

Determinación simultánea de Cu, Zn y Sn mediante voltametría de *stripping* anódico utilizando electrodo de película de Bismuto

Camilo Andrés Otálora Bastidas^{1*}, Eduard Ricardo Romero Malagon^{**}

¹Departamento de Química, Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia.
Bogotá - Colombia

FECHA DE ENTREGA: 2 DE OCTUBRE DE 2012

FECHA DE APROBACIÓN: 7 DE MARZO DE 2013

Resumen Mediante la formación *in situ* de un Electrodo de Película de Bismuto (BiFE) sobre un electrodo de carbón vítreo, se evidenció la posibilidad de determinar de manera simultánea la concentración de Zn y Cu en solución acuosa mediante Voltametría de *Stripping* Anódico de Onda Cuadrada (SWASV). El BiFE se genera *in situ* por deposición simultánea de Bismuto y los metales a analizar, a un potencial de reducción de $-1,4$ V sobre un electrodo de carbón vítreo como sustrato. Luego de la formación del BiFE y la deposición de los metales a analizar, y mediante escaneo de oxidación entre $-1,4$ y $0,2$ V por voltametría de onda cuadrada, se logra determinar la relación que existe entre las señales de oxidación a $-0,95$ y $-0,01$ V para Zn y Cu, respectivamente, con la concentración en solución para cada uno de estos. Los parámetros de deposición así como los de la voltametría, fueron estudiados para optimizar las condiciones que generan una sensibilidad adecuada para la cuantificación de los dos metales. La determinación de Sn no se puede realizar utilizando BiFE pese a lo mostrado en reportes previos; las evidencias encontradas sustentan la hipótesis que la presencia de Sn(ii) interviene en el proceso de óxido reducción del Bismuto, por lo cual no se puede hacer la determinación de Sn utilizando BiFE.

Abstract It was shown the possibility to determine simultaneously the concentration of Zn and Cu in aqueous solution by Anodic Stripping Voltammetry Square Wave (SWASV) by *in situ* formation of a bismuth film electrode (BiFE) on a glassy carbon electrode. The BiFE is generated *in situ* by simultaneous deposition of bismuth and metals to analysis to a reduction potential of -1.4 V on a glassy carbon electrode as substrate. After the formation of the BiFE and the deposition of metals to be analyzed and by an oxidation scanning between -1.4 and 0.2 V in square wave voltammetry mode, were able to determine the relationship between oxidation signals in -0.95 and -0.01 V assigned to Zn and Cu respectively with solution concentration for each of these. The deposition parameters as well as those of the voltammetry, were studied to optimize

* caotalorab@unal.edu.co

** erromerom@unal.edu.co

the conditions to generate an adequate sensitivity for the quantification of the two metals. The determination of Sn can not be performed using BiFE despite what is shown in previous reports, the evidence found support the hypothesis that the presence of Sn(ii) participates in the Bismuth redox process and for this reason, is not possible to determinate Sn using the studied system.

Palabras Clave: voltametría de *stripping* anódico de ondacuadrada, electrodo de película de Bismuto, determinación simultánea de Cu, Zn y Sn.

Keywords: square-wave anodic stripping voltammetry, Bismuth-film electrodes, Cu, Zn and Sn simultaneous determination.

1. Introducción

Análisis mediante *stripping* anódico, han demostrado gran utilidad para la cuantificación a nivel de trazas de metales en muestras de tipo ambiental, industrial, forense, entre otros. Mercurio, en forma de Electrodo de Película de Mercurio (MFEs) o de Electrodo de Gota Colgante (HMDE), han sido los más empleados en análisis mediante voltametría de *Stripping* Anódico, sin embargo, debido a sus conocidas desventajas medio ambientales, se ha trabajado bastante en encontrar un sustituto alternativo como material de electrodo de trabajo, en esta búsqueda se ha encontrado a los electrodos de película de Bismuto con características comparables a las de los MFEs en Voltametría de *stripping* anódico (ASV) [1]. La utilidad del Bismuto para esta aplicación, se centra en la posibilidad que tiene de formar aleaciones con diferentes metales pesados. Los BiFEs se han depositado sobre diferentes tipos de sustratos incluyendo: grafito [2,3], metales nobles [2,4], pasta de carbón [2], carbón vítreo [2] e incluso lápices comunes de grafito [1]. En esta ocasión, el BiFE para los análisis se realizará sobre un electrodo común de análisis electroquímicos de Carbón Vitreo (GC). Otra de las ventajas que ofrece el uso de Bismuto en solución como fuente para la formación *in situ* del BiFE, es el uso como estándar interno que analíticamente evita interferencias propias del medio o fluctuaciones aleatorias en las medidas.

