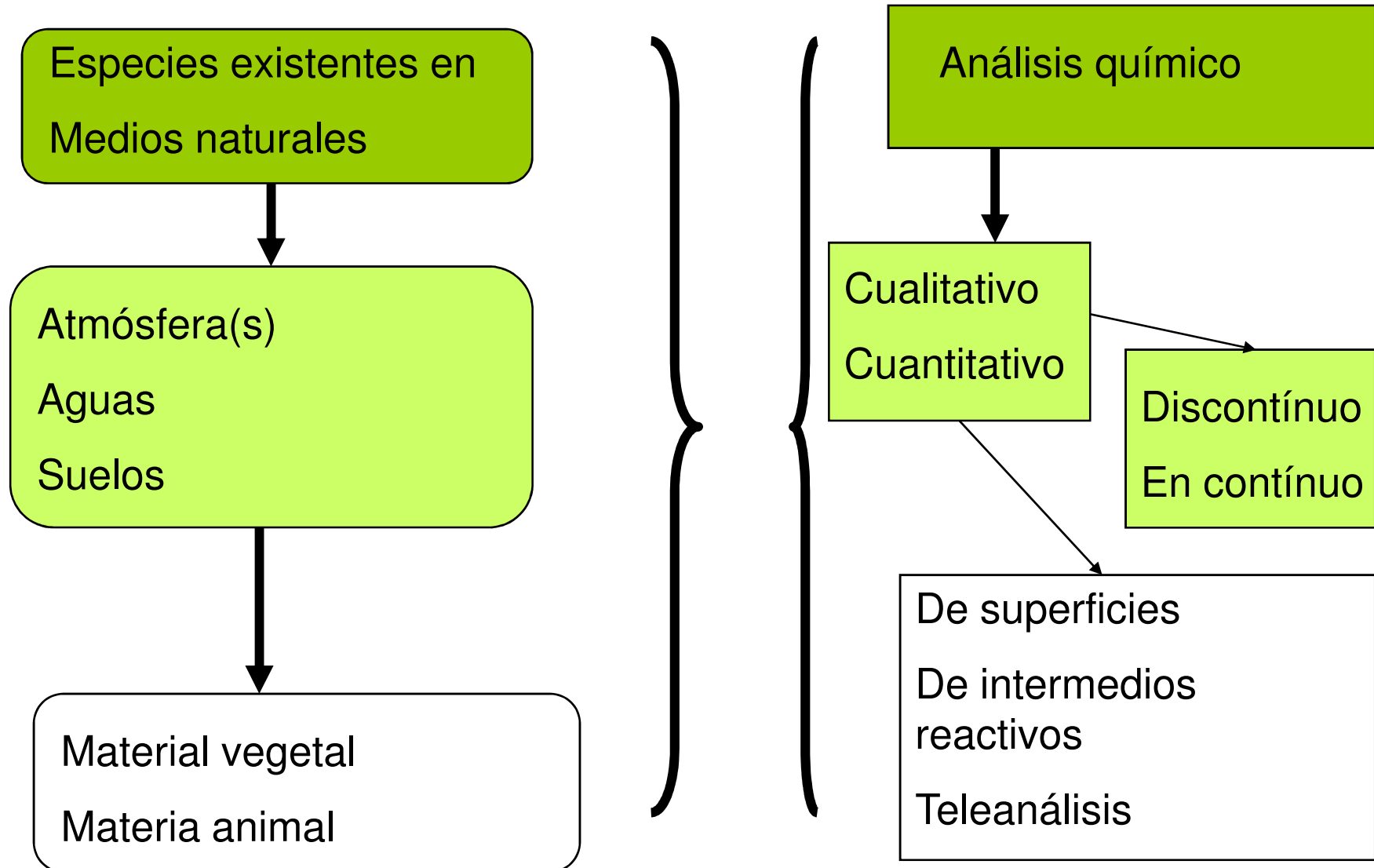


METODOS ELECTROQUIMICOS APLICADOS AL ANALISIS MEDIOAMBIENTAL

Antonio Doménech Carbó
Departament de Química Analítica.
Universitat de València. Dr. Moliner, 50,
46100 Burjassot (València) Spain. E-mail:
antonio.domenech@uv.es

