

DETERMINACION DE LOS ESTADOS DE OXIDACION
DEL ARSENICO MEDIANTE VOLTAMETRIA
DE DESPOJO CATODICO

G. González y L. Araujo
Laboratorio de Electroquímica
Facultad de Ingeniería
Universidad del Zulia
Maracaibo, Venezuela

RESUMEN

Se determinó As^{3+} y As^{5+} utilizando la voltametría de despojo catódico en el modo pulso diferencial (VDCPD) sobre un electrodo de Hg-Cu formado "in situ" en una solución ácida de 30.0 ppm de Cu^{2+} , y usando como electrodo de referencia Ag/AgCl. El rendimiento en la determinación de As^{5+} como As^{3+} después de reducido y destilado fue del 85 al 91%. La técnica usada presentó un límite de detección de 2.0 ppb de As^{3+} con desviación estandar relativa de 10.52%. Se trataron muestras de arsenicales orgánicos con la mezcla digestora $HNO_3-HClO_4-H_2SO_4$ en proporción 23:23:1 y se comprobó la ruptura del enlace $As-CH_2COOH$, siendo la mezcla ineficiente para romper el enlace $As-CH_3$.

ABSTRACT

As^{3+} and As^{5+} were determined by differential pulse cathodic stripping voltammetry (DPCSV) in an acidic solution containing 30.0 ppm of Cu^{2+} . So that, a Hg-Cu working electrode was used. All the potentials are reported vs a Ag/AgCl reference electrode. Recuperation was ranged between 85 to 91% for the determination of As^{5+} by the reduction-destillation method. A detection limit of 2.0ppb of As^{3+} and relative standard deviation of 10.52% were found during this work. Organic arsenic compounds were digested by means of the $HNO_3 - HClO_4-H_2SO_4$ (23:23:1) mixture. The $As-CH_2COOH$ bond was broken but the $As-CH_3$ bond was not.

INTRODUCCION

El nivel de concentración de arsénico permisible (1) en abastecimiento de agua potable es de 10.0ppb, permitiéndose un máximo de 50.0 ppb, aunque la concentración deseable es cero.

La especie As^{5+} parece ser la más estable termodinámicamente(2) y por lo tanto la más abundante en el medio ambiente. Los arsenicales orgánicos más comunes (3) son los ácidos metil y dimetil arsénico, los cuales presentan alta resistencia a la degradación química. Sin embargo, el As^{3+} es la especie

más tóxica (4) y corresponde al estado de oxidación electroactivo, de allí que es necesario reducir el As^{5+} para someterlo al análisis electroquímico.

En este trabajo se implementó la determinación de arsénico por voltametría de despojo catódico en el modo pulso diferencial. Esta técnica electroquímica permite determinar As^{3+} a nivel de trazas (ppb) y diferenciar sus estados de oxidación. La determinación de arsénico por VDCPD se efectuó según el mecanismo de la técnica directa en donde el As^{3+} (especie electroactiva) no es depositado directamente sobre el mercurio, sino sobre un electrodo Hg/Cu formado "in situ". El factor decisivo para la determinación del As^{3+} por VDCPD es la presencia de cobre 2^+ en la solución, cuya concentración debe mantenerse constante, puesto que se ha demostrado (5) que hay aumento de la intensidad de corriente, para una concentración constante de As^{3+} a medida que el ión Cu^{2+} aumenta en la solución hasta 120.0 ppm. En este trabajo se usó 30.0 ppm de Cu^{2+} por exhibir picos más simétricos y con mayor sensibilidad.

Se seleccionó el método de reducción-destilación de Davis P. y colaboradores (6), por ofrecer las ventajas de emplear corto tiempo (12 minutos) para una reducción cuantitativa y la eliminación de interferencias de otros metales por medio de la destilación del As^{3+} como tricloruro de arsénico.

