

Modificació d'electrodes serigrafats: aplicacions voltamperomètriques per a la determinació d'ions Pd(II) en mostres naturals



INTRODUCCIÓ

El pal·ladi en el medi ambient es troba a nivells baixos de concentració en comparació amb altres metalls pesants existents a la natura. Tot i així, durant els darrers anys la seva concentració s'ha vist incrementada significativament degut a diferents activitats com els banys electrolítics i altres processos industrials^[1]. La introducció d'electrodes de pel·lícula d'antimoni (SbFE) ha demostrat ser de gran aplicabilitat per als propòsits electroanalítics, fent que els electrodes de mercuri caiguessin progressivament en desús^[2]. Així, l'objectiu del present treball es basa en la determinació de Pd(II) mitjançant voltamperometria de redissolució per adsorció (AdSV) amb un electrode serigrafat de carboni modificat prèviament via *ex-situ* amb una pel·lícula d'antimoni (*ex-situ* SbSPCE). Els resultats es compararan amb els obtinguts utilitzant un electrode de Bi_{sp}SPE.

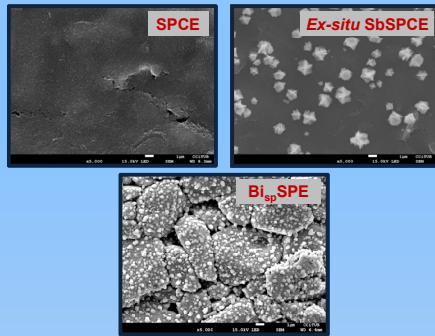
PREPARACIÓ DEL SbSPCE VIA EX-SITU



50 µg L⁻¹ de Sb(III)
Solució HCl de 0,01 mol L⁻¹ a pH = 2
Potencial de deposició (E_d) de -0,5 V
Temps de deposició (t_d) de 300 s
Temps d'equilibri (t_{eq}) de 20 s

Caracterització morfològica de la superfície

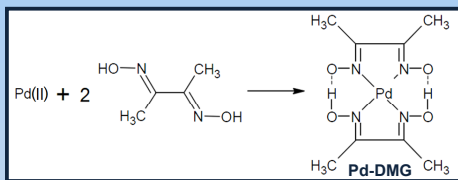
Augment a 5,000x



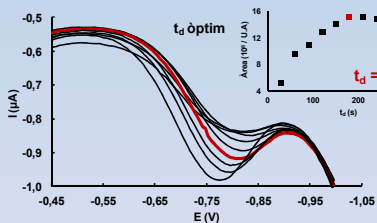
A) Electrode auxiliar de plati
B) Electrode de referència Ag/AgCl/KCl (3M)
C) Electrode de treball

CONDICIONS EXPERIMENTALS PER A LA DETERMINACIÓ DE Pd(II)

La determinació de Pd(II) es realitza en una solució amortidora d'àcid acètic/acetat de sodi 0,1 mol L⁻¹ (pH = 4,5), utilitzant dimetilgloxima 2 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ (DMG) com a agent complexant per tal de formar el complex Pd-DMG, necessari per a la determinació del Pd(II) per AdSV.

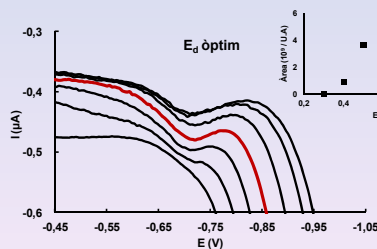


OPTIMITZACIÓ DELS PARÀMETRES ELECTROQUÍMICS



Les condicions òptimes obtingudes mesurant una solució de 50 µg L⁻¹ de Pd(II) són les següents:

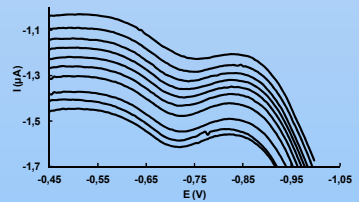
1) t _{cond}	30 s
2) E _{cond}	-1,0 V
E _d	-0,6 V
t _d	180 s
3) E _i	-0,45 V o -0,50 V
4) E _f	-1,0 V o -1,2 V



- 1) Temps de condicionament
- 2) Potencial de condicionament
- 3) Potencial inicial
- 4) Potencial final

REPETITIVITAT I REPRODUCTIBILITAT

Valors de repetitivitat i reproductibilitat obtinguts en la determinació de solucions de 50 µg L⁻¹ i 100 µg L⁻¹ de Pd(II) utilitzant els electrodes *ex-situ* SbSPCE i Bi_{sp}SPE respectivament.



