

L. ARAUJO y G. GONZALEZ
Laboratorio de Electroquímica
Ciclo Básico
Facultad de Ingeniería
Universidad del Zulia
Maracaibo, Venezuela

RESUMEN

Se modificó el proceso de reducción química del $As(5+)$ a $As(3+)$ con $NaHSO_3$ y Na_2SO_3 en medio HCl , a fin de adaptarlo a la determinación de $As(3+)$ mediante voltametría de despojo anódico. Como reductor se seleccionó Na_2SO_3 en H_2SO_4 . Esta técnica electroquímica, se realizó con un electrodo de disco de oro vs $Ag/AgCl$ y platino como electrodo auxiliar y se aplicó a la determinación de arsénico en lixiviados de tres muestras de carbón. En la muestra "a" no se encontró arsénico, mientras que en la muestra "b" se encontró $As(3+)$ y $As(5+)$ y en "c" solamente $As(5+)$.

ABSTRACT

Chemical reduction procedure of $As(5+)$ to $As(3+)$ involving the use of $NaHSO_3$ and Na_2SO_3 in HCl medium was modified, to determine arsenic by anodic stripping voltammetry. Na_2SO_3 in H_2SO_4 was selected as the reductant. This electrochemical technique was developed using a disk of gold as the working electrode, the potential difference was measured vs a $Ag/AgCl$ reference electrode. Platinum was used as the counter electrode. The technique was applied to three samples of coal. Arsenic was not found in sample "a", while in sample "b" arsenic ($3+$) and arsenic ($5+$), were found. Only $As(5+)$ was detected in sample "c".

INTRODUCCION

Para hacer determinaciones de arsénico en muestras, además de reducir el $As(5+)$ a $As(3+)$ se requiere estudiar las interferencias más probables, a fin de evitar su presencia en el método de reducción seleccionado y eliminarlas durante el tratamiento previo a su determinación.

Existen elementos que interfieren en la determinación de $As(3+)$ dependiendo de la técnica electroquímica usada, así por ej. el Cu^{++} interfiere en voltametría de despojo anódico del $As(3+)$ sobre un electrodo de oro, pero su presencia es indispensable en la determinación de $As(3+)$ mediante voltametría de

REDUCCION QUIMICA DE $As(5+)$ Y SU DETERMINACION POR VOLTAMETRIA DE DESPOJO ANODICO

despojo catódico con electrodo de mercurio(1).

Debido a que el arsénico pentavalente no es electroactivo [2], es necesario reducirlo previamente a $As(3+)$ con el fin de analizarlo mediante voltametría de despojo anódico con pulso diferencial. El mismo tratamiento debe hacerse a aquellas muestras que se someten a destrucción de la materia orgánica con ácidos fuertemente oxidantes, por ej.: HNO_3 y $HClO_4$, ya que el $As(3+)$ presente se oxida a $As(5+)$, algunos de los reductores usados son KI , Cu_2Cl_2 , N_2H_4 , H_2SO_4 y NH_2OH . HCl . Forsberg y colaboradores [3] encontraron que las señales de oxidación de estos reductores ocurren en la zona de potencial correspondiente a la oxidación de arsénico, representando por lo tanto una interferencia en el análisis de este último elemento. Alternativas de extracción y cambios de solución electrolítica para efectuar las etapas de preconcentración y despojo en la voltametría de despojo anódico, no han mejorado la detección de arsénico previamente reducido por estos métodos.

Otros agentes reductores que se han recomendado son el $LiAlH_4$, $Zn(Hg)$, SO_2 , $NaHSO_3$ y Na_2SO_3 [4,5] en medio HCl . Estos 2 últimos reductores han presentado entre 96 a 99% de eficiencia en la reducción de $As(5+)$, comprobada mediante polarografía. También se ha reportado [3] la efectividad reductora del Na_2SO_3 en $HClO_4$ con un 97.2± 6.9% sobre $As(5+)$ para visualizar $As(3+)$ con voltametría de despojo anódico en el modo pulso diferencial usando un electrodo de alambre de oro. El uso del $HClO_4$ amerita condiciones especiales de trabajo, razón por la cual el $HClO_4$ se excluye de esta investigación.

Con base en los altos rendimientos señalados para los métodos de reducción discutidos anteriormente, los mismos se evaluaron y se optimizaron en este trabajo para realizar VDA del arsénico, demostrándose que además del reductor es importante también el tipo de ácido usado cuando se emplea un electrodo de oro como electrodo de trabajo. Resultando ser el Na_2SO_3 en H_2SO_4 la mejor combinación para reducir $As(5+)$ a $As(3+)$ y su detección con VDA. El método se aplicó a tres muestras de lixiviados ácidos de carbón, donde se determinó el arsénico presente como $As(3+)$ y como $As(5+)$.

