



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Aplicació de tècniques voltamperomètriques i cronopotenciomètriques de redissolució a l'especiació d'ions metàl·lics

Núria Serrano i Plana



Departament de Química Analítica
Barcelona, 2007

I. INTRODUCCIÓ

CAPÍTOL 1

Els metalls pesants en el medi ambient

CAPÍTOL 1. Els metalls pesants en el medi ambient

1.1 INTRODUCCIÓ

El terme “metall pesant” s'utilitza sovint per denominar a un grup de metalls i semimetalls (metal·loides) associats a determinats efectes de contaminació ambiental, toxicitat i ecotoxicitat. Tanmateix, el terme “metall pesant” és molt imprecís [1], ja que fins al moment no es disposa d'una definició totalment acceptada, ni d'un llistat d'aquests elements, ni d'una referència clara i exacta de les propietats o característiques dels metalls pesants que provingui d'una societat científica o organisme referent d'alt nivell, com podria ser la Unió Internacional de Química Pura i Aplicada (IUPAC) o l'Agència de Protecció Ambiental dels Estats Units (US EPA).

Malgrat les discrepàncies, els metalls pesants es poden definir com a un grup d'elements de massa atòmica elevada amb una densitat igual o superior a 5 g/cm³ quan es troben en forma elemental [2-5].

Aquests elements en quantitats mínimes o traça poden exercir efectes positius o negatius sobre els éssers vius. En funció d'aquests efectes es poden classificar en:

- *Oligoelements*: necessaris per als animals i plantes en petites quantitats o quantitats traça per completar el seu cicle vital. Tanmateix, petits increments o disminucions de la seva concentració poden produir efectes nocius, crònics i fins i tot letals per als éssers vius. Dins d'aquest grup trobem: Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni i Zn [6-8].
- *Metalls traça no essencials*: metalls sense funció biològica coneguda que de forma natural o principalment com a conseqüència de l'activitat humana es troben en el medi ambient de forma accessible. La seva presència en determinades quantitats provoca disfuncions en els organismes dels éssers vius. Són, principalment: Cd, Hg i Pb.

1.2 TOXICITAT DELS METALLS PESANTS

Els metalls pesants són uns dels components químics potencialment més tòxics, ja que persisteixen en el medi ambient i presenten la propietat d'acumular-se en els organismes vius [9]. Els metalls s'introdueixen en el cicle hidrològic a través de diferents vies (figura 1.1), una d'elles d'origen litogènic o geoquímic a partir dels minerals que per causa de l'erosió, de la pluja... són arrossegats a l'aigua. Tanmateix, la major aportació té un origen antropogènic, és a dir deguda a l'acció de l'home. La mineria, els processos industrials, els residus domèstics són també una font important de contaminació, que aporten metalls a l'aire, a l'aigua i al sòl.

L'estudi de la contaminació per metalls pesants en els sistemes aquàtics ha adquirit un gran interès en les darreres dècades degut a la seva alta toxicitat, persistència i ràpida acumulació en els organismes vius. Els metalls són difícils d'eliminar del medi, ja que els propis organismes els incorporen en els seus teixits i d'aquests passen als seus depredadors, on s'acabaran manifestant.

Els efectes tòxics dels metalls pesants són difícils d'avaluar a curt termini, però poden tenir una incidència molt important a mitjà o llarg termini. La seva toxicitat és proporcional a la facilitat amb què són absorbits pel éssers vius, per exemple, un metall

dissolt en forma iònica pot ser absorbit més fàcilment que si es troba en forma elemental.

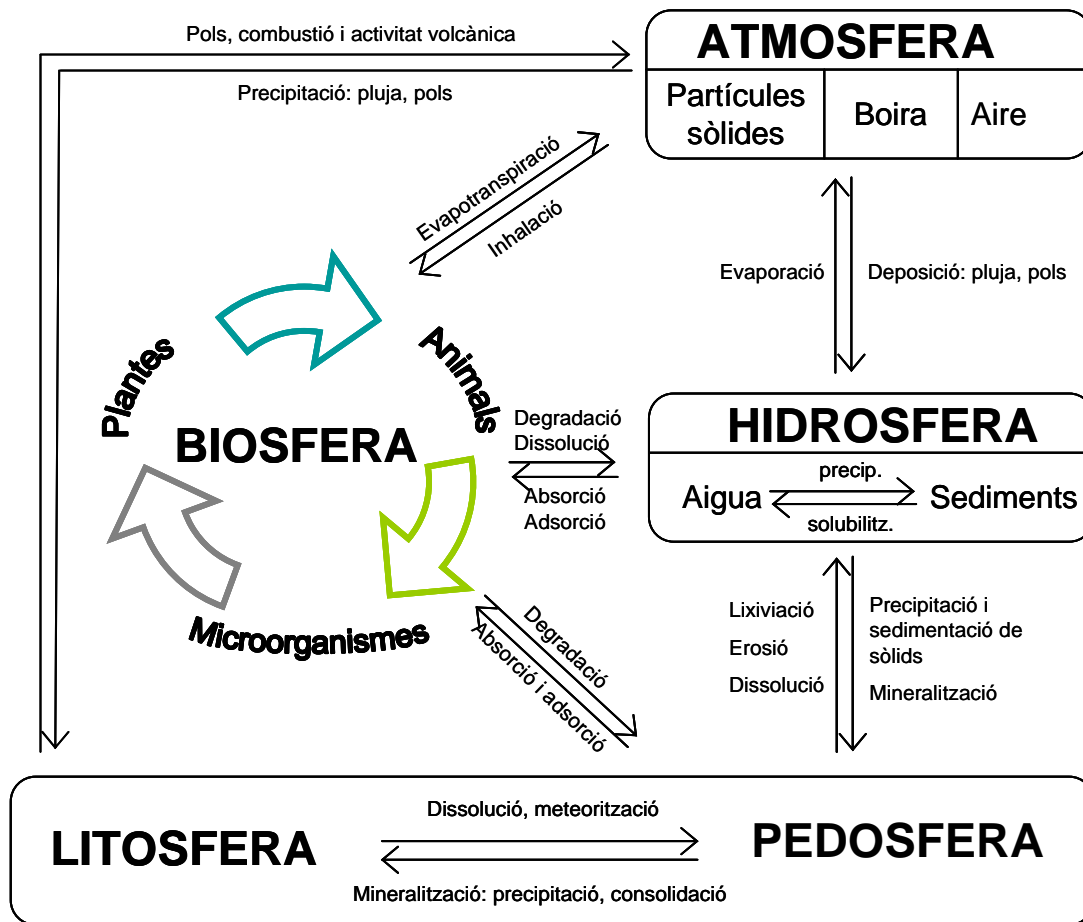


Figura 1.1. Cicle biogeoquímic dels metalls pesants.

1.3 BIODISPONIBILITAT DELS METALLS PESANTS

La biodisponibilitat d'un metall pesant és la facilitat amb què pot ser incorporat pels organismes. El grau de biodisponibilitat d'un metall pesant depèn d'una sèrie de factors que es poden classificar en dos grups: factors abiòtics i factors biòtics.

Dins dels factors abiòtics es troben:

- a) *Factors inherents al metall*, entre els que es destaca la naturalesa del metall, la seva disponibilitat, el seu estat molecular i el temps de permanència en el sistema que pot arribar a ser de molts anys si les condicions i l'estabilitat són les idònies.

- b) *Factors fisicoquímics ambientals*, com el pH, el potencial redox, la presència d'ions inorgànics (cations i/o anions), l'existència de minerals d'argila i hidròxids metàl·lics, la quantitat de matèria orgànica, la temperatura o el contingut d'oxigen. Tots els factors inherents al metall són modificats pels factors fisicoquímics ambientals [10, 11].

El comportament dels metalls es veu també afectat pels factors biòtics. Aquests factors biològics intervenen en la solubilització i insolubilització dels elements inorgànics, alteració de minerals i formació de dipòsits. La insolubilització i acumulació de metalls pesants es pot associar amb la biodegradació dels lligands orgànics que formen els complexos organometàl·lics solubles. El metall pot ser precipitat com a hidròxid i/o ser adsorbit per microorganismes que en funció de la seva mida i composició de les seves parets cel·lulars actuen com a reactius orgànics.

Aquests factors biòtics i abiòtics, poden ser manipulats per tal de millorar l'extracció dels metalls pesants. A continuació es comenten alguns aspectes de la seva influència:

- a) *Capacitat d'intercanvi de cations*: Les partícules d'argila (micel·les) estan carregades negativament i enllacen (adsorbeixen) reversiblement en la seva superfície partícules carregades positivament (cations). Els cations, com el Cd, poden ser intercanviats per H^+ en la superfície de les micel·les. Els cations adsorbits en les micel·les no estan disponibles per ser incorporats pels organismes, mentre que els cations no adsorbits poden ser incorporats [12].
- b) *pH*: Afecta dramàticament a la capacitat d'intercanvi de cations dels sòls restringint la disponibilitat dels setis a pH baixos. Els H^+ s'uneixen a les partícules sòlides més fortament que altres cations [13], així a pH baixos (<6) els H^+ estan en excés i substituiran els altres cations adsorbits, fent-los biodisponibles. A pH alts (>7), els cations són menys biodisponibles perquè competeixen menys amb els H^+ per unir-se als setis lliures. Tot i així molts cations s'uneixen a grups hidroxil lliures (-OH) formant hidroxosals insolubles, les quals no poden ser capturades pels organismes remediadors [14, 15].
- c) *Millores en el sòl*: Afegir sorra al sòl permet disminuir la capacitat global d'intercanvi de cations, ja que la sorra no s'enllaça amb els cations. Tot i així la

capacitat d'intercanvi de cations de l'argila continua sent la mateixa i per tant el guany net de metall biodisponible és petit.