La determinación simultánea de metales como la que propone este estudio, puede tener gran importancia en varios sectores. Sin embargo, en este caso el principal interés se centra en el análisis confiable de la composición química de películas delgadas de materiales como las kesteritas ($\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$) que tienen importantes aplicaciones en campos como las celdas solares inorgánicas emergentes [5] y que debido a lo crítico de los cambios composicionales en las propiedades de los materiales, así como las pequeñas masas de muestra que se obtienen de películas delgadas de unas pocas micras de espesor, requiere el desarrollo de una técnica de cuantificación confiable, reproducible, económica y bastante sensible como la voltametría de *stripping* anódico.

Son varios los reportes que evidencian de manera independiente la posibilidad de realizar cuantificación de Cu, Zn [1,7] y Sn [6] empleando BiFE sobre GC y mediante SWASV, en lo cual se basa la propuesta para realizar una determinación

simultánea de los tres metales que, aparentemente, se evidencian a potenciales bastante diferentes, de manera que no habría interferencias lo cual facilitaría la determinación independiente de cada metal.

2. Experimental

Reactivos: soluciones *stocks* comerciales de 1000 ppm de Bi (III), Cu (II), Zn (II) y Sn (II). Se utilizó agua desionizada en todos los casos para preparar todas las soluciones requeridas. Solución *buffer* de acetato 0,1 M de pH 4,4 se preparó a partir de ácido acético glacial, y el acetato de sodio se empleó como medio para las medidas electroquímicas.

Aparatos: las medidas de voltametría, tanto de onda cuadrada como cíclicas, fueron realizadas con un potencióstato e-corder 210 de eDAQ; por otro lado el control automático de parámetros se realizó a través del software del equipo. El volumen total de celda fue entre 2 y 3 mL, mientras que el sistema de electrodos fue: electrodo de referencia de Ag/AgCl, contra electrodo de Platino y electrodo de trabajo GC (sustrato de deposición de BiFE).

Procedimiento de medida: el BiFE fue formado *in situ* mediante aplicación de un potencial (E_d) de $-1,4$ V por un tiempo t_d a una solución que contenía 500 ppb de Bi(III), junto con los metales a analizar y agitando constantemente. Luego de un tiempo de reposo (t_r), se medían los voltagramas mediante barrido de oxidación entre $-1,4$ y $0,2$ V aplicando onda cuadrada y controlando los parámetros de frecuencia (f), altura de pulso (ph) e incremento de paso (si). Todas las soluciones de análisis usaron solución *buffer* de acetato 0,1 M de pH 4,4 como medio y se realizó en todos los casos limpieza mecánica y electroquímica ($E_c = 0,3$ V durante 30 segundos) del electrodo antes de cada ensayo.

3. Resultados y discusión

Teniendo en cuenta reportes anteriores, es posible determinar de manera independiente Zn [1,7], Sn [6] y Cu mediante SWASV con BiFE a potenciales de alrededor de $-1,1$; $-0,6$ y 0 V respectivamente con respecto a electrodo de referencia de Ag/AgCl. De acuerdo con estos reportes los límites de detección para estos tres metales son menores a 1 ppm para cada uno de estos, razón por la cual se puede hacer la determinación simultánea de los tres metales y con muy bajos límites de detección. Los primeros ensayos que se realizaron y que se muestran en la Figura 1, señalan las diferencias entre los voltagramas de los diferentes metales de manera independiente y de todos juntos, para identificar y asignar las señales correspondientes a cada uno.