PARTE EXPERIMENTAL

Procedimiento:

La reducción de soluciones de 1.0ppm de As(5+), el estudio de la interferencia causada por Zn(2+); Fe(3+); Ni(2+); Pb(2+) y Cu(2+) y la aplicación del método a la reducción del As(5+) a As(3+) contenido en lixiviados de Carbón, se hizo con un electrodo de disco de oro vs Ag/AgCl con alambre de platino como difusor y electrodo auxiliar de malla de platino. Todos los reactivos fueron grado analítico y se prepararon soluciones madre frescas de 1.0 mg/ml. Se utilizó agua destilada desionizada. La VDA (Polarógrafo PAR 174) se trabajó a un potencial de deposición de -0.300V durante 10 a 15 seg. y a velocidades de polarización de 5 a 10 mV/seg [6].

Los lixiviados de las muestras de carbón se efectuaron con una solución de ácido sulfúrico 0.1M (Electrolito soporte), ya que la mayor extracción del contenido de metales se hace en soluciones con pH ácido [7]. Aproximadamente 3.5g de carbón de cada muestra se sometió a lixiviaciones durante 24 horas, luego, se filtró y se aforó a 25ml, se usaron 10.00ml para leer As³⁺ de inmediato.

RESULTADOS Y DISCUSION

Con la voltametría de despojo anódico en el modo pulso diferencial se puede detectar arsénico (3+), a niveles inferiores a 4.0ppb en medio H₂SO₄ 1.0 y 0.10M con un electrodo de disco de oro [8,9].

Considerando que el estado de oxidación 5+ del arsénico es más estable [10] y por lo tanto el más frecuente en las muestras donde se encuentra presente el arsénico y en aquellas que requieren previa oxidación de materia orgánica, y debido a que la especie electroquímicamente activa es el arsénico en su estado de oxidación (3+), se hace necesario reducir el As⁵⁺ a As³⁺ a fin de cuantificar el arsénico total mediante técnicas electroquímicas.

Utilizando soluciones patrón de As(5+), se evaluaron los métodos de reducción del NaHSO₃ y Na₂SO₃ en medio HCl [4,5]. Los voltagramas de la figura 1 corresponden a la voltametría de despojo anódico de soluciones de 1.0ppm de As(5+) sometidas a reducción. La respuesta obtenida con los dos reductores para el blanco (línea punteada) es prácticamente igual a la de la solución que contiene el analito, lo que indica la ausencia de señal para As(3+) en las soluciones. Este resultado hizo necesario introducir algunas variaciones en los métodos para mejorar la respuesta de reducción del As(5+).

Una modificación fue el empleo del H₂SO₄ concentrado en lugar del HCl y los voltagramas c y d de la figura No. 1 muestran los efectos de la sustitución del ácido.

El método que emplea la reducción con NaSO₃ da una señal bien definida y simétrica para el arsénico que se diferencia claramente del blanco que a su vez presenta baja corriente residual sin ninguna señal de oxidación. Con base en estos resultados se seleccionó este método con la modificación que implica el uso del H₂SO₄ concentrado. La reducción del As(5+) con sulfito de sodio y ácido sulfúrico fue estudiada en función del tiempo necesario al cual debe someterse la muestra a 90°C para obtener la mayor cantidad de As(5+) reducido a As(3+), la cual se refleja como la señal más alta obtenida durante las voltametrías de despojo anódico (VDA). En la tabla No. 1 se presenta la altura de la señal para el As(3+) desde 0 a 90 minutos de calentamiento, se observa que a partir de 50min. la señal alcanza su máxima altura y que al cabo de 90 min. la altura de la señal es casi constante. En consecuencia, se tomó como tiempo promedio de reducción 60 minutos. El porcentaje de recuperación de 1.0ppm As(5+) medido como As(3+) en estas condiciones de trabajo es de 87± 5% al ser comparada con la altura de la señal para una solución patrón de 1.0ppm de As(3+) no sometida al proceso de reducción.

El hecho de que el NaHSO₃ en medio H₂SO₄ haya resultado poco efectivo para visualizar la reducción de As(5+) a As(3+) mediante voltametría de despojo anódico (fig. 1c), indica que además del reductor el tipo de ácido es determinante en el proceso descrito.

