

J. Puy-Llovera, C. Pérez-Ràfols, N. Serrano, J.M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban

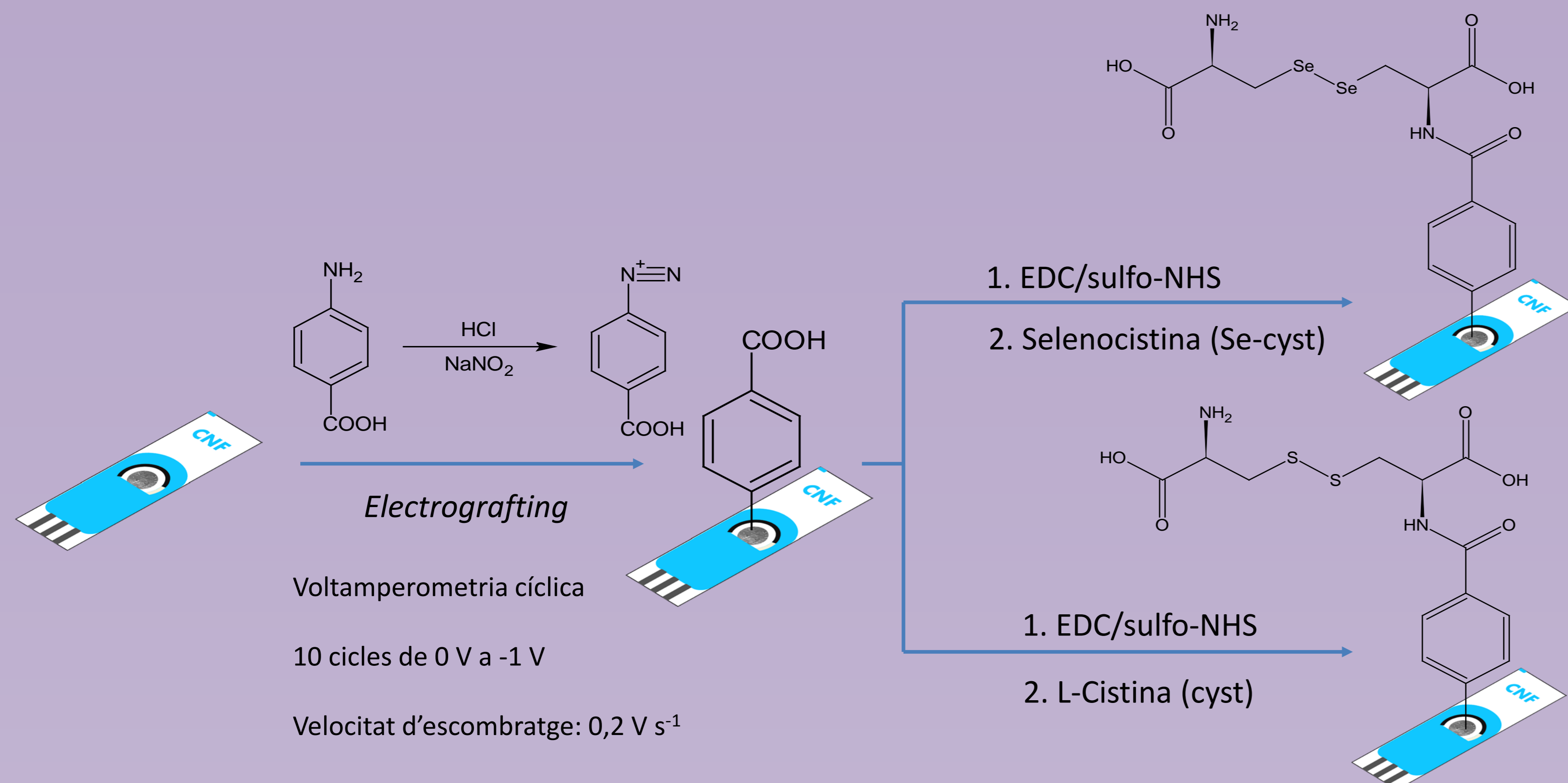
Departament d'Enginyeria Química i de Química Analítica, Facultat de Química, Universitat de Barcelona,
Martí i Franquès 1-11, 08028 – Barcelona (Espanya) Telèfon: (+34)934033701, Correu electrònic: jpuylov7@alumnes.ub.edu