- d) *Metalls competitiu*s: El Cu i el Zn s'enllacen preferiblement a les partícules de sòl, per tant continguts elevats de Cu / Zn permetran una millor extracció del Cd que estarà més biodisponible. En canvi l'addició de Ca com a fertilitzant en un sòl reduiria la biodisponibilitat del Cd, ja que el pH s'incrementaria i hi hauria competència pels setis lliures.
- e) *Fertilitzants*: L'ús de fertilitzants modifica la biodisponibilitat dels cations dels metalls pesants. S'ha observat que el nitrogen fa augmentar la biodisponibilitat del Cd per un efecte de disminució del pH [16].
- f) *Formació de quelats*: Els cations dels metalls pesants, fins i tot quan el sòl es troba en condicions òptimes (pH baix, poca matèria orgànica), s'uneixen fàcilment i amb quantitats significants a les partícules de sòl degut a la capacitat d'intercanvi de cations d'aquest. La formació de quelats, és a dir la unió d'un catió a un compost (quelant) dóna un complex amb una llibertat de moviment en aigua, aire o sòl superior. La taula 1.1 mostra els quelants, naturals i sintètics, més usuals.

Taula 1.1. *Quelants naturals i sintètics*

QUELANTS NATURALS	Fitoquelatines (PC)
	Metal·lotioneïnes (MT)
	Àcids orgànics com l'àcid cítric i l'àcid màlic
QUELANTS SINTÈTICS	Àcid etilendiaminatetraacètic (EDTA)
	Àcid etilenglicol-bis-(2-aminoetilèter)-N,N,N',N'-tetraacètic (EGTA)
	Àcid nitrilotriacètic (NTA)

1.4 MECANISMES I ESTRATÈGIES PER A LA BIOREMEDIACIÓ DE METALLS PESANTS

La toxicitat dels metalls pesants comporta un risc considerable per a la salut dels organismes vius, ja que poden ser incorporats fàcilment a la cadena alimentària humana a través de la ingesta de cultius agrícoles o d'herbívors que hagin pasturat en camps contaminats. Aquest risc ha portat al desenvolupament de mecanismes i estratègies de captura de metalls pesants per eliminar o reduir la seva presència en sòls i minimitzar el risc de ser incorporats en la cadena alimentària.

Els mètodes tradicionals de rehabilitació d'àrees contaminades amb metalls pesants inclouen sovint algun tipus d'excavació i trasllat del sòl contaminat a un abocador de residus perillosos. Un altre mètode tradicional és cobrir l'àrea contaminada amb un sòl impermeable i/o capa de ciment per prevenir la filtració de contaminants en les aigües subterrànies a través de la migració de l'aigua de pluja en el sòl i prevenir que els éssers vius entrin en contacte amb el contaminant.

Un mètode més recent de rehabilitació de zones contaminades és la bioremediació, un terme que descriu el procés mitjançant el qual poden acumular-se i concentrar-se una sèrie de contaminants gràcies a l'acció de microorganismes (taula 1.2) que són capaços de capturar els ions metàl·lics, mitjançant adsorció, formació de metal·lotioneïnes, fitoquelatines i alguns altres compostos.

Un altre mecanisme és la biosorció que és un procés basat en la capacitat de la paret cel·lular dels bacteris i d'altres organismes per unir selectivament ions. Aquest procés es caracteritza per la unió ràpida i reversible de certs ions a la superfície dels bacteris. En funció del bacteri que s'utilitzi es poden captar diferents metalls.

Taula 1.2. Alguns organismes utilitzats per a la captura de metalls pesants.

METALL	ESPÈCIE DE FONG O LLEVAT	ESPÈCIE DE BACTERI	ESPÈCIE D'ALGA
Cadmi	<i>Rhizopus orrhizus</i>	<i>Citrobacter spp</i>	<i>Chroococcus poris</i>
Coure	<i>Mucor rouxii</i> , <i>Rhizopus orrhizus</i>	<i>Zooglea ramigera</i>	---
Plom	---	<i>Streptomyces longwoodensis</i>	<i>Chlorella</i>
Estronci	---	<i>Micrococcus luteus</i>	<i>Euglena</i>
Cesi	---	<i>Rhodococcus erythroplis</i>	---
Mercuri	<i>Rhizopus orrhizus</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Varies espècies</i>
Cobalt	---	---	<i>Scenedesmus</i>
Crom	---	---	<i>Scenedesmus</i>
Níquel	---	---	<i>Euglena</i>
Zinc	<i>Claviceps paspali</i> , <i>Penicillium spp</i>	---	<i>Diatomeas</i>
Urani	<i>Aspergillus níger</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	---	<i>Chlorella</i>
Plata	<i>Penicillium spp</i>	---	---
Ferro	<i>Rhizopus orrhizus</i>	---	---
Tori	<i>Aspergillus niger</i>	---	---

1.4.1 Avantatges de la bioremediació

L'aplicació dels mètodes de bioremediació proporciona:

- Una opció econòmica, fàcil i mediambientalment sana per a la rehabilitació de zones contaminades.
- La possibilitat de tractar volums molt grans d'aigua o de sòl sense necessitat d'emprar maquinària pesada i d'actuar en condicions molt diverses tant de temperatura com de pH i en presència d'altres ions.

- Una transformació dels polímers presents en el sòl mitjançant acció microbiana que pot originar àcids simples, aminoàcids, àcids grassos i àcids fenòlics o nous polímers com l'àcid húmic i el fúlvic.
- Un mètode de rehabilitació de zones contaminades definitiu, ja que les excavacions i el trasllat del sòl contaminat a un abocador de residus perillosos només serveixen per canviar el problema de lloc però no es soluciona definitivament.

1.4.2 Desavantatges de la bioremediació

La bioremediació té les seves limitacions:

- Es tracta d'un procés més lent que els mètodes tradicionals, ja que el temps necessari per a la seva actuació és llarg.
- La seva implementació és específica per a cada lloc contaminat.
- La seva optimització requereix informació substancial de l'àrea contaminada i de les característiques del contaminant.
- Falta determinar la seva efectivitat en molts tipus d'abocaments.

1.4.3 Fitoremediació

Concretament, l'ús de plantes per a la captura de metalls pesants ja sigui en sòl o en aigua, rep el nom de fitoremediació. Les plantes poden extreure els metalls pesants del sòl (fitoextracció) i transportar-los a través del xilema als brots i a les fulles on es poden acumular [17]. Algunes vegades les plantes simplement estabilitzaran el contaminant en el sòl a través de diferents mecanismes (fitoestabilització) [18]. Tanmateix, la fitoextracció o el que és el mateix, l'absorció directa dels contaminants i la seva acumulació en el teixit de la planta és la millor estratègia de fitoremediació.

La quantitat de metall que podran extreure les plantes dependrà de la combinació de dos factors: per una banda de la concentració de contaminant en el teixit i per l'altra de la biomassa total de la planta. Tot i així, com major sigui la concentració de metall pesant en l'àrea contaminada, major serà la quantitat extreta per les plantes.

Algunes plantes són hiperacumuladores de metalls pesants, és a dir, són capaces d'absorbir nivells molt alts de metalls pesants i concentrar-los molt més que la resta de les plantes. Lamentablement, les plantes hiperacumuladores tenen un creixement lent, i per tant, una acumulació lenta dels metalls pesants.

CAPÍTOL 2

Mètodes electroanalítics

CAPÍTOL 2. Mètodes electroanalítics

2.1 INTRODUCCIÓ

Els mètodes electroanalítics, en especial la potenciometria i la voltamperometria, són particularment adequats per a l'estudi de l'especiació d'ions metàl·lics [19] ja que, a diferència d'altres tècniques amb límits de detecció molt baixos com ICP-MS i GFAAS, són sensibles a la presència de diferents espècies metàl·liques. En la figura 2.1 es comparen els límits de detecció dels mètodes electroanalítics amb els d'altres tècniques analítiques.

Els mètodes potenciomètrics i voltamperomètrics mesuren propietats de la interfase elèctrode/solució i es diferencien principalment per la intensitat de corrent que circula a través d'aquesta interfase. En les voltamperometries circula una intensitat apreciable, mentre que en les potenciometries la intensitat és tan petita que, a efectes pràctics, es pot considerar negligible.