En todos los casos se observa una señal en alrededor de $-0,1$ V que corresponde a la oxidación de una concentración constante de Bismuto. De las Figuras 1B y 1C, es evidente que las señales correspondientes a Zn y Cu se diferencian perfectamente y se encuentran a potenciales de alrededor de -1 y 0 V respectivamente, mientras que no se evidencia una señal apreciable de Sn (figura 1D) en el rango de concentraciones analizado (desde 40 ppb hasta alrededor de 8 ppm). La única

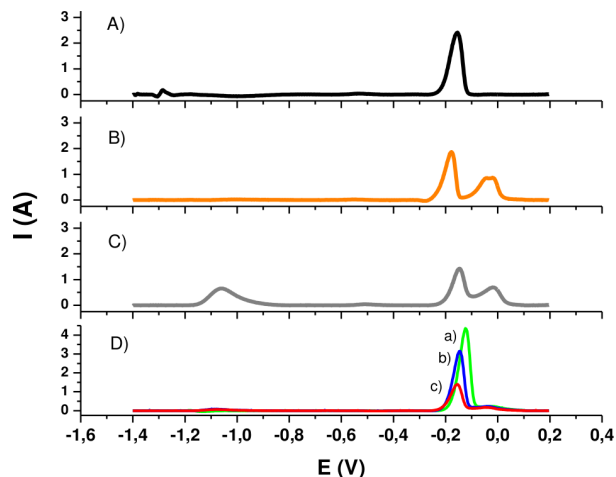


Figura 1. Voltagramas de *stripping* anódico con BiFE para soluciones de A) 503 ppb de Bi; B) 503 ppb de Bi y 58,1 ppb Cu; C) 503 ppb de Bi, 58,1 ppb de Cu y 195 ppb de Zn; D) 503 ppb de Bi y a) 40,5 ppb Sn, b) 4055 ppb Sn y c) 7706 ppb de Sn. Deposición a $-1,4$ V durante 120 segundos.

variación apreciada por la adición de estaño es una disminución en la señal de oxidación del bismuto con el aumento de la concentración de estaño.

3.1. Efecto del Estaño

De acuerdo con el estudio realizado por E.A. Hutton y colaboradores [6], se debería ver una señal para Sn en las condiciones trabajadas alrededor de $-0,6$ V la cual se intensifica por adición de catecol; en el mismo estudio se propuso que la adición de Catecol cumple la función de acomplejante que facilita la oxidación del Sn e incluso hace posible diferenciar la oxidación de Sn^0 a Sn^{2+} y de Sn^{2+} a Sn^{4+} , que se identifica por la aparición de una segunda señal a potenciales cercanos de $-0,3$ V. Por esta razón, se realizaron ensayos empleando catecol para identificar la señal de Sn y poder hacer la determinación simultánea de los metales. Los resultados encontrados se muestran en la Figura 2.

Con los resultados mostrados en la Figura 2A, que muestran los ensayos utilizando diferentes soluciones de Sn y conteniendo 0,5 mM de Catecol, que son las condiciones mostradas en el estudio realizado por E.A. Hutton y colaboradores [6], no lograron identificar una señal de oxidación correspondiente a Sn en ninguna de las dos posibles oxidaciones que según dicho reporte se evidencian.

La duda que surge al ver los resultados encontrados con los ensayos de estaño, es: ¿por qué razón no es posible ver señal de estaño en las condiciones de estudio? Para resolver esta duda o plantear una hipótesis, vale la pena ver el efecto sobre la señal de Bismuto que claramente se ve afectado por la concentración de Sn. La corriente pico de oxidación de Bi disminuye al crecer la concentración de Sn