Introducció

La monitorització de metalls pesants en aigües i sòls és crucial per a la salut humana i el medi ambient [1]. Les tècniques voltamperomètriques han estat àmpliament utilitzades per determinar metalls pesants. Tradicionalment l'elèctrode de mercuri era el més utilitzat però la toxicitat d'aquest metall ha fet que es desenvolupin altres elèctrodes alternatius. En aquest sentit, els elèctrodes serigrafats contenen els tres elèctrodes integrats en un mateix dispositiu. En particular, la superfície de l'elèctrode de treball pot estar formada per materials de diferent naturalesa, sent la més usual de carboni. A més, aquestes superfícies es poden modificar per tal d'augmentar-ne la seva sensibilitat o selectivitat respecte a l'anàlisi [2].

Aquest treball se centra en utilitzar diferents biomolècules per modificar un elèctrode serigrafat de nanofibres de carboni (SPCNFE) i posteriorment avaluar-ne la seva bondat per a la determinació de metalls pesants en mostres naturals. La immobilització de la biomolècula en la superfície de l'elèctrode és un procés crític en la modificació. En aquest treball s'han immobilitzat diferents molècules per *electrografting* i els elèctrodes resultants s'han caracteritzat analíticament per voltamperometria de redissolució anòdica (ASV) utilitzant un sistema model de Cd(II) i Pb(II). Posteriorment, s'ha realitzat la determinació d'aquests metalls en un mostra natural.

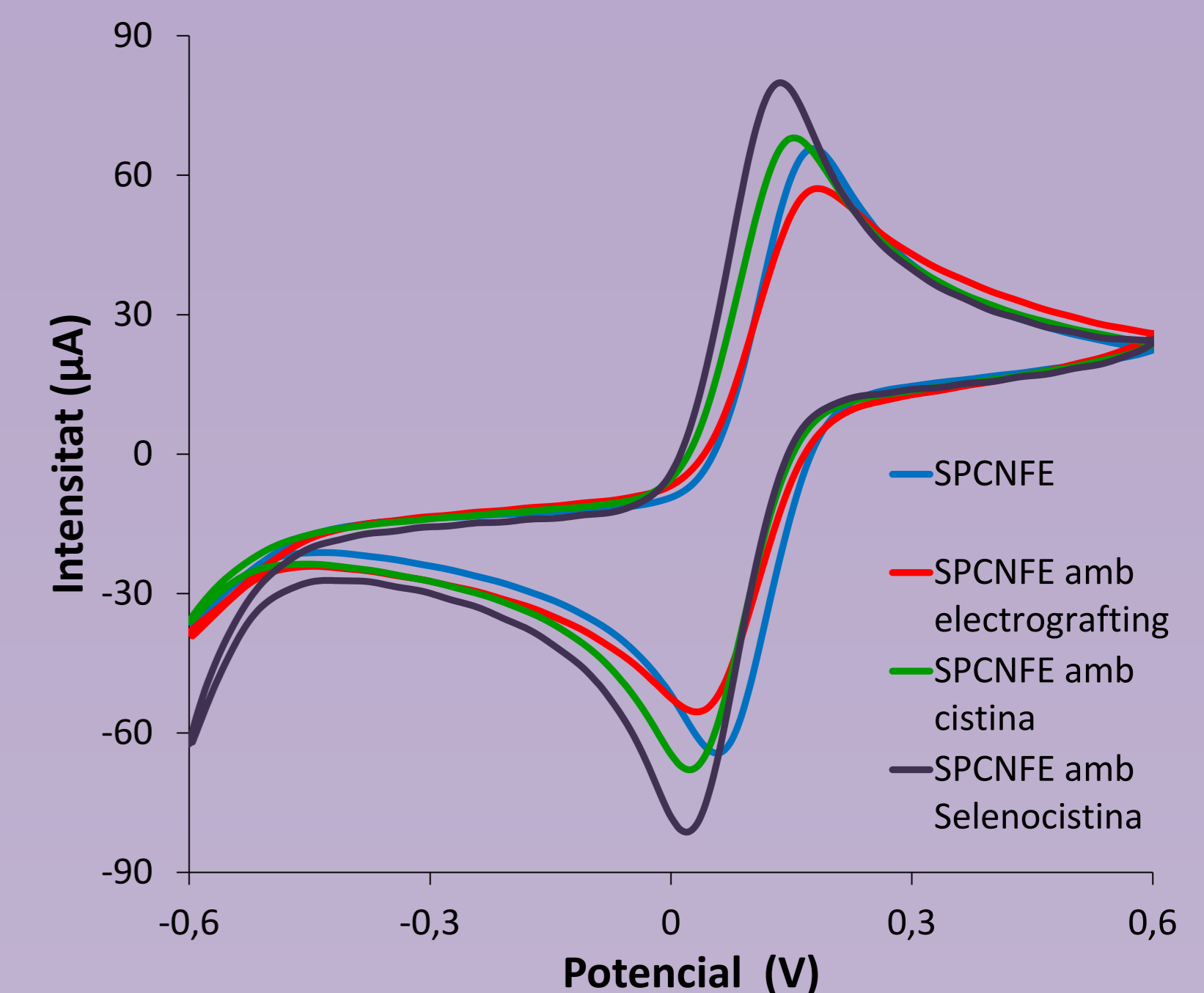
Procés de modificació de l'elèctrode serigrafat