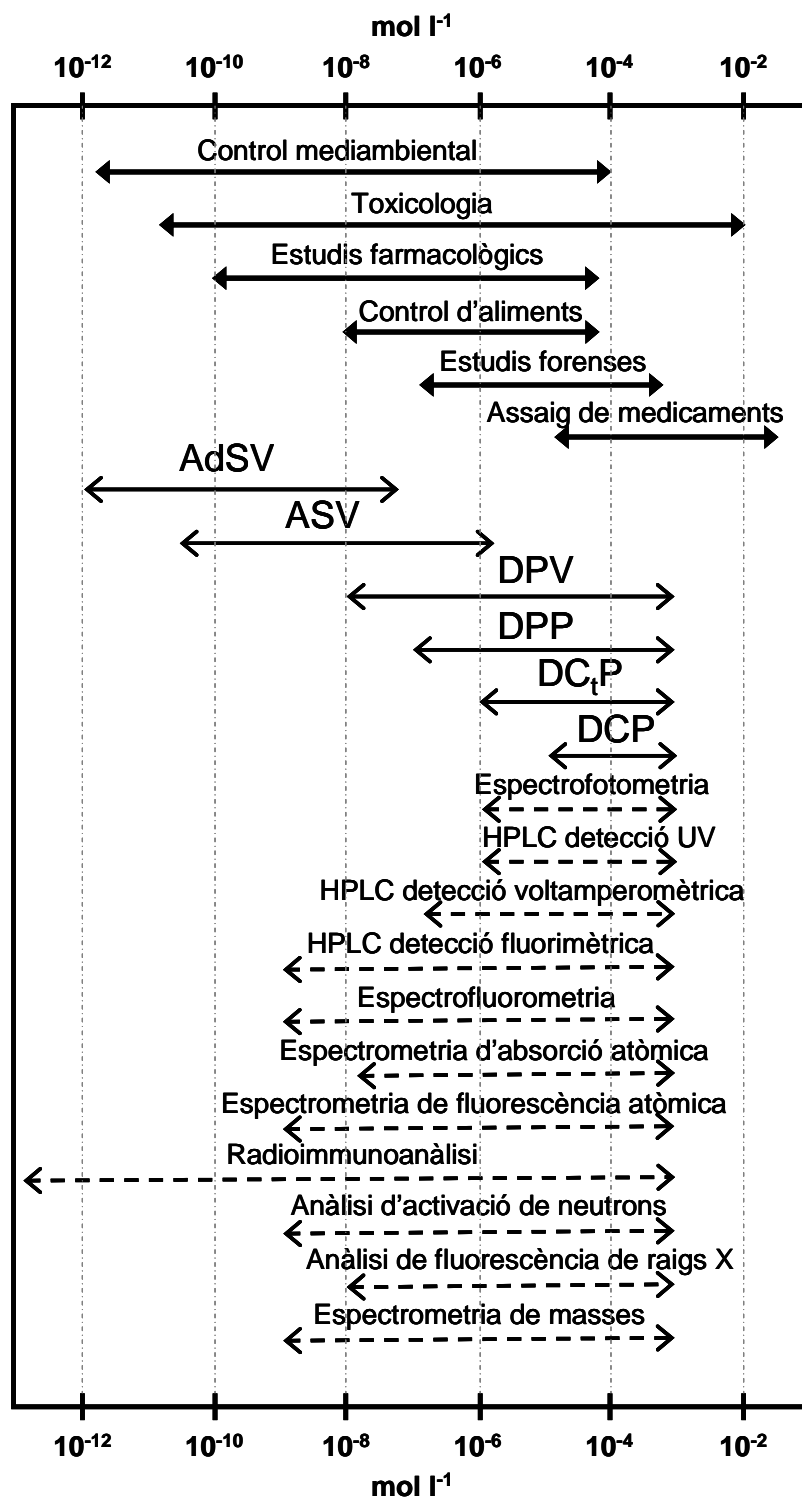


Figura 2.1. Límits de detecció de les diferents tècniques analítiques[29].

La potenciometria hauria de ser en principi el mètode electroanalític més potent en estudis d'especiació perquè proporciona informació directa sobre l'activitat de l'ió lliure a partir de la lectura del potencial mitjançant un calibratge previ.

Els elèctrodes d'ió selectiu (ISE) són importants en els estudis potenciomètrics d'especiació [20] i tenen uns avantatges indiscutibles: no interfereixen en la solució estudiada, són portables, són adequats per a determinacions directes o com a sensors en les valoracions i no són massa cars. En funció del tipus de membrana, es poden classificar en elèctrodes de membrana sòlida (cristal·lina o no cristal·lina) o de membrana líquida. Tots ells responen a canvis en l'activitat de l'ió lliure, independentment de la concentració total, fet que és importantíssim en els estudis de complexació. L'ús directe dels mètodes potenciomètrics està restringit generalment a una concentració d'ió lliure superior a 10^{-6} mol l⁻¹, tot i que la resposta d'un ISE és pot estendre a valors menors de concentració d'ió lliure, a condició que la concentració total d'ió (lliure + complexat) estigui per sobre de 10^{-6} mol l⁻¹ i s'utilitzin dissolucions reguladores d'ions metàl·lics (medis complexants) en el procés de calibratge [21]. Les aplicacions i els desenvolupaments dels ISE han estat descrites per Koryta en una sèrie d'articles de recopilació [22]. Tanmateix, el seu ús ha quedat molt limitat per la falta de sensibilitat si es compara amb les baixes concentracions dels metalls en les mostres ambientals.

Els mètodes voltamperomètrics tot i que a priori presenten l'inconvenient d'una relació més complexa entre senyal i concentració que en el cas dels ISE, són més extensament aplicats que aquells per a l'estudi de l'especiació d'ions metàl·lics pesants en mostres biològiques i mediambientals [23-25], ja que en especial les tècniques de redissolució presenten uns excel·lents límits de detecció que permeten detectar les baixes concentracions de metalls que freqüentment contenen aquestes mostres.

2.2 MÈTODES VOLTAMPEROMÈTRICS

Jaroslav Heyrovský va inventar en 1920 la polarografia clàssica utilitzant un elèctrode de gotes de mercuri com a elèctrode de treball, tot i que no la va donar a conèixer al món científic fins al 1922 a través d'un article publicat en el *Chemické Listy* [26]. Aquest peculiar elèctrode, descobert per Lippmann en el segle anterior i desenvolupat per Kucera a principis del segle XX, consisteix en un tub capil·lar de vidre físicament unit, mitjançant un tub flexible de plàstic, a un dipòsit de Hg fixat a una certa alçada sobre un suport especial. Pel tub capil·lar flueix el metall líquid amb una determinada velocitat, produint en l'extrem del capil·lar minúscules gotes esfèriques de Hg que

constitueixen el verdader elèctrode i que es formen amb una determinada freqüència, en funció de l'alçada del dipòsit i les característiques del capil·lar. Aquest peculiar elèctrode està elèctricament unit, mitjançant un cable conductor, al pol negatiu d'una bateria, constituint el càtode del muntatge elèctric corresponent i sent per tant l'elèctrode on es produeixen les reduccions electroquímiques dels ions metàl·lics apropiats o de les molècules orgàniques reduïbles, donant lloc als denominats "polarogrames".

La polarografia de corrent continu fou la primera tècnica no destructiva d'anàlisi de traces, encara que el seu límit de detecció no era gaire favorable (10^{-5} M), per la qual cosa no va ser de gran utilitat en estudis d'especiació directes sobre mostres biològiques i mediambientals. A partir d'aquesta s'han desenvolupat variants que tenen límits de detecció inferiors degut a la millora de la relació corrent faradaic/corrent de càrrega [27]. Aquestes noves tècniques són la polarografia d'impulsos normal (NPP), la polarografia d'impulsos inversa (RPP) i la polarografia diferencial d'impulsos (DPP). En totes aquestes tècniques, anàlogament a la polarografia de corrent continu, cada gota proporciona una interfase renovada de contacte entre l'elèctrode i la solució. En la figura 2.2 es mostra el senyal d'excitació i el polarograma resultant per a les tècniques polarogràfiques DPP, NPP i RPP. La tècnica DPP és la més utilitzada de les tres amb finalitat analítica perquè és la que proporciona un límit de detecció més baix, degut a que la seva relació senyal:soroll és molt més favorable. Tanmateix, la sensibilitat necessària per a l'anàlisi de traces en mostres ambientals la proporcionen les tècniques de redissolució (taula 2.1).

El comportament de les tècniques voltamperomètriques depèn en gran mesura del tipus d'elèctrode de treball utilitzat. Idealment aquest elèctrode hauria de proporcionar una relació senyal-soroll elevada a més d'una resposta reproduïble. La majoria de mètodes electroquímics de redissolució utilitzen l'elèctrode de gota penjant de mercuri (HMDE) o l'elèctrode de pel·lícula de mercuri (MFE) en la zona de potencials catòdics, mentre que els elèctrodes sòlids (Au, Pt, carboni vitrificat, pasta de carboni) són indicats per a l'estudi de processos anòdics [29].

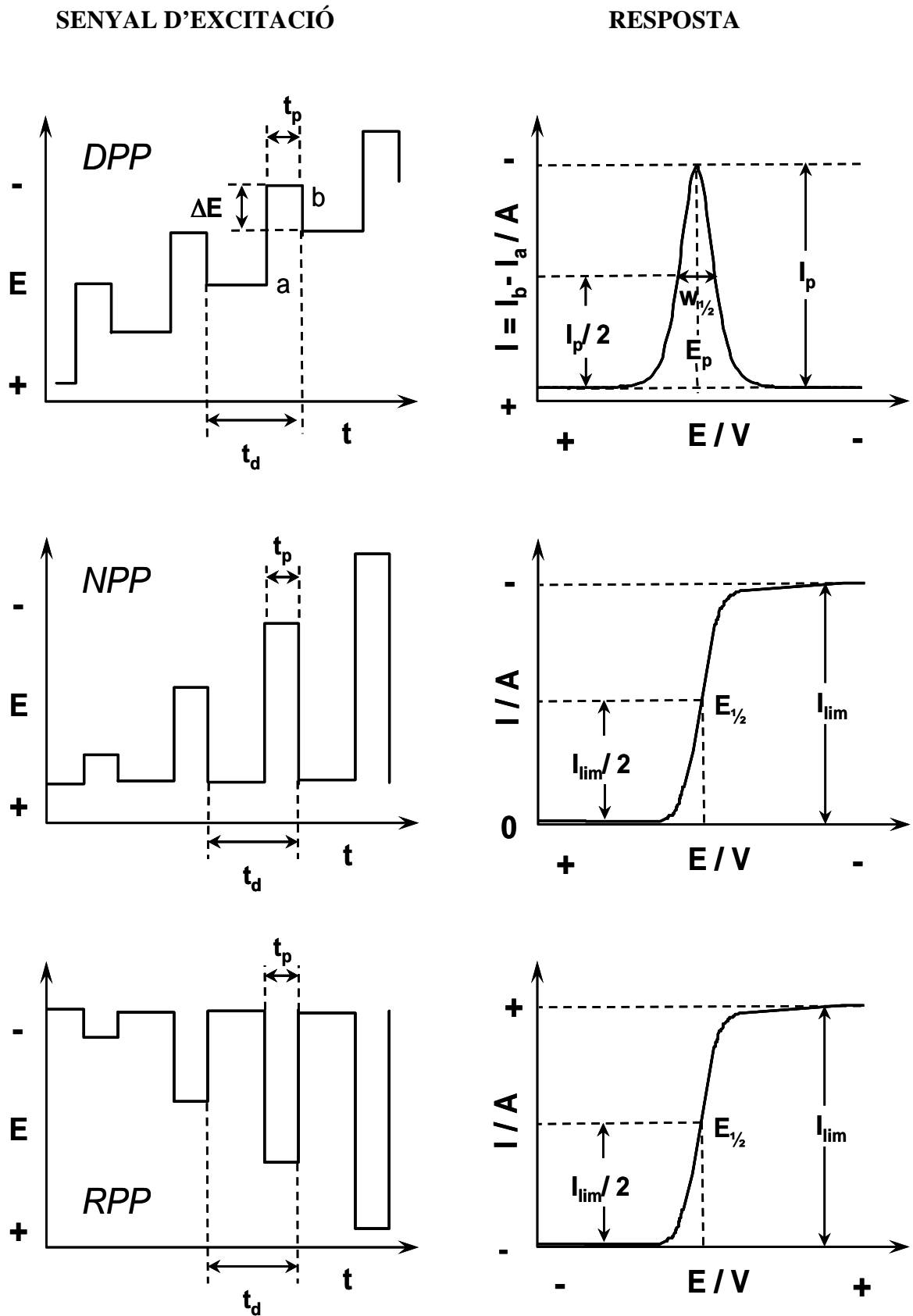


Figura 2.2. Esquema dels senyals d'excitació que s'apliquen en les principals tècniques polarogràfiques i els seus polarogrames corresponents.