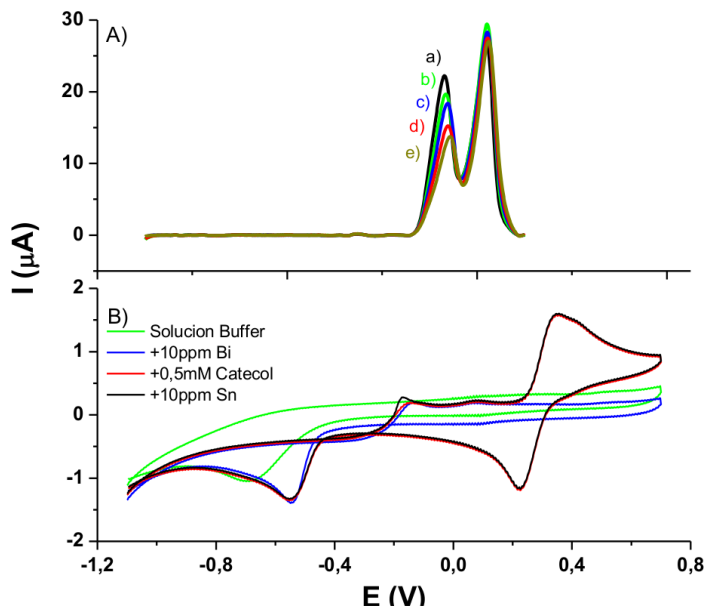


Figura 2. Voltagramas de *stripping* anódico de soluciones con 503 ppb de Bi, 50, 3 ppb de Cu, 0,52 mM de Catecol y a) 0 ppb de Sn; b) 105 ppb de Sn; c) 210 ppb de Sn; d) 315 ppb de Sn y e) 524 ppb de Sn. Deposición a $-1,4$ V durante 120 segundos. B) voltametría cíclica de *Buffer* de acetato; solución de 10ppm de Bi; solución de Bi y 0,5 mM de Catecol así como solución con Bi, Catecol y 10 ppm de Sn.

mientras que la banda se hace más ancha (Figuras 1D y 2A) mientras que el potencial al cual aparece la señal de oxidación de Bi, se desplaza indicando que se favorece el proceso de oxidación del Bismuto por presencia de estaño en la solución (Figura 1D). Los resultados de las voltametrías mostradas en la Figura 2B, son similares a las encontradas en el estudio de referencia desarrollado por E.A. Hutton y colaboradores, pero se complementa con la voltametría cíclica ante la adición de Sn, en el cual no se verifica la aparición de un proceso debido a la oxidación y reducción del estaño, lo cual corrobora que el sistema no es adecuado para determinar Sn y adicionalmente, lo que sí se evidencia es un leve aumento en la corriente pico asignada a la oxidación de Bismuto, lo cual puede indicar un favorecimiento sobre el proceso de oxidación de Bi ante la presencia de estaño.

De acuerdo con los diagramas de predominancia redox de Estaño y Bismuto (ver notas y referencias), es claro que la formación de Sn^0 a potenciales muy bajos como los de deposición, se ve desfavorecida por la presencia del Bismuto que tiende a reducirse por medio de la oxidación del Sn^0 a Sn^{2+} , lo que indica que aunque el potencial sea bastante negativo, la presencia del Bismuto en solución dificulta la formación estable de Sn^0 que pueda ser posteriormente detectado. Ya que la presencia de Bismuto dificulta la detección de estaño, se realizó un

ensayo sobre el electrodo de carbón vítreo sin llevar a cabo la formación de la película de Bismuto para ver si era posible detectar los tres metales de interés, pero lo encontrado revela que solo el cobre, debido al tan alto sobrepotencial de reducción aplicado, se deposita y se puede detectar. Es así que se corrobora la bondad del Bismuto para poder hacer determinaciones de diferentes especies.

Ya teniendo claro que la determinación de Sn no se puede llevar a cabo mediante ASV con BiFE, se continuó con el estudio para mejorar las condiciones analíticas para realizar la determinación simultánea de Cu y Zn, teniendo en cuenta la presencia del Sn en solución.

3.2. Concentración de Bismuto y tiempo de deposición

Los parámetros de deposición juegan un papel importante para mejorar principalmente la sensibilidad del método, así que determinar y escoger adecuadamente estos dos parámetros, tanto concentración de Bi para la formación del BiFE como el tiempo de deposición, es bastante importante para obtener más bajos límites de cuantificación y detección. En la Figura 3, se muestra el cambio en las corrientes pico de Cu y Bi con el cambio en la concentración de Bismuto así como con el tiempo de deposición.