PARTE EXPERIMENTAL

PROCEDIMIENTO

Se empleó solución madre de 1000 ppm. de As^{3+} y de As^{5+} preparada a partir de As_2O_3 (99,5%) y As_2O_5 (100%). Las soluciones de trabajo se obtuvieron por dilución con HCl 1.0M (electrolito soporte) en el momento de ser utilizadas. En la preparación de todas las soluciones se empleó agua destilada desionizada. La voltametría de despojo catódico en el modo pulso diferencial (Polarógrafo PAR 174A) del As^{3+} se efectuó sobre un electrodo de Hg-Cu formado "in situ" sobre una gota fija del electrodo de gota colgante de mercurio (metrohm E-410), como electrodo auxiliar y de referencia se usaron malla de Pt y Ag/AgCl, respectivamente. Todo el sistema fue desaireado por medio de un flujo de N_2 . El As^{5+} se re-

dujo a As^{3+} mediante el método de reducción destilación (6) con modificación del volumen del reductor y del electrolito soporte usado como colector del gas $AsCl_3$. La reducción y destilación se llevó a cabo usando un bloque de aluminio construido en el Laboratorio.

RESULTADOS Y DISCUSION

DETERMINACION DE As^{3+}

La determinación de As^{3+} mediante voltametría de despojo catódico (VDCPD) sobre un electrodo de mercurio de gota fija, requiere de la presencia de 2.0 a 120.0 ppm de Cu^{2+} (7,8) en el medio electrolítico con el fin de formar "in situ" el sustrato Hg-Cu durante la electrodeposición del arsénico. En la figura 1 se demuestra la utilidad de la presencia de 5.0ppm de Cu^{2+} al realizar una voltametría catódica de 10.0ppm de As^{3+} sobre un electrodo de mercurio de gota colgante (Fig. 1a), donde pueden apreciarse las reducciones del As^{3+} a As^0 y del As^0 a As^{3-} sobre el sustrato Hg-Cu. En la VDCPD la reducción As^{3+} a As^0 es la que ocurre durante la etapa de electrodeposición y la reducción de As^0 a As^{3-} durante la polarización catódica, señal ésta correspondiente a la corriente medida. Por el contrario, si el Cu^{2+} no está presente en el medio electrolítico (Fig. 1b) no se observa la reducción del arsénico que es cuantificada en VDCPD. En consecuencia, en este trabajo se emplea un electrodo de Hg-Cu formado "in situ". En la Tabla 1 puede observarse que la concentración de Cu^{2+} utilizada

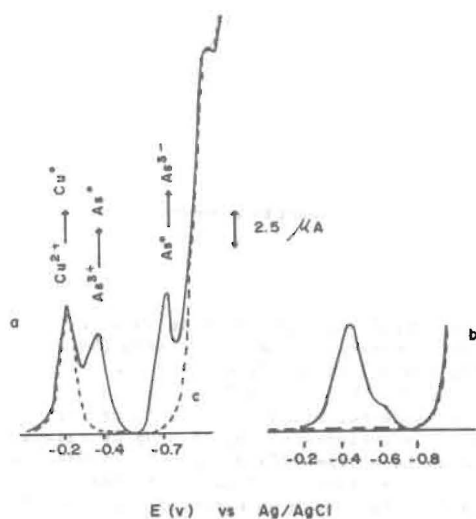


FIGURA N° 1. Voltametría catódica de soluciones de arsénico (As^{3+}): a) en presencia de 5 ppm de Cu^{2+} b) en ausencia de Cu^{2+} c) solución blanco.

fue de 30.0 ppm, ya que para una concentración fija de arsénico (1.0 ppm) este contenido de Cu^{2+} dió la señal más simétrica y de mayor altura en comparación a la obtenida cuando se usó una concentración menor de cobre. Utilizando los parámetros experimentales óptimos encontrados y reportados en la Tabla 1, se realizó la VDCPD de soluciones de As^{3+} con concentraciones comprendidas entre 1.0 y 50.0 ppb. Cada punto de las curvas de calibración mostradas en la Fig. 2 es el resultado promedio de 3 voltagramas. En las curvas de calibración se observa buena linealidad y el hecho de pasar por el origen indica la posibilidad de utilizar adición estándar para cuantificar As^{3+} en muestras. La concentración mínima detectable bajo las condiciones expuestas fue de 2.0 ppb, con desviación estándar relativa de 10.52% en nueve determinaciones. En la Fig. 3 se muestran voltagramas típicos.