El uso de H₂SO₄ en la reducción del As(5+) con Na₂SO₃ favorece el desarrollo de la voltametría de despojo anódico con electrodo de oro, ya que este es el electrolito soporte utilizado en la determinación de As(3+) y por otra parte, el HCl no es adecuado porque en este medio [8] el electrodo de oro presenta un rango de potencial corto para evaluar As(3+) con el mismo electrodo. En consecuencia no se evaluó el método que utiliza como reductor CuCl₂ en medio HCl(10).

Antes de hacer determinaciones en muestras, debe primero estudiarse con soluciones patrón las interferencias más probables y el método a seguir para cuantificar la especie de interés. Estos son los aspectos que se discuten a continuación.

Se investigó el comportamiento que como interferencias en la determinación de As(3+) mediante VDA y en forma individual pueden presentar las especies Cu(2+), Ni(2+), Zn(2+), Pb(2+) y Fe(3+). La selección de los metales se hizo en base a que algunos de ellos han sido reportados [11,12] como posibles interferencias para arsénico (3+) determinado por otras técnicas electroquímicas, así como también por sus concentraciones reportadas [13,14] en muestras de carbón.

Se estudió el efecto de 0.5; 1.0; 1.5; 2.0 y 11.8ppm de cada metal sobre 1.0ppm de As(3+) y se observó [11] que el Ni(2+), Fe(3+) y el Zn(2+) aún en la máxima concentración no interfieren, ya que la señal de oxidación del arsénico (3+) en presencia y en ausencia de estos metales muestra igual potencial pico y simetría.

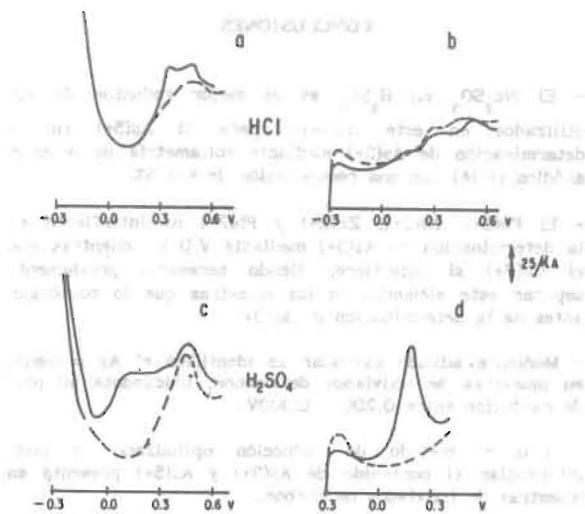


Fig. 1.- Voltagramas (V. D. A.) de 1,0 ppm As (5+) previamente REDUCIDO a As(3+) con NaHSO_3 (a y c) y Na_2SO_3 (b y d) en el medio ácido señalado. Voltagramas punteados = blanco.

TABLA # 1

Altura de la señal para la V.D.A. de As^{3+} en función del tiempo de reducción de As^{5+} con Na_2SO_3 y H_2SO_4 .

TIEMPO (min)	ALTURA (cm)
0	0.0
10	0.3
20	0.4
30	0.8
40	1.3
50	2.9
60	2.5
70	2.0
80	2.4
90	2.8

El plomo (2+) y el cobre (2+) sufren reducción y oxidación en el rango de potencial de interés para el arsénico, presentando picos de oxidación a -0.050 y a $+0.240\text{V}$ respectivamente. La separación entre los potenciales pico del $\text{Pb}(2+)$ y $\text{As}(3+)$ de alrededor de 150mV , es suficiente para evitar el solapamiento de las señales como puede observarse en las figuras 2a y 2b, donde además se aprecia que aún a la máxima concentración de $\text{Pb}(2+)$ se mantiene la altura de la señal del $\text{As}(3+)$ indicando que el $\text{Pb}(2+)$ no es interferencia. La presencia de 0.5ppm de $\text{Cu}(2+)$ afecta la detección de 1.0ppm de $\text{As}(3+)$. Como puede observarse en la figura 2c, donde la señal de la oxidación del

$\text{Cu}(2+)$ es mayor que la del $\text{As}(3+)$ a pesar de ser su concentración la mitad de la del $\text{As}(3+)$. Este comportamiento se atribuye a que el arsénico podría electrodepositarse en presencia de cobre en más de una capa o, a la formación de aleaciones superficiales, y en cualquiera de los casos ésta se oxida al mismo potencial pico de oxidación del cobre, incrementando de esta manera la señal de oxidación del cobre en presencia de arsénico. Este efecto se hace más marcado cuando las concentraciones de ambas especies $\text{Cu}(2+)$ y $\text{As}(3+)$ son similares, llegando incluso a evitar la determinación cuantitativa del $\text{As}(3+)$ como puede notarse en la figura 2d. Con base en estos resultados puede concluirse que una concentración mayor de 0.5ppm de $\text{Cu}(2+)$ resulta ser claramente una interferencia para la determinación de 1.0ppm de arsénico (3+) mediante voltametría de despojo anódico.