Caracterització de l'elèctrode

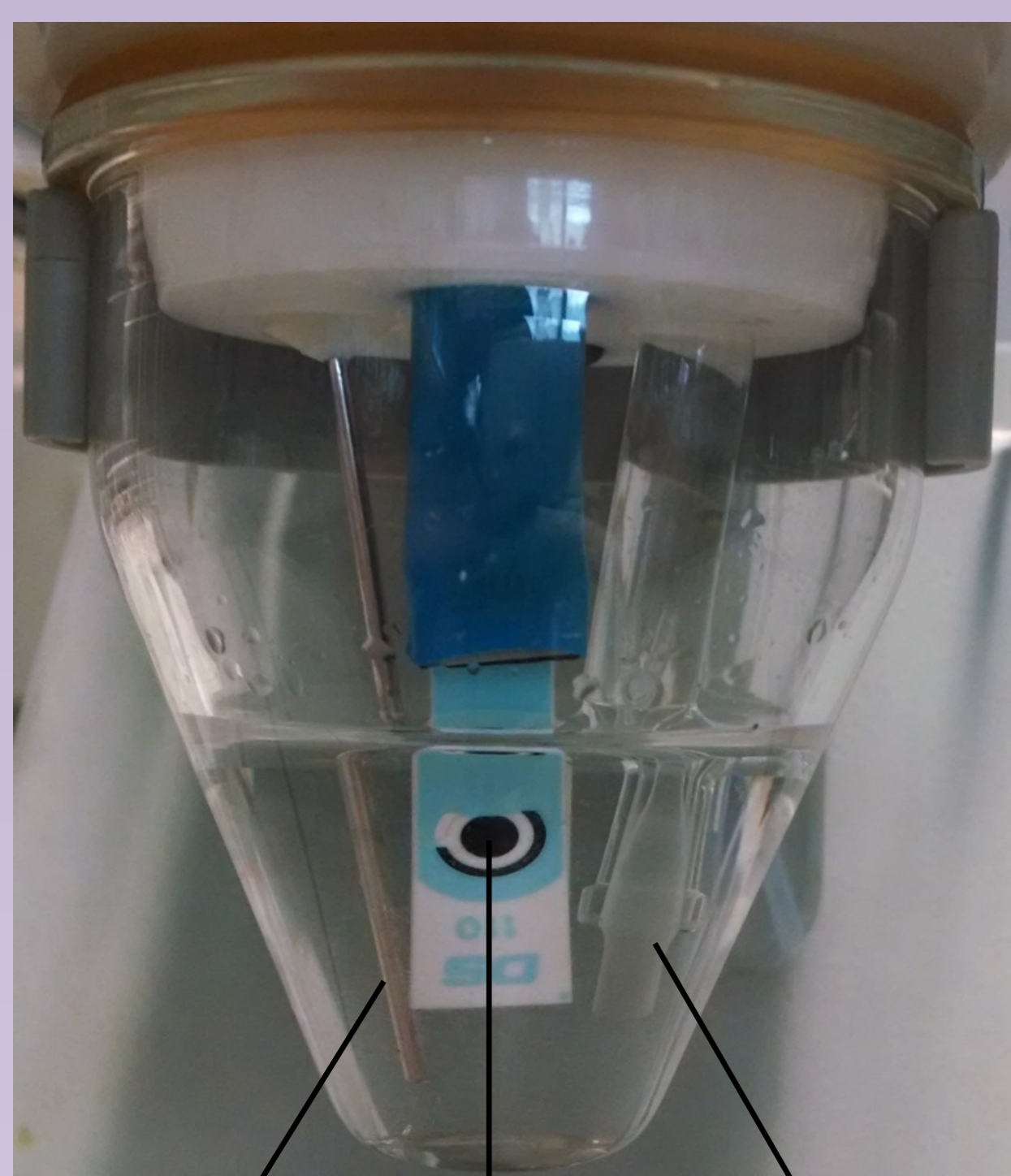


Addició de la gota en el SPCNFE



L'elèctrode s'ha caracteritzat per voltamperometria cíclica en un medi de ferrocianur/ ferricianur en tampó fosfat (pH=7,4)