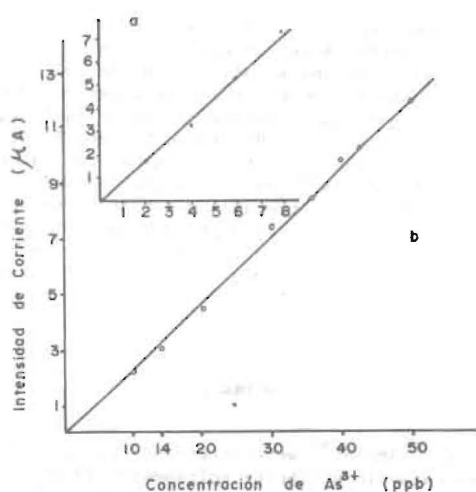


FIGURA N° 2. Curvas de calibración de las voltametrías de despojo catódico con pulso diferencial de As^{3+} en 30 ppm Cu^{2+} y HCl 1.0 M: a) 1 a 8 ppb, $t_d = 2$ min. b) 10 a 50 ppb, $t_d = 1$ min.

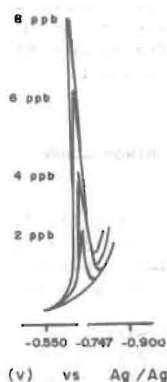


FIGURA N° 3. Voltagramas típicos obtenidos del despojo catódico de As^{3+} en el rango de 2 a 8 ppb.

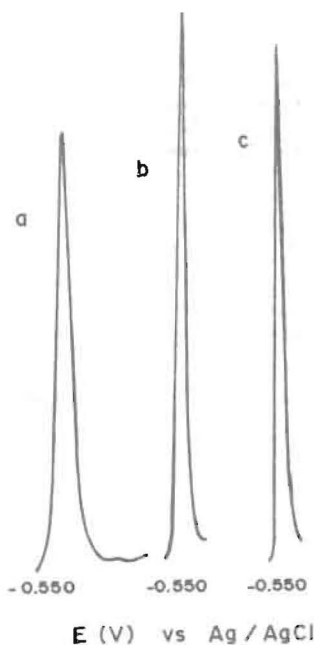


FIGURA Nº 4. Efecto del volumen de Cu_2Cl_2 usado en la reducción destilación de 1 ppm de As^{5+} . a) 0.7 ml b) 1.5 ml c) 2.0 ml.

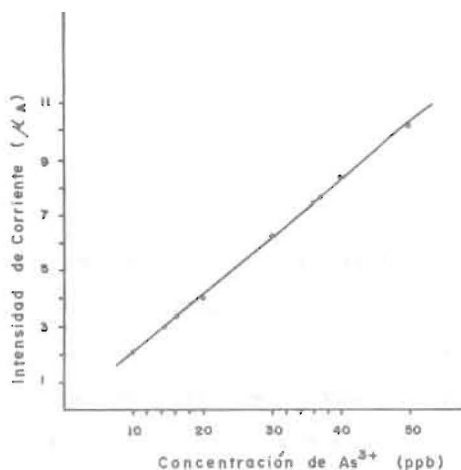


FIGURA Nº 5. Curva de calibración de la voltametría de despojo catódico con pulso diferencial de patrones de As^{5+} reducidos - destilados, en 30 ppm Cu^{2+} y HCl 1.0 M, $t_d=1$ min.

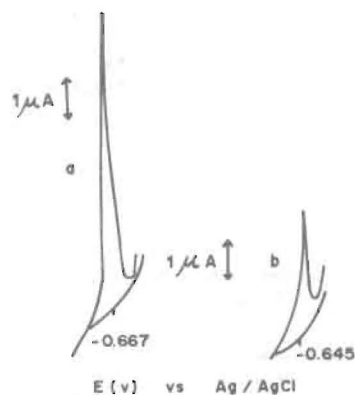


FIGURA Nº 6. Voltagramas de despojo catódico de soluciones de: a) 36.0 y b) 14.3 ppb de As^{3+} proveniente de la sal disódica del ácido acetarsónico.