De los resultados mostrados en la Figura 3, se concluye que una concentración de Bi cercana a 500 ppb es adecuada, pues arroja una señal máxima de Cu, mientras que en cuanto al tiempo de deposición, se determinó que 360 segundos de deposición son suficientes para obtener altas corrientes de pico sin tener que emplear altos tiempos de deposición que no generan incrementos notables en las señales obtenidas.

3.3. Parámetros de onda cuadrada

La ASV como método analítico, debe optimizarse para encontrar los mejores resultados de sensibilidad, así que mediante variación de los parámetros propios de la técnica, se puede lograr que las señales se intensifiquen. Es importante tener en cuenta que debido a las características mismas de la técnica, grandes cambios de estos parámetros (f , si y ph), pueden generar aumentos en las corrientes detectadas pero en parte debidas a aumentos en los aportes capacitivos medidos. En general, a mayores frecuencias, son mayores las velocidades de barrido y menores los tiempos de muestreo; a mayores alturas de pulso y/o incremento de paso, son mayores los efectos capacitivos.

De los resultados encontrados para la variación de los parámetros de la voltametría de onda cuadrada, se determinó que para efectos analíticos, los parámetros más adecuados son: $si = 5$ mV; $f = 40$ Hz y $ph = 40$ mV. Las razones para fijar estos parámetros como los óptimos, se centran en obtener mayores corrientes de pico de los analitos de interés, así como evitar que dichos aumentos no correspondan a detecciones propias de los procesos farádicos.

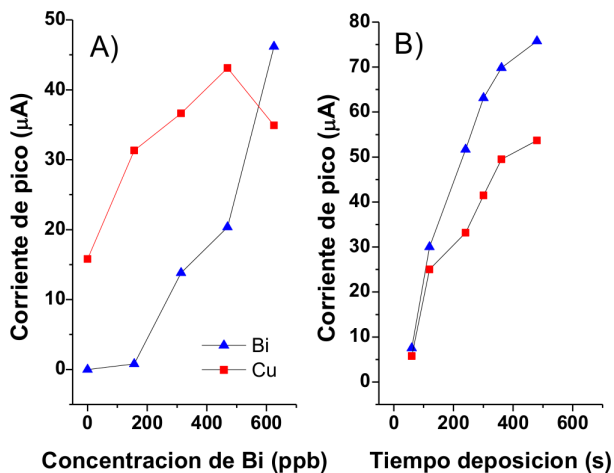


Figura 3. Variación de la corriente de pico de Cu (cuadros) y Bi (triángulos) en ensayos SWASV con BiFE ante cambios en A) la concentración de Bismuto y B) el tiempo de deposición. En A $t_d = 120$ s y la concentración de Cu fue de 50,3 ppb; en B la concentración de Cu fue de 60,0 ppb y la de Bi fue 503 ppb.

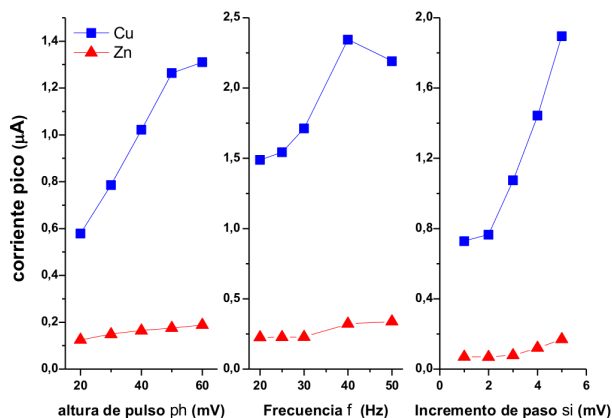


Figura 4. Variación de la corriente de pico de Cu (cuadros) y Zn (triángulos) ante la variación de A) amplitud de paso, B) frecuencia y C) altura de pulso. Resultados tomados con solución de 503 ppb de Bi, 50,3 ppb de Cu y 203 ppb de Zn.