Taula 2.1. Comparació entre els mètodes voltamperomètrics per a l'especiació d'ions metàl·lics. E_p : potencial de pic, I_p : intensitat de pic, $E_{1/2}$: potencial de semi-ona, I_{lim} : intensitat límit i τ : temps de transició. (*) mínima, (**) moderada i (***) gran.

	MÈTODES VOLTAMPEROMÈTRICS					
	Polarografia de corrent continu	Polarografia d'impulsos			Tècniques de redissolució	
		NPP	RPP	DPP	ASV	SCP
Elèctrode de treball	DME SMDE	SMDE	SMDE	SMDE	HMDE MFE	HMDE MFE
LOD / mol l ⁻¹ [28]	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻¹⁰ -10 ⁻¹¹	10 ⁻¹⁰ -10 ⁻¹²
Paràmetres analítics	E_p - I_p	$E_{1/2}$ - I_{lim}	$E_{1/2}$ - I_{lim}	E_p - I_p	E_p - I_p	E_p - τ
Influència de l'adsorció	***	***	*	***	**	*

El principal avantatge dels elèctrodes de mercuri és el fet que noves gotes o una nova pel·lícula de mercuri es poden formar fàcilment evitant problemes de contaminació que podrien venir derivats de mesures prèvies. Altrament l'ampli interval de potencials negatius dels elèctrodes de mercuri (des de +0.4 fins a -2.5 V en funció de l'electròlit suport) és també molt significatiu.

A la taula 2.2 es resumeixen les principals característiques dels diferents tipus d'elèctrodes de mercuri.

Taula 2.2. Resum de les principals característiques dels elèctrodes de treball de mercuri.

ELÈCTRODE DE TREBALL	CARACTERÍSTIQUES	AVANTATGES	DESAVANTATGES
DME	<ul style="list-style-type: none"> • Degoteig lliure de mercuri des d'un capil·lar 	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicitat • Fiabilitat • Superfície renovable 	<ul style="list-style-type: none"> • LOD~10^{-5} M • Alt consum de mercuri • Intensitat de càrrega elevada
SMDE	<ul style="list-style-type: none"> • Mecanisme de vàlvula i martell • Creixement interromput de la superfície de la gota per a cada nova gota a un temps donat • Caiguda periòdica de la gota per martelleig 	<ul style="list-style-type: none"> • LOD~10^{-7} M • Menor intensitat de càrrega • Menor consum de mercuri 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta exigència en el mecanisme de vàlvula
HMDE	<ul style="list-style-type: none"> • Mecanisme de vàlvula i martell • Superfície electròdica no renovable al llarg d'una mesura • Tota la mesura en una única gota 	<ul style="list-style-type: none"> • LOD~10^{-7}-10^{-10}M • Alta reproductibilitat • Menor consum de mercuri • Acumulació per adsorció o electrolítica • Possibilitat de modificacions químiques 	<ul style="list-style-type: none"> • Complexitat mecànica i electrònica • Perill d'increment de la passivació
MFE	<ul style="list-style-type: none"> • Fina pel·lícula de mercuri dipositada electrolíticament sobre la superfície d'un elèctrode sòlid 	<ul style="list-style-type: none"> • LOD~10^{-11}M • Possibilitat de modificacions químiques • Estable en aplicacions de flux • No hi ha dipòsit de mercuri • Menor complexitat mecànica i elèctrica 	<ul style="list-style-type: none"> • Passivació • Dificultat en la preparació de pel·lícules amb suficient reproductibilitat i durabilitat • Temps emprat per a la seva preparació

2.3 TÈCNiques DE REDISSOLUCIÓ

Les tècniques de redissolució tenen una primera etapa de pre-concentració, on el metall s'acumula en l'elèctrode (mitjançant l'aplicació d'un potencial constant i l'agitació de la solució), i una altra etapa de redissolució on el metall acumulat és total o parcialment dissolt des de l'elèctrode envers la solució o, en la modalitat de preconcentració per adsorció, és oxidat o reduït des de la fase adsorbida.

Existeixen diverses modalitats de tècniques de redissolució. Al llarg d'aquesta Tesi Doctoral, les tècniques de redissolució que s'han utilitzat per a l'estudi de la complexació de metalls pesants amb diferents lligands, són les següents: voltamperometria de redissolució anòdica (ASV), cronopotenciometria de redissolució (SCP), cronopotenciometria de redissolució amb acumulació per adsorció (AdSCP) i cronopotenciometria de redissolució per escombratge (SSCP).

2.3.1 Voltamperometria de redissolució anòdica (ASV) i Cronopotenciometria de redissolució (SCP)

Per als ions metàl·lics pesants la voltamperometria de redissolució anòdica (ASV) és la tècnica de redissolució més emprada, en la qual l'acumulació es produeix mitjançant la reducció de l'ió metàl·lic en un elèctrode de mercuri i la redissolució té lloc mitjançant l'aplicació d'un escombratge de potencials oxidants (normalment en el mode d'impulsos diferencial). Quan l'escombratge de potencials s'apropa a un valor suficientment poc negatiu, es produeix l'oxidació del metall amalgamat, la qual cosa origina un augment de la intensitat cap a valors positius. A valors menys negatius, però, es comença a esgotar el metall a la part més externa de l'elèctrode de mercuri i la intensitat baixa. Durant la redissolució, es mesura l'evolució de la intensitat en funció del potencial, produint un senyal en forma de pic, com es mostra en la figura 2.3. En el cas dels elèctrodes de gotes de mercuri, es necessita un període de repòs entre l'etapa de preconcentració i la de redissolució, amb la finalitat d'assegurar una distribució homogènia del metall dins de la gota. Quan s'utilitza un elèctrode de pel·lícula de mercuri, aquest període no és tan necessari [27].

La cronopotenciometria de redissolució (SCP), també anomenada anàlisi potenciomètrica per redissolució (PSA), va ser introduïda per Jagner i Graneli en 1976 [30]. Inclou una etapa de preconcentració idèntica a la de ASV i una etapa de redissolució on el metall acumulat en l'elèctrode de gota penjant de mercuri o en l'elèctrode de fina pel·lícula de mercuri és reoxidat aplicant una intensitat constant d'oxidació (I_{ox}) o mitjançant l'acció d'un oxidant químic. Les dues modalitats de SCP mesuren l'evolució del potencial en funció del temps i utilitzen el temps de transició (τ), obtingut entre dos salts de potencial consecutius, com a principal paràmetre analític.

Quan entra en acció l'oxidant químic o s'aplica una intensitat d'oxidació constant, el potencial canvia ràpidament des de E_p fins a un valor determinat per l'equilibri redox entre la forma reduïda del metall (al mercuri) i la forma oxidada (a la solució). Aquest potencial canvia gradualment segons es va oxidant el metall i finalment experimenta un canvi molt brusc quan s'esgota el metall reduït a la superfície de l'elèctrode. El temps que passa fins aquest salt de potencial és el temps de transició (τ). Normalment, es treballa amb el cronopotenciograma en forma de derivada (dt/dE vs. E), que dóna lloc a un pic, l'àrea del qual és el temps de transició (τ) (figura 2.3).