Mesura de metalls pesants per ASV



Condicions de mesura:

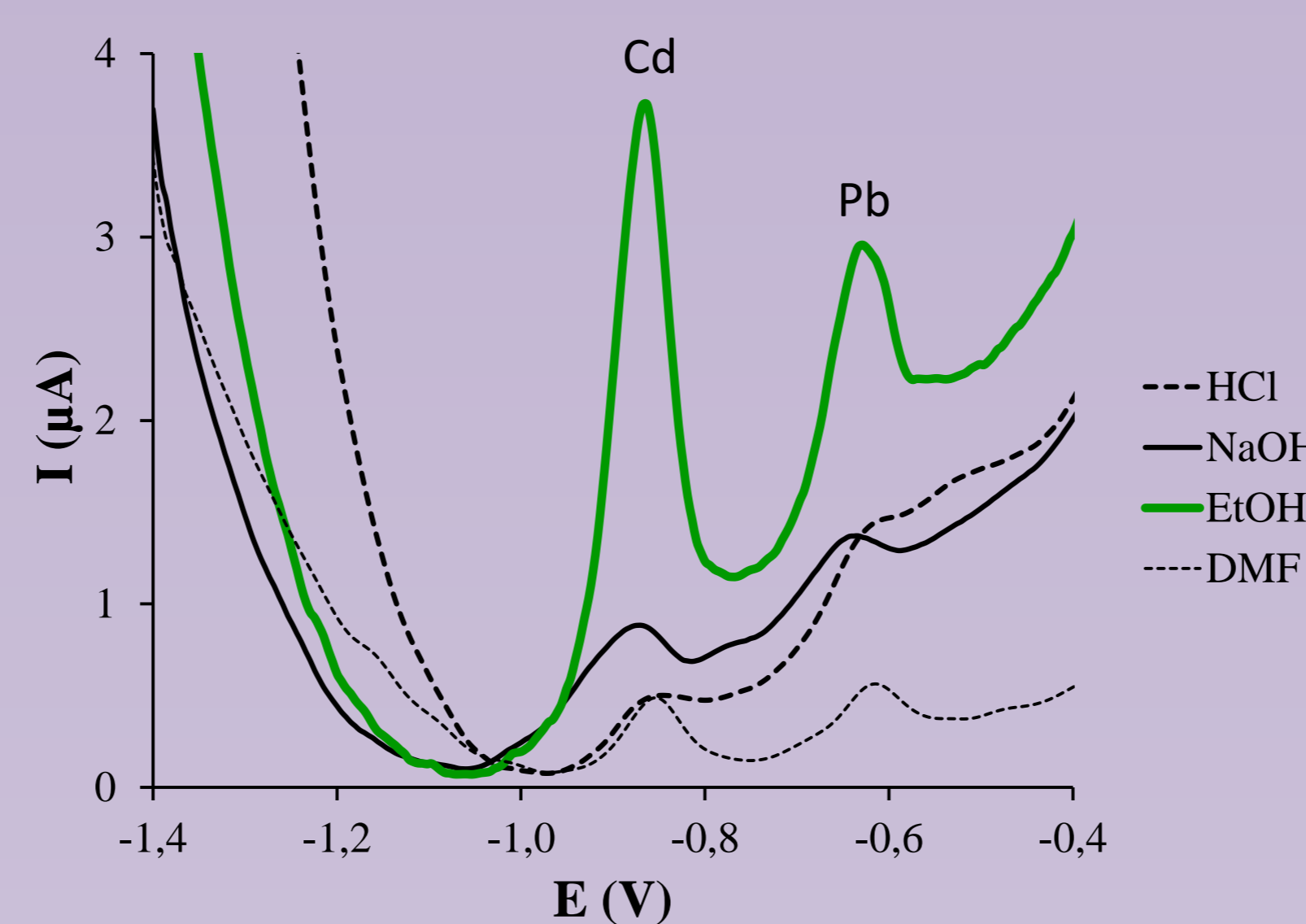
Temps de deposició: 120 s
Potencial de deposició: -1,4 V
Solució tampó acètic/acetat (pH = 4,5)