3.4. Calibración simultánea de Zn y Cu

En reportes anteriores, se ha demostrado la formación de compuestos intermetálicos entre el Zn y el Cu que dificultan la detección y cuantificación de Zn principalmente [8,9,10], es decir, que hay una relación de dependencia de las señales de voltametría con las concentraciones de todos los metales, así que

es necesario hacer una calibración de las señales producidas en función de las concentraciones relacionadas de los tres metales de interés, es por esto que se plantea que la relación entre señales y concentraciones debe ser:

$$I_{Zn} = a_0 + a_1C_{Zn} + a_2C_{Cu} + a_3C_{Cu}C_{Zn} + a_4C_{Zn}^2 + a_5C_{Cu}^2 \quad (1)$$

$$I_{Cu} = b_0 + b_1C_{Cu} + b_2C_{Zn} + b_3C_{Cu}C_{Zn} + b_4C_{Cu}^2 + b_5C_{Zn}^2 \quad (2)$$

Para efectos de la curva de calibración, y debido a que no hay señal correspondiente a Sn y que la presencia de esta repercute principalmente en la señal obtenida de Bi (Figura 2A), se realizaron voltametrías de soluciones con concentración variable ascendente de Cobre, variable descendente de Zn, aleatoria de Sn y constante de Bi.

De los resultados mostrados en la Figura 5, se corrobora lo encontrado en los experimentos anteriores donde se evidencia que la modificación en la señal de Bi es muy grande y que no se puede utilizar como estándar interno (Figura 5B). También se observa que la respuesta de las señales independientes responde principalmente a variaciones en la concentración del metal al cual corresponde la señal. En las gráficas de áreas de pico de cada señal respecto a la concentración de una única especie (Figura 6), se verifica que la relación no es lineal y aparentemente no es dependiente exclusivamente de una concentración, lo cual ratifica la necesidad de utilizar el modelo propuesto en el cual se tiene en cuenta la concentración del otro metal.

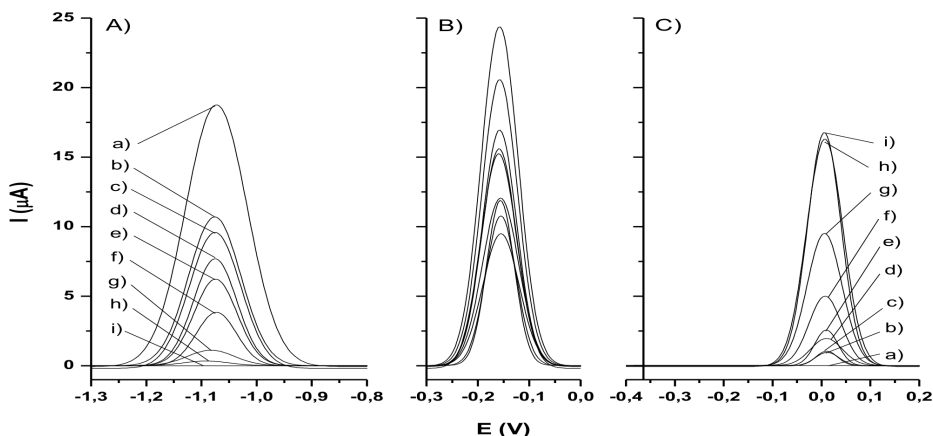


Figura 5. Voltagramas SWASV con BiFE de calibración para la determinación simultánea de Zn y Cu. Variación en la señal de A) Zn, B) Bi y C) Cu para soluciones de calibración de concentración creciente de Cu (entre 2 y 200 ppb), decreciente de Zn (entre 10 y 800 ppb), aleatoria de Sn (entre 5 y 200 ppb) y constante de Bi (500 ppb). Condiciones óptimas determinadas para deposición y SWV. Picos deconvolucionados a partir de los resultados experimentales.