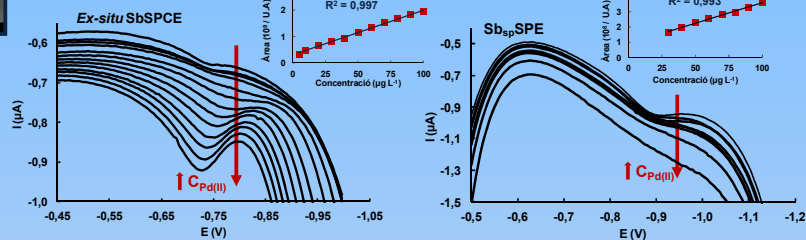
	% RSD	
	Ex-situ SbSPCE	Bi _{sp} SPE
Repetitivitat (n=10)	0,50 %	1,26 %
Reproductibilitat (n=3)	1,59 %	5,04 %

Voltamperogrames obtinguts en la determinació d'una solució de 50 µg L⁻¹ de Pd(II) utilitzant l'electrode *ex-situ* SbSPCE.

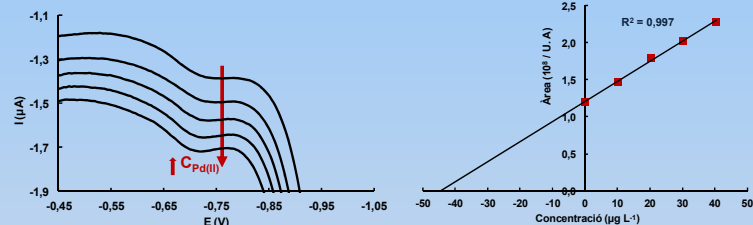
DADES DEL CALIBRATGE VOLTAMPEROMÈTRIC

ELÈCTRODES	Ex-situ SbSPCE	Bi _{sp} SPE
Regressió	y = 0,017x + 0,298	y = 0,027x + 0,882
R ²	0,997	0,993
Interval lineal (µg L ⁻¹) *	11,5 – 100,3	24,0 – 100,1
LOD (µg L ⁻¹)	3,4	7,2

* El valor més petit de l'interval lineal es considera a partir del LOQ.



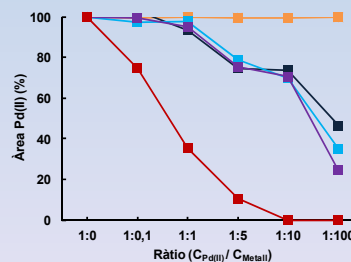
DETERMINACIÓ DE Pd(II) EN AIGUA DE L'AIXETA



Tècnica	Concentració (µg L ⁻¹)	% RSD
AdSV	178,6	0,28
ICP-MS	178,4	0,33

Amb un nivell de confiança del 95% no existeixen diferències significatives entre els resultats obtinguts mitjançant les dues tècniques.

INTERFERÈNCIES DEL Pd(II) AMB DIFERENTS METALLS



El Co(II) no interfereix en la determinació de Pd(II), mentre que el Zn(II), el Ni(II) i el Fe(III) fan disminuir aproximadament en un 20% l'àrea del pic de Pd(II) a un ratió de 1:10, i el Pb(II) fa disminuir aproximadament en un 20% l'àrea del pic del Pd(II) a un ratió de només 1:0,1.

CONCLUSIONS

- > L'electrode *ex-situ* SbSPCE presenta un LOD i un LOQ més baixos i un interval de linealitat més ampli que l'electrode Bi_{sp}SPE.
- > L'electrode *ex-situ* SbSPCE es pot utilitzar per un nombre elevat de mesures sense que presenti signes de degradació o pèrdues de sensibilitat.
- > La presència de Co(II) en solució no interfereix a l'hora de determinar el Pd(II), en canvi el Zn(II), el Fe(III) i el Ni(II) mostren una certa interferència amb el Pd(II). Per últim, la presència de Pb(II) en solució presenta una elevada interferència amb el Pd(II).

AGRAÏMENTS

Els autors agraeixen el suport del Ministerio Español de Economía y Competitividad (projecte CTQ2012-32863) i de la Generalitat de Catalunya (projecte 2014SGR269).

REFERÈNCIES

- [1] C. Van der Horst, B. Silwana, E. Iwuoha, V. Somerset, *Stripping voltammetric determination of palladium, platinum and rhodium in freshwater and sediment samples from south African water resources*, J. Envir. Sci. Health 2012, 13, 2084.
- [2] N. Serrano, J. M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban, *Antimony-based electrodes for analytical determinations*, Trends in Analytical Chemistry 2016, 77, 203.