Per al cas d'un elèctrode de disc rotatori sobre el qual s'ha dipositat una pel·lícula de mercuri MFE-RDE en l'etapa de preconcentració (igual per ASV que per SCP), la concentració de M reduït en l'amalgama al final d'aquest període és la mateixa en ambdues tècniques i ve donada per:

$$C_{M(Hg)} = \frac{I_d t_d}{nFAI} \quad (2.1)$$

on A és l'àrea de l'elèctrode, l el gruix de la pel·lícula de mercuri, t_d és el temps de deposició i I_d és la intensitat mitja registrada durant aquest temps. S'ha comprovat que les condicions hidrodinàmiques de l'elèctrode rotatori asseguren el compliment de l'equació de Levich [27] durant la preconcentració (figura 5.3), per tant I_d pot expressar-se segons:

$$I_d = 0.620 n F A \bar{D}^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} c_{TM}^* \quad (2.2)$$

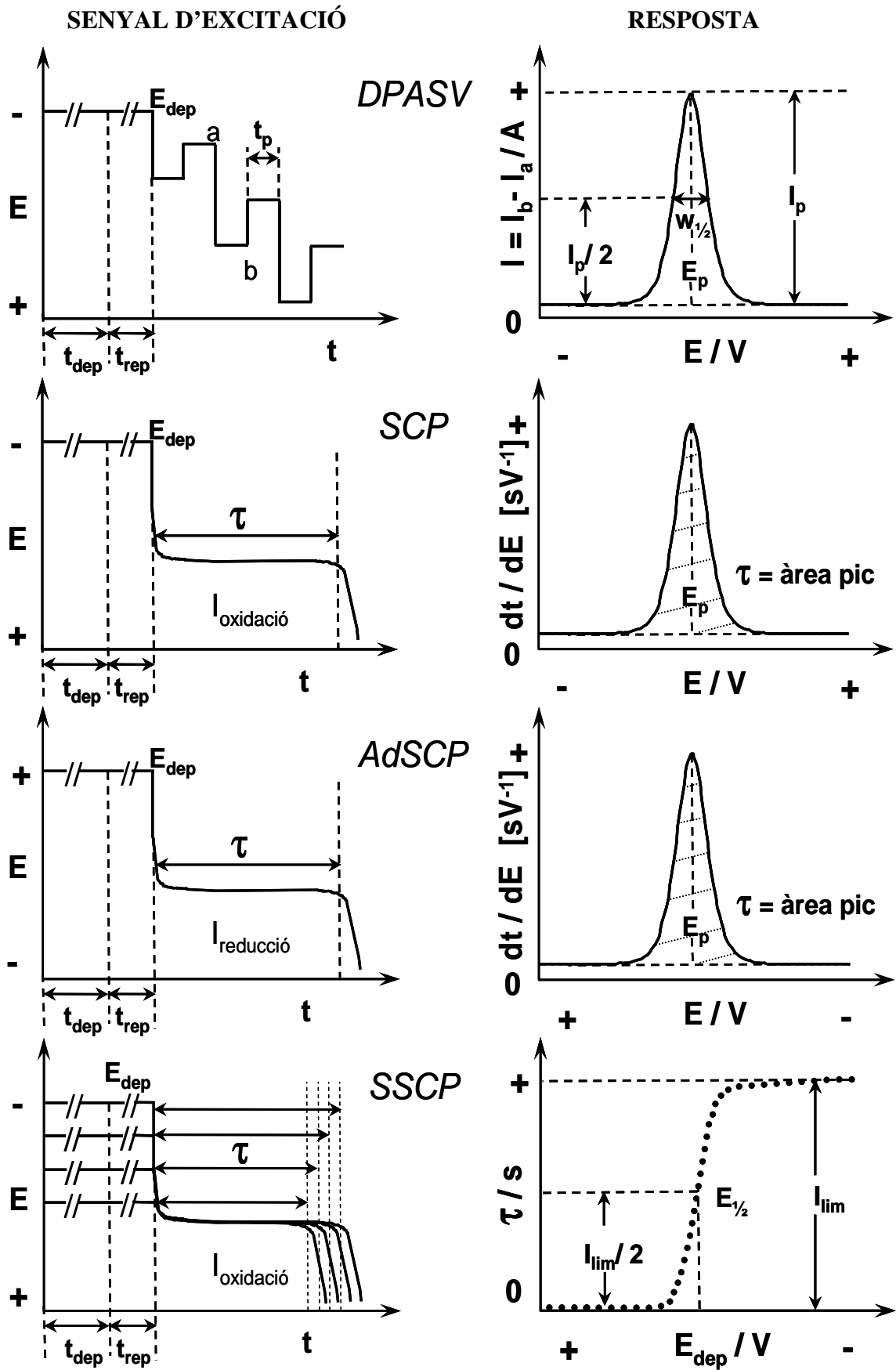


Figura 2.3. Esquema dels senyals d'excitació que s'apliquen en les principals tècniques de redissolució i els senyals característics obtinguts.

sent ω la velocitat angular de rotació (s^{-1}), ν la viscositat cinemàtica ($cm^2 s^{-1}$), c_{TM}^* la concentració total de metall en el si de la solució ($mol cm^{-3}$) i \bar{D} el coeficient de difusió mitjà de l'ió metàl·lic en la solució ($cm^2 s^{-1}$).

Mentre que per un HMDE, la concentració a l'amalgama ve donada per:

$$c_{M(Hg)} = \frac{I_d t_d}{nF \left(\frac{4}{3} \pi r_o^3 \right)} \quad (2.3)$$

on r_o és el radi de la gota i per a I_d s'accepta una equació del tipus:

$$I_d \propto \bar{D}^p c_M^* \quad (2.4)$$

On p és un paràmetre semiempíric entre 1/2 i 2/3 i que depèn de les condicions hidrodinàmiques durant l'agitació.

Respecte a l'etapa de reoxidació, hi ha una gran diferència entre ASV i SCP. En el cas de ASV, com ja s'ha dit, s'aplica un escombratge cap a potencials positius amb la finalitat de reoxidar el metall i l'àrea (o l'alçada) del pic de reoxidació és el que es pren com a senyal analític. Per a les mesures de ASV en RDE ha estat trobada una solució numèrica la qual, per un interval normal de condicions experimentals s'aproxima a la següent expressió per a la intensitat de pic I_{ASV} [27]:

$$I_{ASV} = \frac{n^2 F^2 \nu l A c_{M(Hg)}}{2.7 R T} \quad (2.5)$$

sent ν la velocitat de l'escombratge. En el cas de HMDE, les condicions hidrodinàmiques no estan ben definides i no és possible obtenir una solució acurada per a la intensitat ASV.

En contrast amb ASV, l'etapa de reoxidació de SCP té lloc mitjançant un oxidant químic en solució o mitjançant l'aplicació d'una intensitat anòdica constant. En qualsevol cas es mesura el temps de transició (τ) com a paràmetre analític.

Usualment s'empra Hg(II) com agent oxidant, però aquest interfereix en l'especiació (pot formar complexos amb diversos lligands), raó per la qual s'han buscat candidats

alternatiu que intervinguin el mínim en el sistema estudiat. Quan s'utilitza aquesta modalitat, τ és directament proporcional a la concentració de l'ió metàl·lic (c_M), però inversament proporcional a la concentració d'oxidant (c_{ox}) [31], segons l'equació:

$$\tau = k \frac{c_M}{c_{ox}} t_d \quad (2.6)$$

on t_d és el temps de deposició i k és una constant empírica que depèn de la geometria de l'elèctrode de mercuri, el volum de mercuri, la geometria de la cel·la, la velocitat d'agitació, els coeficients de difusió del metall en la solució i en el mercuri i el coeficient de difusió de l'oxidant.

Quan utilitzem la modalitat d'intensitat constant, dues situacions límit són possibles. Per a pel·lícules gruixudes de mercuri i intensitats d'oxidació grans, l'exhauriment del metall procedent del mercuri només afecta a la capa més externa de l'elèctrode i s'aplica el règim de difusió lineal semi-infinita. Llavors, cal recórrer a l'equació de Sand [27] per tal d'obtenir:

$$\tau^{1/2} = \frac{n F A D_{M(Hg)}^{1/2} \pi^{1/2} c_{M(Hg)}}{2 I_{ox}} \quad (2.7)$$

on $D_{M(Hg)}$ és el coeficient de difusió del metall reduït a l'interior del mercuri i I_{ox} és la intensitat d'oxidació constant. En canvi, l'ús de fines pel·lícules de mercuri i I_{ox} petites porten al règim de redissolució total, el qual implica la reoxidació de tot el metall prèviament reduït en el mercuri i presenta una millor sensibilitat i resolució, i no es veu pràcticament afectat per l'adsorció induïda del metall [32]. Llavors, les equacions per l'electròlisi total [27] s'han d'aplicar per tal d'obtenir:

$$\tau = \frac{n F A l c_{M(Hg)}}{I_{ox}} \quad (2.8)$$

La comparació entre les equacions (2.7) i (2.8) suggereix que una bona indicació del règim la dona la representació logarítmica de τ vs. I_{ox} :

$$\log \tau = a + b \log I_{ox} \quad (2.9)$$

on, un valor de -2 per al pendent b implica un règim de difusió lineal semi-infinita, mentre que un valor de -1 fa referència a un règim de redissolució total.

2.3.2 Cronopotenciometria de redissolució amb acumulació per adsorció (AdSCP)

La cronopotenciometria de redissolució amb acumulació per adsorció (AdSCP) és anàloga a la voltamperometria de redissolució amb acumulació per adsorció, on es produeix una primera etapa de preconcentració de l'anàlit en la superfície electròdica basada en la seva adsorció sobre la mateixa mitjançant l'aplicació d'un potencial constant adequat i l'agitació de la solució, i una segona etapa de redissolució on s'aplica una intensitat de corrent constant negativa per tal de reduir les espècies adsorbides en l'elèctrode durant l'etapa de deposició (figura 2.3).

Aquesta modalitat de cronopotenciometria de redissolució presenta l'avantatge que permet estudiar sistemes amb una forta adsorció i veure els senyals corresponents a processos irreversibles de reducció que no produïrien senyal d'oxidació durant una redissolució oxidativa.

Això suggereix que la AdSCP podria ser especialment útil per a l'estudi dels complexos de metalls pesants amb pèptids que continguin un nombre elevat de grups tiol (-SH), com són les metal·lotioneïnes, el glutatió o les fitoquelatines, degut a la forta adsorció de les espècies tiol i pel caràcter irreversible de la reducció dels complexos metàl·lics amb el pèptid

2.3.3 Cronopotenciometria de redissolució per escombratge (SSCP)

La cronopotenciometria de redissolució per escombratge (SSCP) ha estat introduïda recentment com una alternativa a la voltamperometria de redissolució per escombratge (SSV), coneguda també amb el nom de pseudopolarografia, que consisteix en fer mesures per voltamperometria de redissolució anòdica (ASV) a diferents potencials de deposició.

