrido de diferentes SPEs modificados con Bi o Sb.

importancia tanto en procesos de desintoxicación como de fitorremediación [13].

Un aspecto clave en el desarrollo de los CMEs es la inmovilización de la molécula sobre la superficie del electrodo. Algunas aproximaciones descritas en la literatura se basan en el uso de nanopartículas, la formación de monocapas autoensambladas (SAM) o el uso de partículas magnéticas.

Las SAM se forman espontáneamente sobre la superficie del electrodo cuando se cumplen unas condiciones experimentales determinadas y presentan la ventaja de poderse preparar fácil y rápidamente, además de poderse utilizar en sistemas miniaturizados. No obstante, esta estrategia da lugar a electrodos que sólo son estables en un intervalo de potencial muy estrecho (típicamente desde -0,6 V a +0,6 V), lo que impide su aplicación a la determinación de algunos metales.

Una alternativa a las SAM consiste en inmovilizar la molécula sobre una superficie previamente modificada con sales de diazonio. La funcionalización de superficies de carbono con sales de aril diazonio fue descrita por primera vez por Pinson *et al.* [14]. Esta funcionalización tiene lugar mediante un proceso de *electrografting*, término empleado para describir cualquier reacción electroquímica que permite enlazar una capa orgánica a un sustrato sólido conductor. En el caso particular de las sales de diazonio, estas se reducen dando lugar a un radical fenil que se enlaza a la superficie del electrodo de carbono mediante la formación de un enlace covalente carbono-carbono.

Las sales de diazonio se pueden generar *in situ* haciendo reaccionar la amina correspondiente, el ácido aminobenzoico (ABA) en nuestro caso, con NaNO_2 en medio ácido, evitando así tener que aislar y purificar la sal de diazonio. Por otro lado, en función de la amina de partida se pueden introducir diferentes grupos funcionales y obtener electrodos con diferentes propiedades. Algunos grupos ionizables como el $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ o $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ pueden emplearse para complejar metales directamente o

para inmovilizar otras moléculas. En el caso de los grupos $-\text{COOH}$, una vez activados, se pueden inmovilizar aminoácidos o péptidos mediante un enlace peptídico. La activación de los $-\text{COOH}$ se puede llevar a cabo mediante la esterificación con hidrócloruro de N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida (EDC) y N-hidroxisulfosuccinimida (sulfo-NHS). Se trata de dos reactivos comerciales que permiten trabajar en medio acuoso y que actúan como agentes de *cross-linking*, reaccionando con los ácidos carboxílicos terminales para dar lugar a un éster intermedio poco propenso a hidrolizarse que reacciona con aminas con un rendimiento en torno al 90%.

En nuestro grupo de investigación se ha llevado a cabo el desarrollo de un electrodo de carbono modificado químicamente con D-penicilamina [15]. La D-penicilamina es un producto de degradación de la penicilina y es un buen agente complejante para metales. Este sensor se ha aplicado con éxito a la determinación simultánea de $\text{Cd}(\text{II})$ y $\text{Pb}(\text{II})$ en una muestra de agua residual (Figura 3).

4. Lenguas electrónicas voltamperométricas

Estos electrodos modificados pueden ser utilizados para la determinación de metales como un sensor de un solo electrodo, pero son pocos los sensores químicos que trabajen óptimamente y sin interferencias o efecto matriz en las condiciones necesarias para la determinación de varias especies en muestras reales.

Ha sido, precisamente, esta dificultad para obtener sensores con una selectividad y sensibilidad adecuada para cualquier análisis la que ha abierto las puertas al desarrollo de nuevas estrategias entre las que se puede destacar la combinación de diferentes sensores formando un conjunto multi-sensor o lengua electrónica (*multi-sensor array or electronic tongue*), en el cual se modifica cada electrodo del conjunto de manera diferente con el objeto de obtener una respuesta multivariante. A pesar de que las lenguas electrónicas se utilizan principalmente en el análisis de alimentos como elementos de cata, éstas también son de