Los métodos analíticos más comunes para cuantificar las especies de interés en una muestra son el de la curva de calibración y el de adición estándar. Se ha reportado [8] la utilidad que presenta el primer método mencionado en la determinación de $\text{As}(3+)$ mediante VDA. Estas curvas de calibración no pasan por el origen, razón por la cual el conocimiento de la concentración de As^{3+} en una muestra no es a través de adición estándar bajo las condiciones de este estudio, sino a través de curva de calibración recién obtenida. La aplicabilidad del método de adición estándar se limita solamente a determinaciones cualitativas, favoreciendo así la identificación del arsénico, cuyo potencial de oxidación varía según la matriz en la cual se estudie.

La investigación realizada se aplicó a la determinación de arsénico $3+$ y $5+$ previamente reducido con Na_2SO_3 en H_2SO_4 0.1M , en tres muestras de lixiviados ácidos de carbón. En matriz de carbón el pico de oxidación del arsénico se encontró entre 0.200 y 0.300V . En la cuantificación de $\text{As}(3+)$, y $\text{As}(5+)$ determinado como As total menos $\text{As}(3+)$, la VDA se hizo por triplicado para cada muestra, antes y después de salpicar con solución concentrada de $\text{As}(3+)$. Resultados típicos se muestran en la figura 3. Al analizar $\text{As}(3+)$ en los lixiviados se observó su presencia únicamente en la muestra "b", lo cual se pone de manifiesto con el crecimiento de la señal al hacer la adición de la solución patrón de $\text{As}(3+)$. Al determinar As total como $\text{As}(3+)$ después de la reducción del $\text{As}(5+)$ contenido en las muestras, se obtuvo señal para arsénico en las muestras "b" y "c". La correspondencia del potencial pico con y sin el agregado de la solución patrón de $\text{As}(3+)$ evidencia la presencia de $\text{As}(3+)$ y $5+$ en la muestra "b"; As^{5+} en la muestra "c" y la ausencia del arsénico en la muestra "a"; al salpicar la misma en igualdad de condiciones experimentales que las muestras "b" y "c" se observó la señal significativa para el arsénico. Debe mencionarse que el desplazamiento del potencial pico presentado antes y después de salpicar la muestra como el mostrado en la figura 3C no se manifestó al trabajar únicamente con soluciones patrón, de allí que este pequeño desplazamiento podría atribuirse a lo complejo de la matriz analizada. Para cuantificar estas señales se elaboró una curva de calibración de intensidad de corriente vs. concentración de arsénico (3+) bajo las mismas condiciones experimentales empleadas en la voltametría de despojo anódico de las muestras, encontrándose las concentraciones señaladas en la tabla 2.

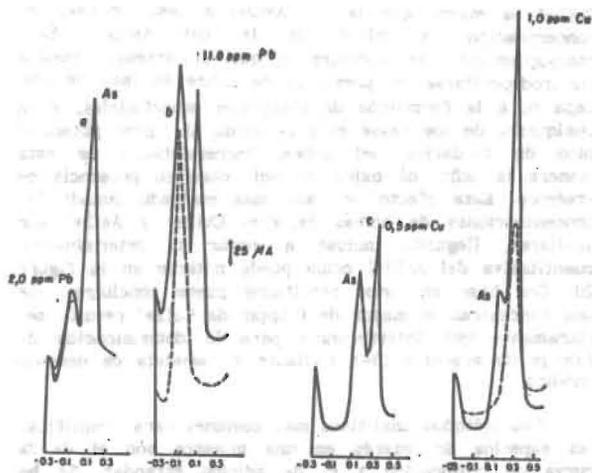


FIG. 2.- VOLTAGRAMAS TÍPICOS (V.D.A.) DE UNA SOLUCIÓN DE 1.0 ppm DE As(3+) EN PRESENCIA DE Pb(2+) Y Cu(2+).