DETERMINACION DE As^{5+} PREVIA REDUCCION A As^{3+}

Las soluciones estándar de As^{5+} se sometieron al proceso de reducción destilación (6) con las siguientes variantes: 1.5 ml de Cu_2Cl_2 y 50 ml del electrolito soporte (HCl 0.705M) usado como colector, mejorando así la recuperación del método como puede observarse en la Fig. 4. Para el calentamiento se utilizó un bloque de aluminio forrado en asbesto y con perforaciones para introducir un termómetro, el tubo de reducción-destilación y una resistencia controlada mediante un reóstato. Inmediatamente después de la reducción se realizó la VDCPD del As^{3+} bajo las condiciones experimentales descritas anteriormente. La Fig. 5, representa una curva de calibración en el rango de 10.0 a 50.0 ppb de As^{5+} medido como As^{3+} , al igual que en la Fig. 2 esta curva pasa por el origen y se observa buena linealidad. La corriente obtenida se llevó a una curva de calibración reciente de As^{3+} , con el fin de calcular el porcentaje de recuperación del método, cuyos valores se reportan en la Tabla 2. Al comparar los porcentajes de recuperación con los reportados en la literatura (1), se comprobó que a las concentraciones de trabajo, la recuperación fue alta (85 a 91%). Una aplicación de este método es la determinación de arsénico en compuestos orgánicos, donde el arsénico presente pasa al estado de oxidación 5^+ como consecuencia del proceso de destrucción de la materia orgánica, una vez obtenido el As^{5+} se somete al método de reducción destilación y se detecta como As^{3+} total mediante VDCPD.

Como una aplicación de la técnica se analizó un medicamento veterinario que contiene la sal disódica del ácido acetarsónico ($C_2H_3AsNa_2O_5$) al 5%, utilizando la mezcla digestora $HNO_3 - HClO_4 - H_2SO_4$ en la proporción 23:23:1. En la Figura 6 se representan los voltagramas obtenidos, reflejando los mis-

mos la ruptura del enlace arsénico-carbono y correspondiendo a 36.0 y 14.3ppb de As^{5+} presente en las alícuotas analizadas. Se comprobó que la misma mezcla digestora no rompe enlaces $As - CH_3$, ya que al tratar muestras de otro medicamento veterinario que contiene la sal disódica del ácido metil arsénico, no se detectó ninguna señal.

TABLA No. 1

CONDICIONES OPERACIONALES OPTIMAS EMPLEADAS EN LAS VOLTAMETRIAS DE DESPOJO CATODICO	
Tiempo de desaireación	3 minutos
Potencial de deposición	-0.550
Velocidad de Polarización	2 mV/seg
Frecuencia del pulso	0.5 seg
Amplitud del pulso	75 mV
Tamaño de la gota	10 divisiones
Sensibilidad	0.02 mA
Concentración Cu^{2+}	30.0 ppm

TABLA No. 2

PORCENTAJE DE RECUPERACION DE As^{5+} SOMETIDOS AL PROCESO DE REDUCCION-DESTILACION	
Concentración de As^{5+} (ppb)	% Recuperación
10.0	91
20.0	88
30.0	89
40.0	86
50.0	85

CONCLUSIONES

- Mediante la VDC con pulso diferencial sobre un electrodo de Hg-Cu formado "in situ" en presencia de 30.0ppm de Cu^{2+} se obtuvo una concentración mínima detectable de 2.0ppb de As^{3+} , con % DSR de 10.52 en nueve determinaciones.
- El porcentaje de recuperación del método de re-

ducción-destilación de 10.0 a 50.0ppb de As^{5+} fue del orden de 85 a 91%.

- El uso de la mezcla $HNO_3 - HClO_4 - H_2SO_4$ en la proporción 23:23:1 no garantiza la determinación del arsénico total (inorgánico + orgánico), cuando el arsénico está enlazado al grupo metilo.

REFERENCIAS

- BULDINI, R.; DONATELLA, F.; QUINTILIO, Z.: "Mikrochim" Acta 1, 71(1980)
- ANDREAE, M.: "Deep-Sea Res", 25, 391(1978).
- BRAMAN, R.; FOREBACK, C.: "Science", 182, 1247(1973).
- WORLD HEALTH ORGANIZATION: "Environmental Health Criteria 18 (Arsenic)", WHO publications, 1981, p. 30.
- HENZE, G.: Mikrochim. Acta, 2, 343 (1981).
- DAVIS, P.; DULUDE, G.; GRIFFIN, R.; MATSON, W. and ZINK, E.: "Anal. Chem.", 50 (1), 137(1978).
- SADANA, R.: "Anal. Chem." 55(2), 304 (1983).
- HENZE, G.: "Mikrochim". Acta, 2, 343 (1981).

Recibido el 23 de Febrero de 1989