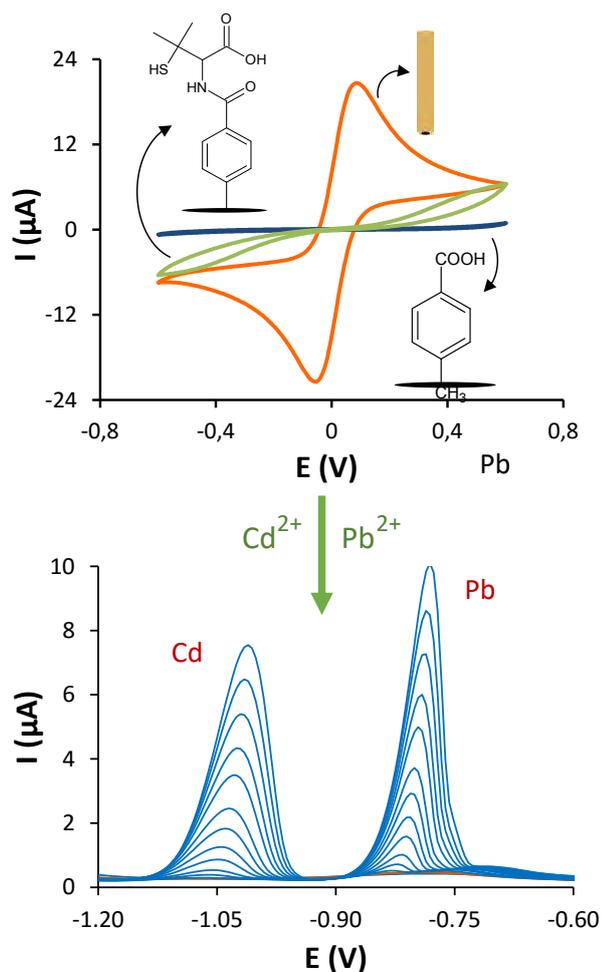


Figura 3: Determinación simultánea de Cd(II) y Pb(II) con un electrodo de carbono modificado químicamente con penicilamina mediante *electrografting*.

gran utilidad en el análisis medioambiental o en bioanálisis. Este multi-sensor presenta algunas desventajas respecto a un único sensor, como es la necesidad de utilizar un potenciostato multicanal para controlar las medidas, un tiempo de fabricación más largo del dispositivo y la necesidad de utilizar herramientas quimiométricas para tratar los complejos datos que se obtienen ya que trabajan con electrodos poco selectivos, de respuesta cruzada frente a varios analitos. Estas desventajas se compensan si la información que proporciona el conjunto de electrodos es significativamente mejor que la obtenida a partir de un único electrodo [16].

La investigación con lenguas electrónicas voltamperométricas, a pesar de su potencial, es relativamente escasa y se ha hecho en su mayoría con electrodos sólidos convencionales (no serigrafados).

Las tendencias futuras de nuestro grupo de investigación están relacionadas con la construcción de conjuntos multi-sensor voltamperométricos mediante la combinación de matrices de sensores serigrafados (previamente modificados química o electroquímicamente) con una baja selectividad y/o una respuesta cruzada (Figura 4). El objetivo es obtener un valor añadido en la generación de

la información analítica relacionada con la determinación de metales y péptidos ricos en grupos tiol en muestras de interés.

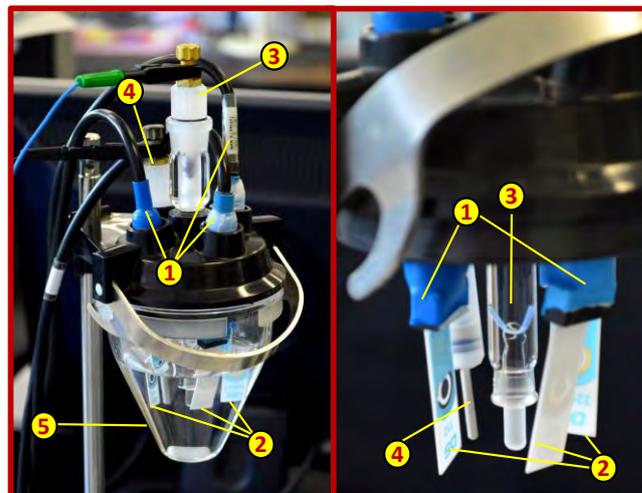


Figura 4: Integración de diferentes electrodos serigrafados para constituir una lengua electrónica voltamperométrica (1. Conector DRP-CAC, 2. SPEs, 3. Electrodo de referencia de Ag/AgCl, 4. Electrodo auxiliar de Pt, 5. Celda voltamperométrica).

Referencias

- [1] E. Lawrence, A.R.W. Jackson, J.M. Jackson, Longman Dictionary of Environmental Science, Addison Wesley Longman, Harlow, UK, 1998.
- [2] J. Wang, Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Applications, VCH, Deerfield Beach, FL 1985.
- [3] J. Barek, A. G. Fogg, A. Muck, J. Zima, Crit. Rev. Anal. Chem. 31 (2001) 291.
- [4] J. Wang, J. Lu, S.B. Hocevar, P.A.M. Farias, B. Ogorevc, Anal. Chem. 72 (2000) 3218.
- [5] J. Wang, Electroanalysis 17 (2005) 1341.
- [6] A. Economou, Trends Anal. Chem. 24 (2005) 334.
- [7] N. Serrano, A. Alberich, J. M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban, Trends Anal. Chem. 46 (2013) 15.
- [8] S.B. Hocevar, I. Svancara, B. Ogorevc, K. Vytras, Anal. Chem. 79 (2007) 8639.
- [9] N. Serrano, J. M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban, Trends Anal. Chem. 77 (2016) 203.
- [10] J. P. Hart, S. A. Wring, Trends Anal. Chem. 16 (1997) 89.
- [11] R.A. Durst, A. J. Baumer, R. W. Murray, Int. Union Pure Appl. Chem. 69 (1997) 1317.
- [12] D. Martín-Yerga, M.B. González-García, A. Costa-García, Talanta 116 (2013) 1091.
- [13] N. Serrano, J.M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban, Trends Anal. Chem. 73 (2015) 129.
- [14] M. Deiamar, R. Hitmi, J. Pinson, J.M. Savbnt, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 5883.
- [15] C. Pérez-Ràfols, N. Serrano, J.M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban, Talanta 144 (2015) 569.
- [16] M. del Valle, Int. J. Electrochem. 2012, Volumen 2012, Article ID 986025, 11 páginas.