Elèctrode de treball (SPCNFE)

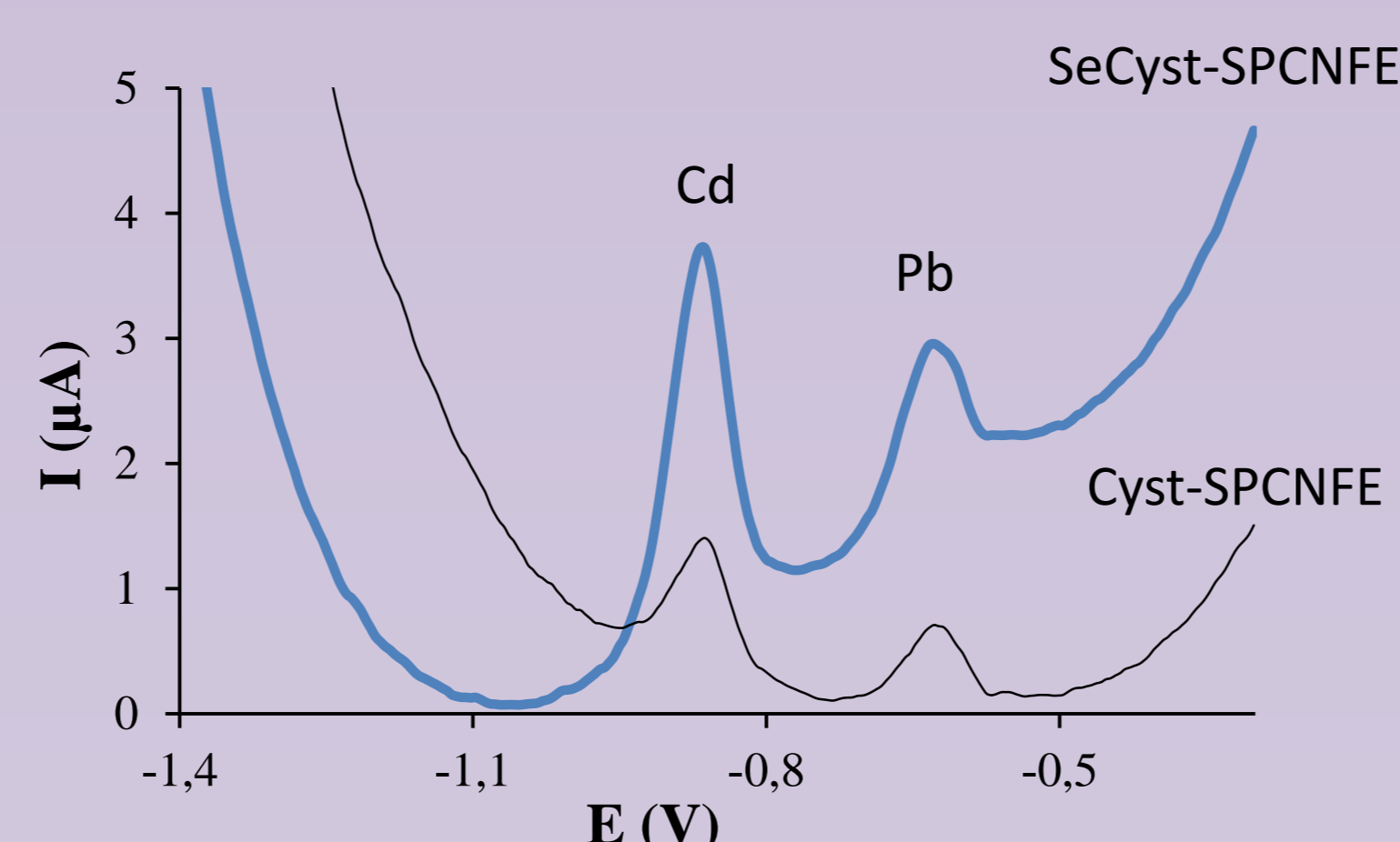
Elèctrode de referència (Ag/AgCl)