En la modalitat de cronopotenciometria per escombratge, les corbes SSCP són senyals sigmoïdals que es construeixen a partir de les mesures individuals de les àrees dels pics

de redissolució (τ) en funció d'un ampli interval de potencials de deposició (E_p) aplicats. Per a cada punt de la corba SSCP, s'aplica una etapa de deposició on el metall s'acumula en l'elèctrode, mitjançant l'aplicació del E_p escollit i d'agitació de la solució durant un temps de deposició, seguit d'un període de repòs (sense agitació), després del qual s'aplica una I_{ox} (figura 2.3). Quan el valor de la I_{ox} és suficientment petit, el metall acumulat en l'elèctrode és totalment redissolt envers la solució. La forma sigmoïdal de les corbes SSCP s'explica per la progressiva disminució de la intensitat durant l'etapa de deposició a mesura que el potencial es torna menys negatiu. Això genera una disminució en la quantitat de metall dipositada i, per tant, un menor temps de transició per a la seva redissolució (figura 2.4).

La SSCP té un límit de detecció comparable a la voltamperometria de redissolució i en termes generals no es veu afectada per l'adsorció [32].

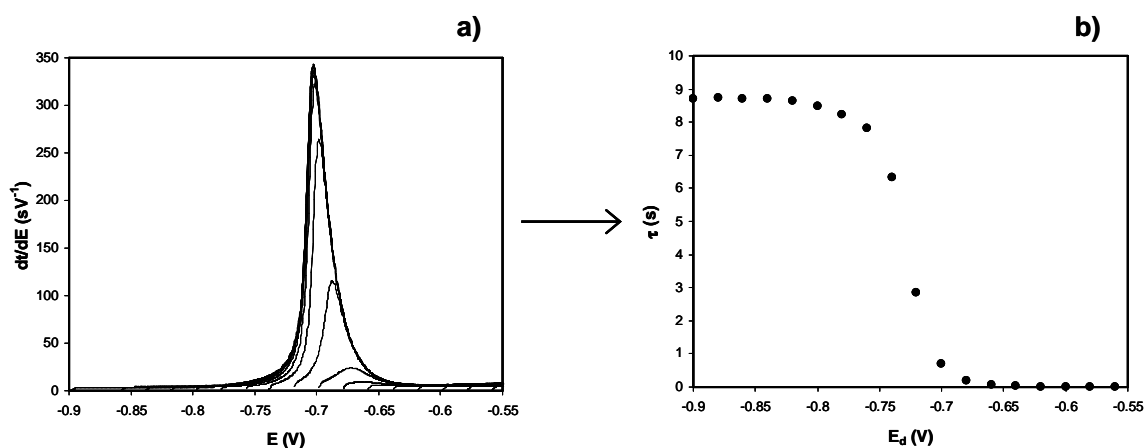


Figura 2.4. Esquema dels senyals obtinguts per cronopotenciometria de redissolució per escombratge. a) Senyals individuals dels pics de redissolució obtinguts aplicant un ampli interval de potencials de deposició b) Corba SSCP.

2.4 APLICACIÓ A L'ESTUDI DE COMPLEXOS METÀL·LICS

Les tècniques voltamperomètriques han estat àmpliament emprades en l'estudi dels complexos en solució. En els medis aquàtics naturals els metalls interaccionen amb una gran varietat de ligands. En general, es pot diferenciar entre lligands senzills (és a dir de mida relativament petita, com ara clorurs o carbonats) i macromoleculars (àcids húmics, fúlvics, proteïnes, pèptids....).

Aquests lligands poden formar dos tipus extrems de complexos, els electroquímicament inerts i els electroquímicament làbils. Des d'un punt de vista electroquímic, es defineix com a complex inert aquell que té una velocitat de dissociació molt més petita que la velocitat de mesura electroquímica. En canvi el complex làbil és aquell que té una velocitat de dissociació molt més gran que la de mesura. S'ha de dir, però que molts cops es troben sistemes amb cinètiques intermèdies que exhibeixen un comportament a mig camí entre els complexos làbils i els inerts.

En general, les modificacions que es produeixen en afegir un agent complexant a una solució de metall lliure segueixen uns models de complexació que impliquen un desplaçament del potencial de semionada ($\Delta E_{1/2}$) o de pic (ΔE_p) del senyal corresponent a la reducció de l'ió metàl·lic cap a potencials més negatius, i en alguns casos a una variació del corrent límit (I_{lim}) o de pic (I_p) en les valoracions voltamperomètriques o bé del valor del temps de transició (τ) en el cas de les cronopotenciometries.

Dels diferents models que es troben en la bibliografia per a l'estudi de sistemes complexants mitjançant tècniques voltamperomètriques i cronopotenciometries, el model de DeFord i Hume [33, 34] és el més convenient per a l'estudi de complexos senzills i làbils successius, i el de de Jong *et al.* [35-37] per a l'estudi de complexos macromoleculars làbils.

Ara bé, per al càlcul de les constants d'estabilitat dels complexos es requereix el compliment d'una sèrie d'hipòtesis que són:

1. Reacció electròdica reversible.
2. Transport de matèria controlat per difusió.
3. Formació de complexos electroquímicament làbils (constants de velocitat de les reaccions d'associació-dissociació molt grans en comparació a la velocitat de la mesura electroquímica).
4. Presència d'un excés de lligand respecte de l'ió metàl·lic.
5. Canvis en la intensitat i/o en el potencial suficientment grans i mesurables amb precisió.
6. Absència de fenòmens d'adsorció o adsorció induïda sobre l'elèctrode.

D'acord amb el model de de Jong *et al.* [35, 37], quan els equilibris d'associació-dissociació per a tots els complexos són ràpids (situació làbil) \bar{D} pot ser calculat com la mitjana dels coeficients de difusió de les diferents espècies metàl·liques, sospesada per la fracció de cada espècie.

$$\bar{D} = \frac{c_M^*}{c_{TM}^*} D_M + \sum_m \frac{c_{MLm}^*}{c_{TM}^*} D_{MLm} \quad (2.10)$$

on c_i^* , D_i denoten la concentració al si de la solució de l'espècie i i els coeficients de difusió de l'espècie i , respectivament. En el cas dels lligands de petit volum, els coeficients de difusió dels complexos ML_m poden considerar-se iguals als de l'ió metàl·lic lliure, D_M , mentre que en el cas de lligands macromoleculars es suposen iguals als del lligand lliure, D_L (molt més petit que D_M).

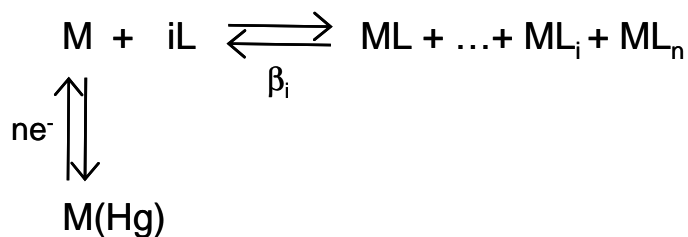
Combinant les equacions (2.1) i (2.2) per a la mateixa concentració total de metall en presència d'agents complexants i sota les mateixes condicions voltamperomètriques i hidrodinàmiques, la concentració de metall en l'amalgama es pot escriure com:

$$c_{M(Hg)} = k \bar{D}^{2/3} c_{TM}^* \quad (2.11)$$

on k és una constant.

2.4.1 Cas de la formació d'un complex làbil senzill

Considerem un ió metàl·lic pesant M , el qual pot complexar-se en solució amb un lligand L en excés i reduir-se reversiblement en un elèctrode de mercuri, segons l'esquema:



$$(2.12)$$

on s'ometen les càrregues iòniques per major simplicitat i β_i és la constant global de complexació per a l'espècie ML_i :

$$\beta_i = \frac{c_{ML_i}}{c_M (c_L)^i} \quad (2.13)$$

on $i = 1, 2, \dots, n$.

En absència de fenòmens d'adsorció la complexació, tal i com ja s'ha dit anteriorment, provoca desplaçaments del potencial de semionda o de pic del senyal de reducció respecte al senyal de l'ió metàl·lic, mentre que la intensitat (per a les valoracions voltamperomètriques) o el valor de τ (per a les valoracions cronopotenciomètriques) es manté, més o menys, constant.

L'aplicació del mètode de DeFord i Hume a mesures voltamperomètriques relaciona els paràmetres característics dels voltamperogrames amb les constants d'estabilitat a través de les funcions successives de Leden [33, 34] que es defineixen com:

$$F_0 = \exp \left\{ -\frac{nF}{RT} (\Delta E) - \ln \frac{I_{\text{complex}}}{I_{\text{metall lliure}}} \right\} = 1 + \sum_{i=1}^{i=n} \beta_i [L]^i \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (2.14)$$

$$F_1 = \frac{F_0 - 1}{[L]} = \beta_1 + \beta_2 [L] + \dots + \beta_n [L]^{n-1} \quad (2.15)$$

$$F_{n-1} = \frac{F_{n-2} - \beta_{n-2}}{[L]} = \beta_{n-1} + \beta_n [L] \quad (2.16)$$

$$F_n = \frac{F_{n-1} - \beta_{n-1}}{[L]} = \beta_n \quad (2.17)$$

on I és la intensitat límit o de pic i on ΔE és la variació del potencial de semionda o de pic degut a la complexació de l'ió metàl·lic:

$$\Delta E = E_{p,\text{complex}} - E_{p,\text{lliure}} \quad (2.18)$$

i en condicions d'excés de lligand, $[L]$ correspon a la concentració total de lligand en el medi.