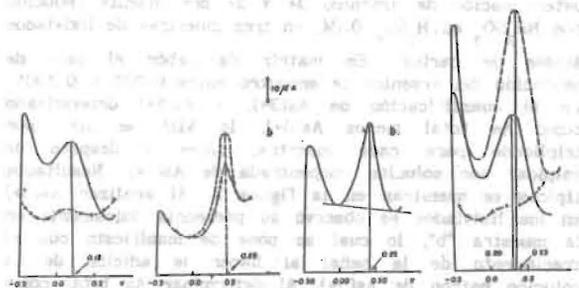


FIG. 3.- VOLTAGRAMAS TÍPICOS (V.D.A.) OBTENIDOS PARA LA DETERMINACIÓN DE As(3+) Y As(5+). EN LIQVADOS ACIDOS DE 3 MUESTRAS (a, b, y c) DE CARBÓN. EL VOLTAGRAMA PUNTEADO --- ES LA RESPUESTA OBTENIDA DESPUES DE SALPICAR LA MUESTRA.

TABLE 2
Concentraciones de Arsénico encontradas en las lixivitaciones expresadas en función del peso del carbón

MUESTRA	As ³⁺ (ppm)	As total (ppm)	As ⁵⁺ (ppm)
a	N.D.	N.D.	N.D.
b	8.21 ± 0.14	12.28 ± 0.64	4.07 ± 0.50
c	N.D.	11.86 ± 0.21	11.86 ± 0.21

N.D = No detectable

CONCLUSIONES

- El Na_2SO_3 en H_2SO_4 es el mejor reductor de los utilizados en este trabajo, para el $\text{As}(5+)$ en la determinación de $\text{As}(3+)$ mediante voltametría de despojo anódico (VDA) con una recuperación de $87 \pm 5\%$.
- El $\text{Fe}(3+)$, $\text{Ni}(2+)$, $\text{Zn}(2+)$ y $\text{Pb}(2+)$ no interfieren en la determinación de $\text{As}(3+)$ mediante V.D.A., mientras que el $\text{Cu}(2+)$ sí interfiere, siendo necesario previamente separar este elemento en las muestras que lo contengan antes de la determinación de $\text{As}(3+)$.
- Mediante adición estándar se identificó el As presente en muestras de lixivados de carbón, ubicándose su pico de oxidación entre 0.200 y 0.300V.
- Con el método de reducción optimizado se pudo diferenciar el contenido de $\text{As}(3+)$ y $\text{As}(5+)$ presente en muestras de lixivados de carbón.

AGRADECIMIENTO

Se agradece al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES) el financiamiento para realizar este trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] GONZALEZ, G. y ARAUJO DE P., L.: Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, 12(2), 81(1989).
- [2] ARNOLD, J.P. and JOHNSON, R.M.: Talanta, 16, 1191(1969).
- [3] FORSBERG, G.; O'LAUGHLIN, J. and MEGARGLE, R.: Anal. Chem., 47, 1586(1975).
- [4] HENRY, F.T.; KIRCH, T.O. and THORPE, T.M.: Anal. Chem., 51, 215-218(1979).
- [5] BULDENI, P.L.; FERRI, D. and ZINI, Q.: Mikrochimica Acta, 1, 71-78(1980).
- [6] GONZALEZ, G.; ARAUJO, L.: "Desarrollo de métodos electroquímicos para determinar arsénico", Informe Final CONDES, LUZ. (1989).
- [7] TREFRY, J. and METZ, S.: Anal. Chem., 56, 745(1984).
- [8] GONZALEZ, G. y ARAUJO DE P., L.: Rev. Téc. Ing., Univ. Zulia, 10(1), 5(1987).
- [9] GONZALEZ, G. y Araujo, L.: Memorias de la VII Reunión Latinoamericana de Electroquímica y Corrosión. pg. 309-311; 31 de Octubre al 4 de Noviembre de 1988, Córdoba, Argentina.
- [10] BRAMAN, R. and FOREBACK, C.: Science, 182, 1247(1973).

[11] LU, Z.; TSENG, T.; HUAN, CHING K' O HSUEH: Chem. Abst., 2, 82065(1980) y Comunicación Personal.

[12] SADANA, R.: Anal. Chem., 55, 304(1983).

[13] Environmental Protection Agency, Denver, CO.: "Trace elements of fly ash; Emissions from coal-fired

steam plants equipped-with hot-side and cold-side electrostatic precipitators for particular control". Radian Corp., Austin Tx, 1978, p.12.

[14]. National Bureau of Standards: Certificate of analysis standard reference material 1632 b trace elements in coal (Bituminous). Gaithersburg, M D 208, 1985, p.3.

Recibido el 22 de Enero de 1990