Elèctrode auxiliar (Pt)

Avaluació dels dissolvents en el procés de modificació



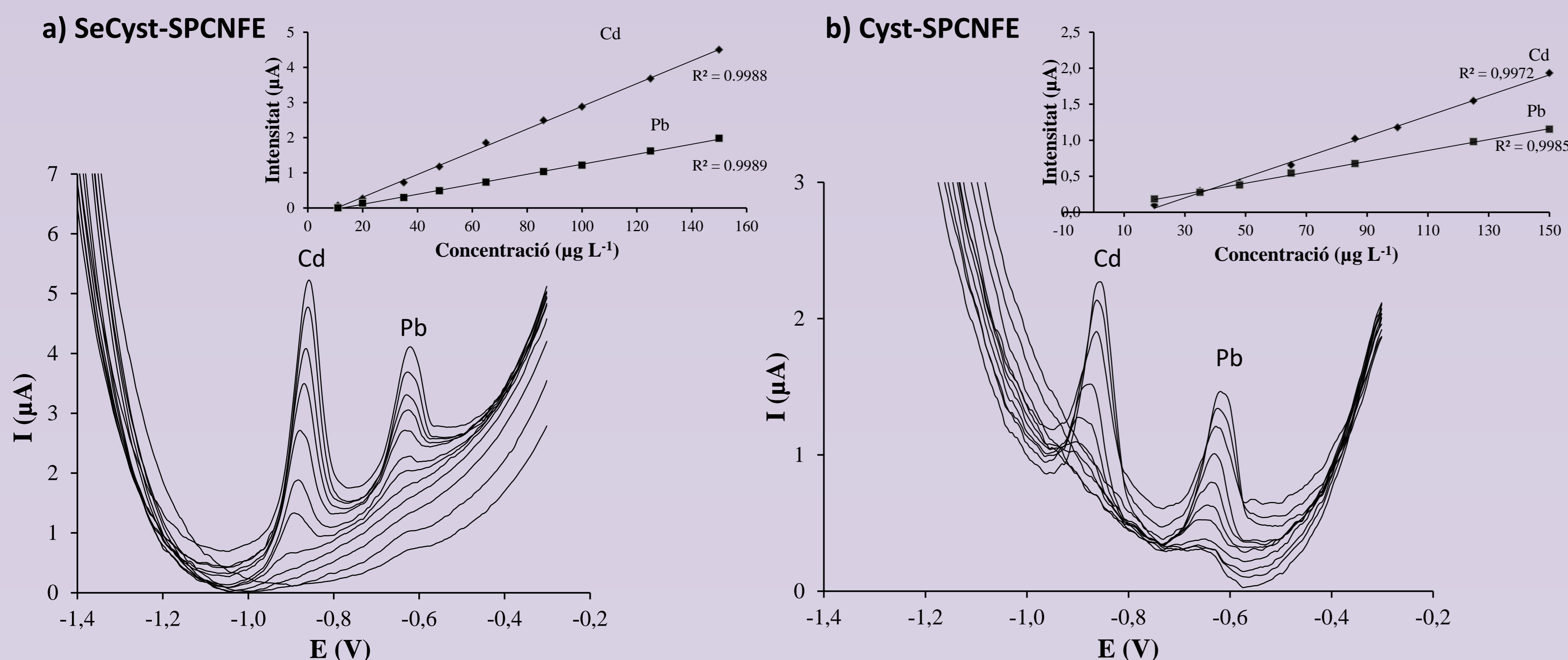
L'elèctrode serigrafat modificat utilitzant EtOH com a dissolvent de la Selenocistina és el que dona més senyal