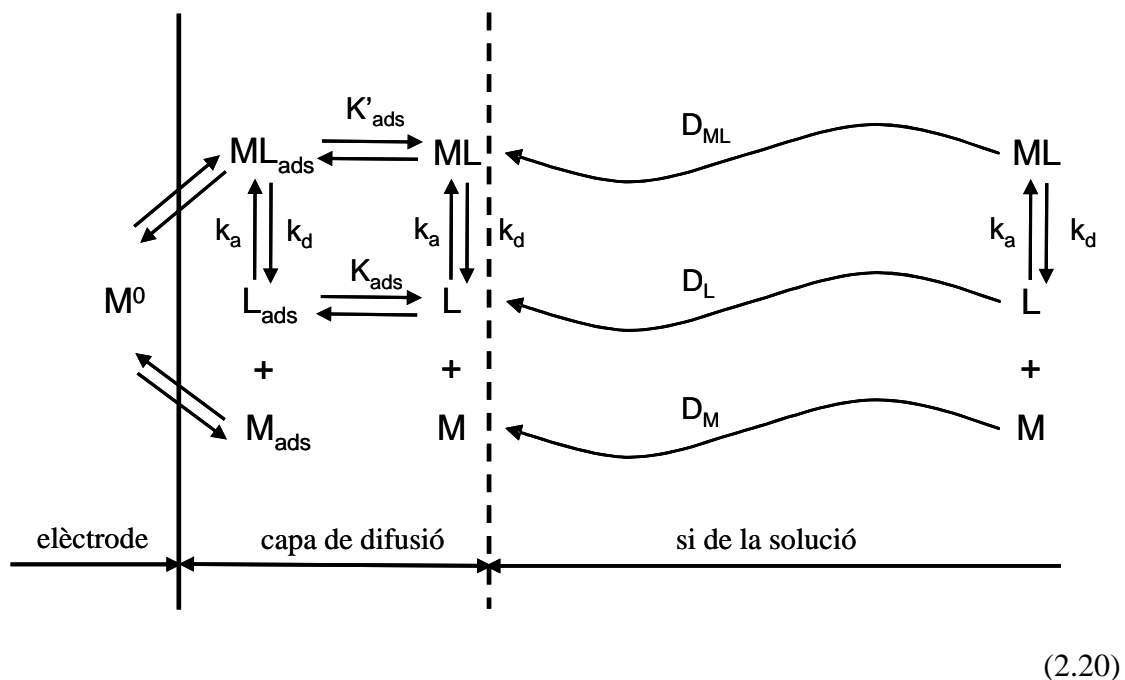
D'una manera anàloga, per SCP es podrien definir una sèrie de funcions de Leden a partir dels temps de transició τ .

$$F_0 = \exp \left\{ -\frac{nF}{RT} (\Delta E)_{SCP} - \ln \frac{\tau_{\text{complex}}}{\tau_{\text{metallliure}}} \right\} = 1 + \sum_{i=1}^{i=n} \beta_i [L]^i \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (2.19)$$

En el cas de complexos amb lligands senzills i tenint en compte que els coeficients de difusió de l'ió metàl·lic i del complex són pràcticament iguals, el quocient entre les intensitats de corrent en presència i absència de lligand en el cas de les valoracions voltamperomètriques és pràcticament la unitat; per analogia en el cas de les valoracions cronopotenciomètriques, el quocient entre els valors de τ en presència i absència de lligand hauria de ser molt proper a la unitat.

2.4.2 Cas de la formació de complexos amb un lligand macromolecular

En el cas de lligands macromoleculars s'observen fenòmens de desigualtat entre els coeficients de difusió de l'ió metàl·lic i del complex (i del lligand), pèrdua de labilitat dels complexos o l'adsorció de les macromolècules en l'elèctrode entre d'altres. Així doncs, el model voltamperomètric per a la reducció d'un ió metàl·lic en presència del lligand seria el següent:



on L representa una de les posicions complexants de la macromolècula. En aquestes circumstàncies se suposa que únicament es formen complexos 1:1 entre el metall i cadascuna de les posicions complexants.

Tanmateix, la resolució d'un model com el plantejat (2.20) és molt complicada i l'estratègia que se segueix normalment consisteix en comparar les intensitats mesurades per la mateixa concentració de metall amb presència i amb absència de lligand [35-37].

Així, en el cas de ASV, pot definir-se una intensitat normalitzada ϕ_{ASV} d'acord amb les equacions (2.5) i (2.11) segons l'expressió següent:

$$\phi_{ASV} = \frac{I_{ASV}(\text{amb L})}{I_{ASV}(\text{sense L})} = \frac{c_{M(Hg)}(\text{amb L})}{c_{M(Hg)}(\text{sense L})} = \left(\frac{\bar{D}}{D_M} \right)^{2/3} \quad (2.21)$$

on \bar{D} és el coeficient de difusió promig de les espècies metàl·liques i D_M fa referència al coeficient de difusió de l'ió metàl·lic lliure.

Quan s'utilitza SCP es pot definir un paràmetre normalitzat anàleg ϕ_{SCP} com la raó entre els temps de transició:

$$\phi_{SCP} = \frac{\tau(\text{amb L})}{\tau(\text{sense L})} \quad (2.22)$$

En SCP, la dependència entre ϕ i la raó dels coeficients de difusió és clara en l'etapa de reoxidació. De manera que pel règim de difusió lineal semi-infinita, combinant les equacions (2.7) i (2.11), s'obté:

$$\phi_{SCP, \text{difusió lineal}} = \left[\frac{c_{M(Hg)}(\text{amb L})}{c_{M(Hg)}(\text{sense L})} \right]^2 = \left(\frac{\bar{D}}{D_M} \right)^{4/3} \quad (2.23)$$

mentre que en el cas de redissolució total, combinant les equacions (2.8) i (2.11), s'arriba a :

$$\phi_{SCP, \text{redissolució total}} = \frac{c_{M(Hg)}(\text{amb L})}{c_{M(Hg)}(\text{sense L})} = \left(\frac{\bar{D}}{D_M} \right)^{2/3} \quad (2.24)$$

En aquest punt cal subratllar que, quan s'utilitza un elèctrode HMDE en comptes d'un RDE, les condicions hidrodinàmiques durant l'etapa de deposició no estan ben definides. Per mirar de solucionar aquest problema, s'ha postulat la validesa d'una expressió similar a l'equació (2.11) però que inclou un paràmetre semi-empíric p que oscil·la entre $1/2$ (difusió lineal semi-infinita) i $2/3$ (difusió convectiva, d'acord amb l'equació de Levich) el qual depèn de les condicions d'agitació durant l'etapa de pre-electròlisi [38]:

$$c_{M(Hg)} = k' \bar{D}^p c_{TM}^* \quad (2.25)$$

on k' és una constant. A pesar de que alguns experiments suggereixen que p hauria de ser més proper a $2/3$ que a $1/2$ [39], en la pràctica és molt difícil determinar amb exactitud el valor d'aquest paràmetre p . Això implica que les equacions (2.21), (2.23) i (2.24) poden usar-se per un HMDE però acceptant una incertesa important en el valor de l'exponent de la raó dels coeficients de difusió.

Per tal de resumir els fets exposats fins ara, es podria dir que, independentment de la tècnica utilitzada (ASV o SCP, en RDE o HMDE), existeix un paràmetre ϕ experimental que equival al terme $(\bar{D}/D_M)^p$, i que es relaciona amb l'especiació de metalls a través de l'equació (2.10):

$$\phi = \left(\frac{\bar{D}}{D_M} \right)^p = \left[\left(\frac{c_M^*}{c_{TM}^*} \right) + \sum_n \left(\frac{c_{MLn}^*}{c_{TM}^*} \right) \left(\frac{D_{MLn}}{D_M} \right) \right]^p \quad (2.26)$$

En cas de complexos làbils senzills, els seus coeficients de difusió són pràcticament idèntics a D_M , per tant $\phi = 1$ i no podem deduir paràmetres de complexació d'aquest paràmetre. Mentre que si es forma un complex macromolecular làbil, cadascun dels setis de complexació pot ser considerat un lligand i es pot calcular una constant de complexació mitjana corresponent al complex 1:1 entre la posició complexant i el metall per a tota la macromolècula:

$$K = \frac{c_{ML}}{c_M c_L} \quad (2.27)$$

A més a més, els coeficients de difusió dels complexos macromoleculars són més similars als del lligand, de manera que es pot definir un paràmetre ε (que serà més petit que 1) com la raó entre el coeficient de difusió (mitjà) del complex i de l'ió metàl·lic lliure [33, 35-37]:

$$\varepsilon = \frac{D_{ML}}{D_M} \approx \frac{D_L}{D_M} < 1 \quad (2.28)$$

Això permet escriure l'equació (2.26) de la següent forma [35-37]:

$$\phi = \left[\frac{1 + \varepsilon K c_L^*}{1 + K c_L^*} \right]^p \quad (2.29)$$

la qual fa possible la determinació de ε i K , ajustant l'equació (2.29) a les corbes experimentals ϕ vs. c_L^* , suposant conegut el valor de p .

Finalment, pel que fa referència als potencials, s'ha postulat la validesa del mètode de DeFord-Hume per dades de ASV d'acord amb l'expressió [35-38]:

$$F_0 = \exp \left(\frac{-nF \Delta E_{ASV}}{RT} - \ln \phi_{ASV} \right) = 1 + K c_L^* \quad (2.30)$$

on F_0 és la funció de Leden d'ordre zero i ΔE_{ASV} és la variació de potencial (normalment negativa) causada per l'addició del lligand a l'ió metàl·lic lliure. Aquesta aproximació és vàlida en absència d'adsorció electròdica [40].