Los resultados de la calibración encontrados, se ajustan a las siguientes ecuaciones:

$$I_{Zn} \cdot 10^6 = 3,41 \cdot 10^{-1} + 1,11 \cdot 10^{-2}C_{Cu} + 7,05 \cdot 10^{-3}C_{Zn} - 4,70 \cdot 10^{-4}C_{Cu}C_{Zn} - 9,86 \cdot 10^{-5}C_{Cu}^2 - 4,98 \cdot 10^{-6}C_{Zn}^2 \quad (3)$$

$$I_{Cu} \cdot 10^6 = -4,90 \cdot 10^{-2} + 1,15 \cdot 10^{-2}C_{Cu} + 4,07 \cdot 10^{-4}C_{Zn} - 6,61 \cdot 10^{-5}C_{Cu}C_{Zn} + 4,43 \cdot 10^{-5}C_{Cu}^2 - 3,44 \cdot 10^{-7}C_{Zn}^2 \quad (4)$$

Donde I está dada en Amperes y la concentración en partes por billón (ppb's). De las gráficas y mediante las ecuaciones, es evidente que hay una mayor sensibilidad para la cuantificación de Cobre en comparación con la de Zinc, es decir, que se esperan límites de cuantificación y detección menores para el Cobre.

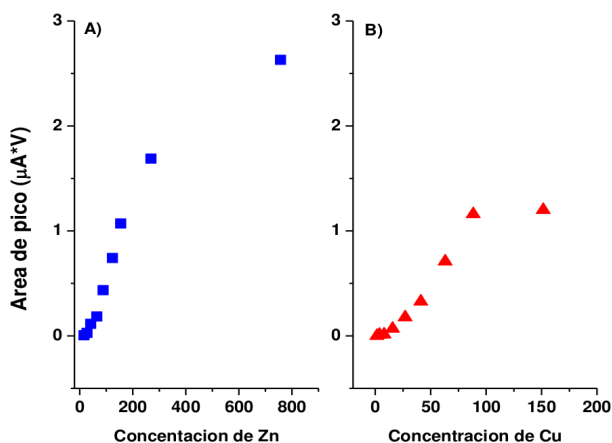


Figura 6. Variación de las áreas de pico correspondientes a cada metal en función de su concentración.

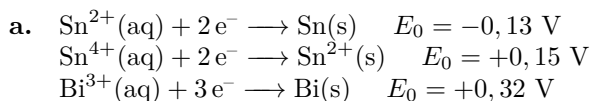
Es necesario aclarar que los datos mostrados en la Figura 5 y principalmente los de señal de Bismuto, se encuentran desplazados respecto de los originales en el eje del potencial, para efectos prácticos y comparativos pues la variación aleatoria de la concentración de Sn en las soluciones generan desplazamientos en las señales.

Finalmente, vale la pena proponer estudios para verificar y corroborar el comportamiento electroquímico del Bi en presencia de Sn, así como confirmar los desaciertos de este estudio o del realizado por E.A. Hutton y colaboradores que resultan contradictorios.

4. Conclusiones

Utilizando SWASV y haciendo deposición a $-1,4$ V durante 360 segundos, es posible cuantificar simultáneamente Zinc y Cobre aunque con diferencias notables en las sensibilidades. La detección de Sn en solución no se puede realizar mediante SWASV con BiFE, pese a lo mostrado en el estudio de E.A. Hutton y colaboradores, y esto debido a interferencias con el Bismuto.

5. Notas y referencias



Referencias

1. Demetriades D. et al.: *Analytica Chimica Acta* 519 167–172 (2004)
2. Economo, A.: *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 24, No. 4, (2005)
3. Li D. et al.: *Talanta* 83 332–336 (2010)
4. Legeai S. et al.: *Journal of Electro-analytical Chemistry* 591 93–98 (2006)
5. Habas, S. E., Platt, H. A. S., van Hest, M. F. A. M., Ginley, D. S.: *Chemical Reviews*, Vol. 110, No. 11 (2010)
6. Hutton E.A. et al.: *Analytica Chimica Acta* 580 244–250 (2006)
7. Czop E. et al.: *Electrochimica Acta* 56 2206–2212 (2011)
8. Trindade J.M. et al.: *Fuel* 91 26–32 (2012)
9. Lazar, B., Nishri, A., Ben-Yaakov, S.: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 125, 295–306. (1981)
10. Mark S., Shuman, S., George, P., Woodward J.: *Analytical chemistry*, 48. 1979–1983. (1976)