Comparativa dels voltamperogrames obtinguts amb els dos elèctrodes modificats utilitzant etanol com a dissolvent

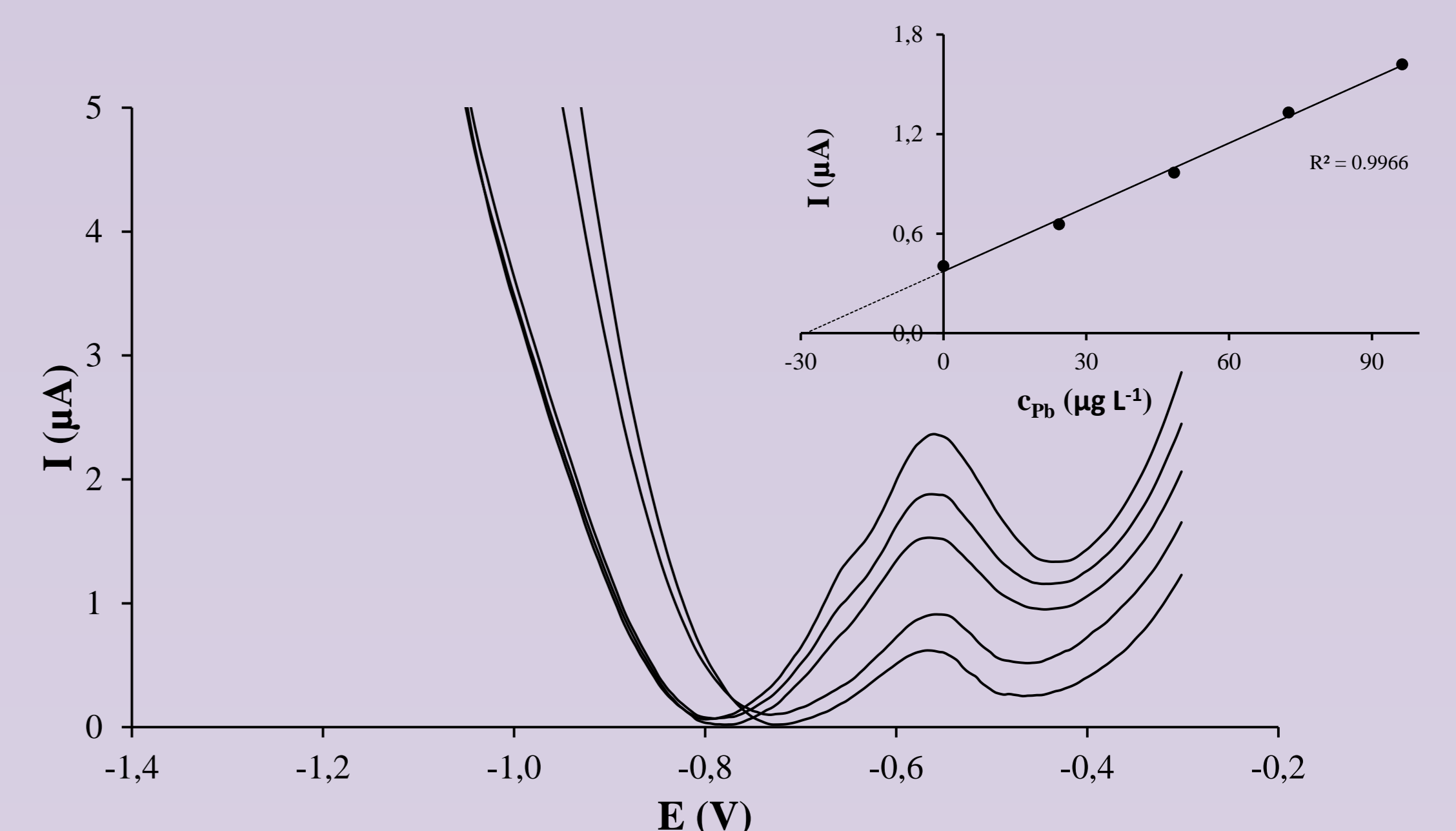
	Cyst-SPCNFE		Secyst-SPCNFE	
	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)
EtOH				
Sensibilitat (nA µg ⁻¹ L)	14,2 (0,3)	7,6 (0,1)	32,4 (0,4)	14,3 (0,2)
R ²	0,997	0,999	0,999	0,999
Interval lineal (µg L ⁻¹)	19,1 – 150,0	15,1 – 150,0	10,7 – 150,0	10,8 – 150,0
LOD (µg L ⁻¹)	5,7	4,5	3,2	3,2
HCl				
Sensibilitat (nA µg ⁻¹ L)	-	-	4,8 (0,2)	2,8 (0,1)
R ²	-	-	0,995	0,996
Interval lineal (µg L ⁻¹)	-	-	46,7 – 150,0	37,9 – 150
LOD (µg L ⁻¹)	-	-	14,0	11,4
DMF				
Sensibilitat (nA µg ⁻¹ L)	10,2 (0,5)	7,0 (0,3)	6,1 (0,2)	3,05 (0,09)
R ²	0,994	0,992	0,997	0,996
Interval lineal (µg L ⁻¹)	49,2 – 150,0	45,3 – 150,0	29,9 – 150,0	31,2 – 150,0
LOD (µg L ⁻¹)	14,7	13,6	9,0	9,4
NaOH				
Sensibilitat (nA µg ⁻¹ L)	8,3 (0,4)	3,6 (0,2)	4,8 (0,1)	3,84 (0,09)
R ²	0,993	0,993	0,996	0,998
Interval lineal (µg L ⁻¹)	51,8 – 150,0	43,4 – 150,0	30,8 – 150,0	25,1 – 150,0
LOD (µg L ⁻¹)	15,5	13,0	9,2	7,5