Tenint en compte el cas de ASV i comparant les equacions (2.21), (2.23), (2.24) i (2.26), per SCP podem postular l'aplicació de l'equació (2.30) a la variació del potencial de pic (ΔE_{SCP}) trobat en la representació de dt/dE vs. E substituint ϕ_{ASV} per $\phi_{SCP}^{1/2}$ en el cas de difusió lineal semi-infinita o ϕ_{SCP} en el cas de redissolució total:

$$F_0 = \exp \left(\frac{-nF \Delta E_{SCP, \text{difusió lineal}}}{RT} - \frac{1}{2} \ln \phi_{SCP, \text{difusió lineal}} \right) = 1 + K c_L^* \quad (2.31)$$

$$F_0 = \exp \left(\frac{-nF \Delta E_{SCP, \text{redissolució total}}}{RT} - \ln \phi_{SCP, \text{redissolució total}} \right) = 1 + K c_L^* \quad (2.32)$$

2.4.3 Cas de la formació d'un complex inert

Un complex es considera electroquímicament inert quan, a potencials suficientment negatius per reduir el metall lliure (però no el complex, si aquest és electroactiu) l'esmentat complex no es dissocia apreciablement durant el temps que dura la mesura, és a dir quan es compleix:

$$k_d \ll \frac{\bar{D}K[L]}{D_M \pi t_m} \quad (2.33)$$

on k_d és la constant de velocitat de dissociació del complex, \bar{D} és el coeficient de difusió mitjà de les espècies metàl·liques, K és la constant de formació del complex, D_M és el coeficient de difusió de l'ió metàl·lic en solució i t_m és el temps de mesura.

Si el complex ML és inert es pot considerar una espècie química completament independent del metall M . Per tant, quan el potencial és prou negatiu com per reduir el metall lliure, es crea un gradient de concentració d'aquest que defineix una capa de difusió al voltant de l'elèctrode, però no genera un gradient semblant per al complex, la concentració del qual roman igual a la del si de la solució, sempre i quan el complex no sigui electroactiu al potencial considerat.

Experimentalment, el caràcter inert d'un complex es detecta quan l'addició de l'agent complexant a la solució d'ió metàl·lic produeix un descens progressiu de la intensitat límit o de pic en els voltamperogrames o un descens progressiu dels temps de transició en els cronopotenciogrames, sense canvis en el potencial de semionat o de pic:

$$I_p (\text{sense } L) > I_p (\text{amb } L) \propto c_M^* \quad (2.34)$$

$$\tau (\text{sense } L) > \tau (\text{amb } L) \propto c_M^* \quad (2.35)$$

$$E_p (\text{amb } L) = E_p (\text{sense } L) \quad (2.36)$$

Si els complexos són inerts, la intensitat normalitzada ϕ és proporcional a la fracció de metall lliure i permet escriure l'equació (2.26) com:

$$\phi_{ASV} = \frac{I_p(\text{amb L})}{I_p(\text{sense L})} = \frac{c_M^*}{c_{TM}^*} \quad (2.37)$$

$$\phi_{SCP, \text{redissolució total}} = \frac{\tau_p(\text{amb L})}{\tau_p(\text{sense L})} = \frac{c_M^*}{c_{TM}^*} \quad (2.38)$$

En el cas que els complexos inerts formats fossin electroactius, apareixen uns senyals a potencials força més negatius que el senyal del metall sol i que varien amb la concentració de complex. Tanmateix, aquests senyals acostumen a ser irreversibles i no s'utilitzen en aquest tipus d'estudis.

2.4.4 Adsorció electròdica

L'adsorció electròdica és un fenomen superficial on algunes espècies s'adsorbeixen sobre la superfície de l'elèctrode, la qual cosa provoca canvis en la distribució de càrregues a la doble capa electròdica i alteracions en la transferència de càrrega a través de la interfase elèctrode-solució, especialment si l'espècie adsorbida és electroactiva. L'adsorció és una complicació usual en anàlisis voltamperomètrics d'aigües naturals degut principalment a la matèria orgànica. La presència d'adsorció es pot detectar per NPP degut a l'aparició d'un màxim en l'ona [41], tot i que, l'absència d'aquest màxim no garanteix que el sistema estigui lliure d'adsorció. La presència d'adsorció afecta al flux de les espècies metàl·liques i pot fer variar la concentració de metall en les proximitats de l'elèctrode, obtenint senyals que difereixen considerablement dels senyals obtinguts en absència d'adsorció.

Per tal que els models de complexació descrits anteriorment siguin perfectament aplicables requereix d'absència de fenòmens d'adsorció, perquè en la seva presència s'ha vist [42] que els valors de les constants d'estabilitat obtinguts són massa alts ja que tant la complexació com l'adsorció provoquen una disminució de ϕ i un augment de ΔE i el model no diferencia les dues contribucions. Així doncs és necessari utilitzar tècniques que minimitzin aquests fenòmens.

En el cas de les tècniques polarogràfiques s'ha descrit en diferents treballs [43, 44] que la modalitat d'impulsos inversa (RPP) minimitza l'adsorció, ja que durant la major part del temps s'aplica un potencial base negatiu, el qual coincideix amb la càrrega de bona

part dels lligands creant una repulsió electrostàtica que en dificulta la seva adsorció. A més, el potencial base provoca reducció de l'anàlit durant pràcticament tota la vida de la gota, la qual cosa dificulta la seva acumulació en fase adsorbida.

En el cas de les tècniques de redissolució malgrat l'extens ús de ASV, la seva aplicació presenta problemes en mostres que continguin matèria orgànica, degut principalment a l'adsorció de diferents espècies en l'elèctrode. La cronopotenciometria de redissolució constitueix una important alternativa a ASV, ja que ha estat provat empíricament que és menys sensible a la presència de quantitats importants de matèria orgànica, a l'adsorció electròdica i als corrents capacitius (especialment si es comparen els resultats de SCP amb els d'absorció atòmica amb forn de grafit, GFAAS, i plasma acoblat inductiu, ICP-OES) [45, 46]. Això fa que SCP s'hagi aplicat extensament en la determinació de la concentració total de metalls pesants en menjars, begudes i mostres biològiques [47]. En canvi, fins ara, són pocs els intents que s'han fet per descobrir les aportacions interessants que poden donar les tècniques de SCP en el camp de l'especiació de metalls pesants. Al llarg d'aquesta Tesi Doctoral i a partir de les consideracions teòriques i experimentals elaborades per Town i van Leeuwen en SCP a corrent constant [32, 48-50] es comprovarà que les tècniques cronopotenciomètriques de redissolució poden ser una alternativa valuosa a la molt més usual voltamperometria de redissolució anòdica (ASV) en el camp de l'especiació de metalls pesants.

2.5 SISTEMES MULTI-METALL

En les mostres naturals és habitual trobar mesclades de complexos amb diferents metalls, tanmateix l'anàlisi per redissolució d'aquestes mesclades es veu influenciada per una sèrie de problemes característics dels sistemes multi-metall [51]: la formació de compostos intermetàl·lics i la reducció addicional (*ongoing reduction*), és a dir la reducció extra que experimenta el metall que es reoxida a potencials més positius durant l'etapa de redissolució d'aquells altres metalls que ho fan abans, a potencials menys positius. Aquesta reducció addicional comporta un augment del temps de transició. En el cas de la cronopotenciometria de redissolució amb intensitat constant d'oxidació existeix també el problema de la oxidació addicional (*electroless oxidation*), on la intensitat (negativa) de reducció deguda a la reducció addicional dels metalls que es reoxiden a potencials més positius pot fer incrementar el valor de la intensitat (positiva) d'oxidació

del metall de tal manera que el valor total de la intensitat de redissolució romanguí constant (la qual cosa provoca una disminució del temps de transició).

2.5.1 Formació de compostos intermetàl·lics durant l'etapa de deposició

Al llarg de l'etapa de deposició de les tècniques de redissolució, una concentració força gran de metall reduït s'acumula en el mercuri de l'elèctrode. En els sistemes amb mesclures de metalls aquesta concentració de metalls reduïts pot esdevenir tan gran que es produeixi la formació de compostos intermetàl·lics en el mercuri. Aquestes associacions entre metalls no afecten a l'etapa de detecció, sempre i quan la dissociació dels compostos intermetàl·lics formats en el mercuri sigui ràpida. Tanmateix si la concentració és tan gran que fa que s'excedeixi la solubilitat dels compostos intermetàl·lics en el mercuri, els senyals de redissolució de cadascun dels metalls es veuran alterats. S'ha vist [51] que la formació de compostos intermetàl·lics és menys important quan es treballa a velocitats d'oxidació baixes i en condicions de redissolució total.

2.5.2 Oxidació addicional

Considerem el cas de l'oxidació reversible de A^0 des de l'elèctrode envers la solució en presència de B^{2+} en solució. A potencials pròxims a E_A^0 els dos processos següents esdevenen simultàniament:



sent la intensitat de redissolució efectiva (I_S) el resultat de la suma d'aquests dos processos:

$$I_S = I_{A^0 \rightarrow A^{2+}} + I_{B^{2+} \rightarrow B^0} \quad (2.41)$$

on el signe de la intensitat associada a la reducció de B és el contrari al de l'oxidació de A i com més gran és el valor absolut de $I_{B^{2+} \rightarrow B^0}$, més gran ha de ser el valor absolut de $I_{A^0 \rightarrow A^{2+}}$ amb la finalitat de mantenir el valor de I_S constant. S'ha descrit [51] que el

fenomen de la oxidació addicional és més important quan la proporció d'espècie B és més gran, mentre que es minimitza quan s'utilitzen intensitats d'oxidació grans.

2.5.3 Reducció addicional

Durant l'etapa de redissolució, la reoxidació de $A^0 \rightarrow A^{2+}$ esdevé a potencials on encara es susceptible de produir-se la reducció de $B^{2+} \rightarrow B^0$, així doncs l'espècie B té un període “addicional” de temps de deposició que depèn de la manera en què es porta a terme la reoxidació de l'espècie A, produint-se un increment en el seu senyal d'oxidació. En aquest cas s'ha vist [51] que el fenomen de reducció addicional depèn de la concentració i per tant del temps de redissolució de l'espècie A.

El problema de reducció addicional de les espècies que es reoxiden a potencials més positius es pot eliminar escollint un potencial de deposició menys negatiu. Tanmateix la selecció d'un potencial de deposició adequat no és evident quan els senyals dels diferents metalls es troben molt propers o solapats.