Avaluació dels diferents lligands utilitzats en la modificació



Voltamperogrames obtinguts en augmentar la concentració de Pb(II) i Cd(II) utilitzant un elèctrode SeCyst-SPCNFE (a) i Cyst-SPCNFE (b).

Determinació de Pb(II) i Cd(II) en un MCR



	Pb(II)		Cd(II)		
	c (µg L ⁻¹)	RSD (%)	Error relatiu (%)	c (µg L ⁻¹)	RSD (%)
SeCyst-SPCNFE	51,0	3,2	2,6	n.q.	—
MCR	49,7	3,4	—	5,09	3,9

n=3 en RSD (%); n.q. no s'ha quantificat.

Conclusions

S'ha dut a terme satisfactòriament la modificació de l'elèctrode serigrafat amb els lligands Cistina i Selenocistina mitjançant el procés d'*electrografting*.

La sensibilitat en la determinació de Cd(II) i Pb(II) és més gran quan s'utilitza etanol com a dissolvent.

El SeCyst-SPCNFE és l'elèctrode que presenta millor sensibilitat en la determinació de metalls pesants.

El Secyst-SPCNFE s'ha aplicat amb èxit a la determinació simultània de Pb(II) i Cd(II) en una aigua residual. El Pb(II) s'ha pogut quantificar amb bona exactitud i precisió: RSD = 3,2 % i error relatiu = 2,6 %. El Cd(II) s'ha detectat però no s'ha pogut quantificar perquè es trobava a concentracions inferiors al seu límit de quantificació.

Referències

- [1] C. Pérez-Ràfols, N. Serrano, J. M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban, *Talanta* 155 (2016) 8-13.
- [2] C. Pérez-Ràfols, N. Serrano, J. M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban, *Talanta* 144 (2015) 569 - 573.

Agraïments

Aquest treball ha estat finançat per la Generalitat de Catalunya (Projecte 2014SGR269).