Análisis medioambiental

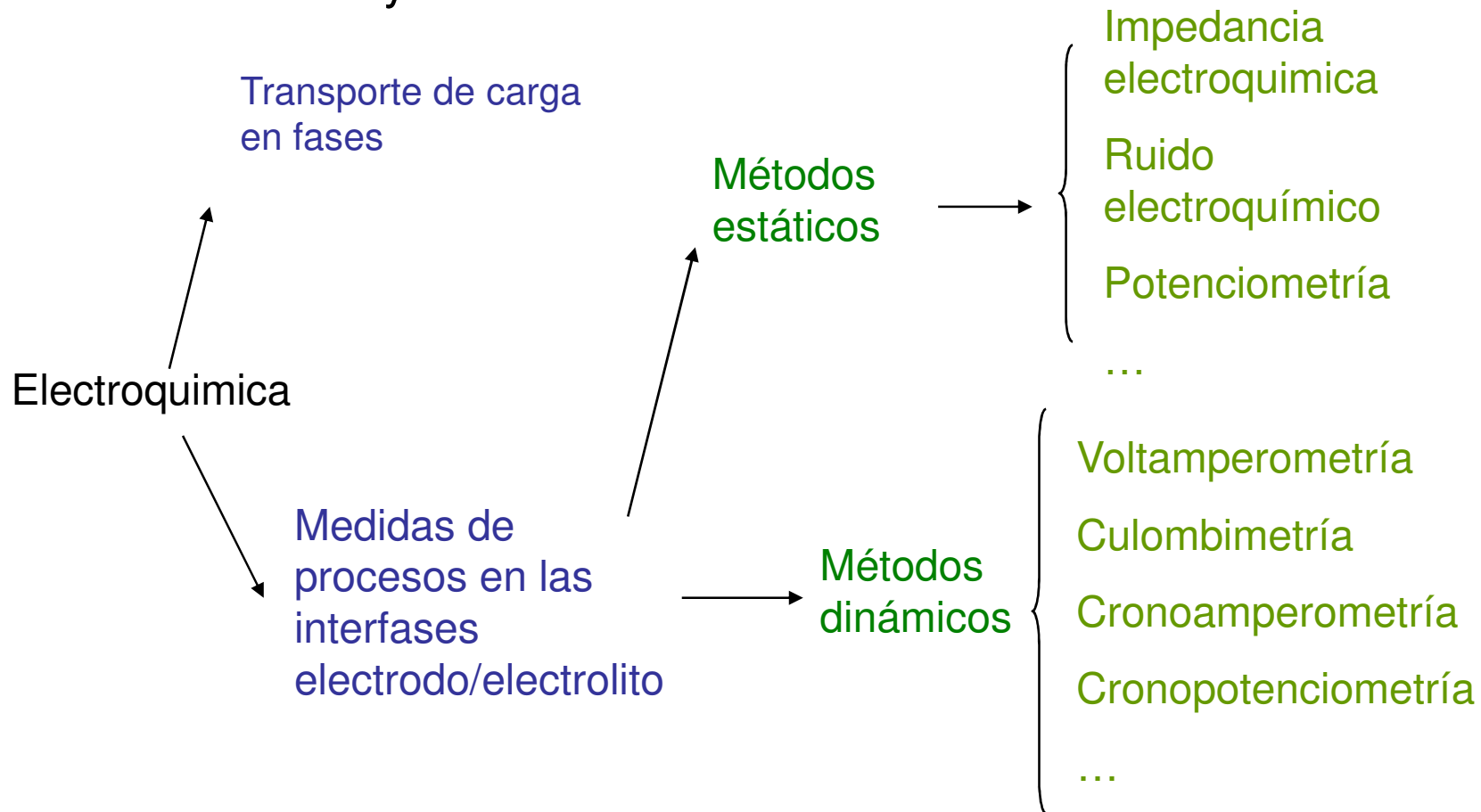


Análisis medioambiental

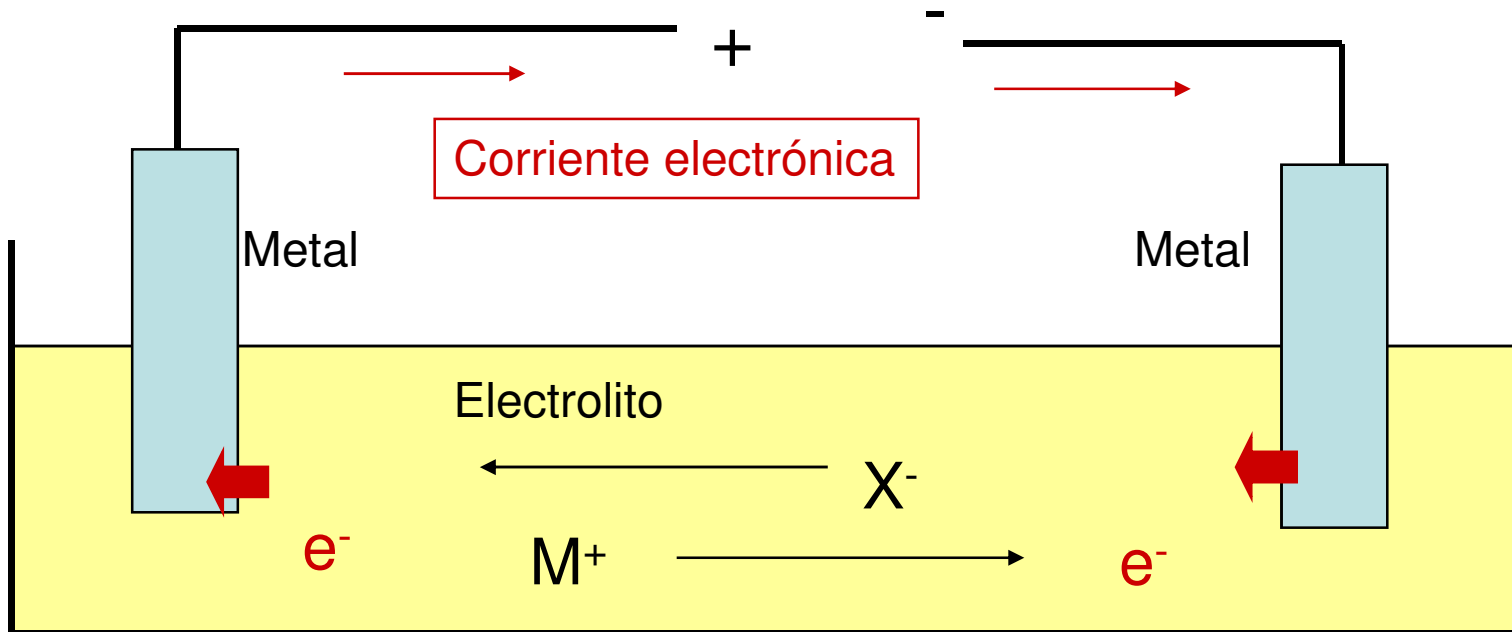
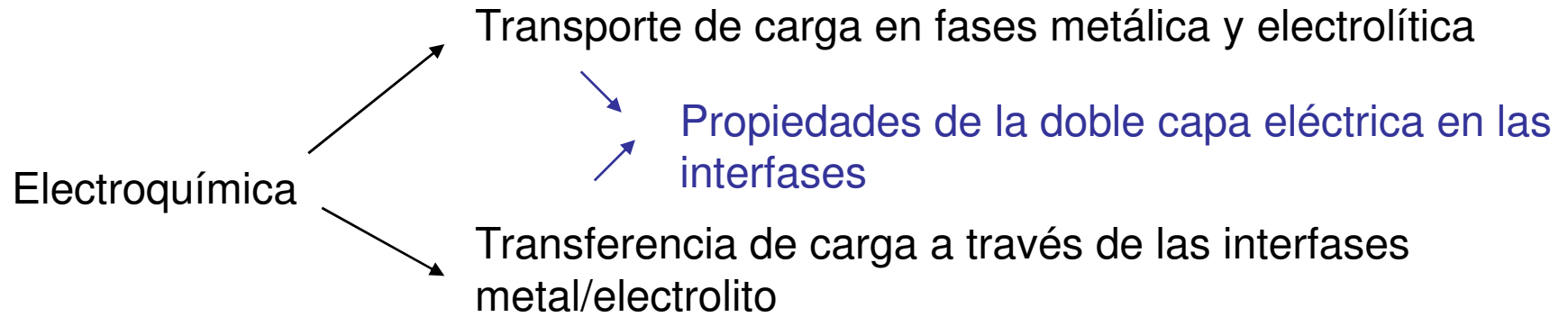
- Dificultades específicas:
- Habitualmente sistemas multicomponente.
- Frecuentes efectos de interferencia entre los analitos.
- Efectos matriz muy variables.
- Analitos de interés que en ocasiones se presentan a nivel de trazas.
- Analitos de interés que en ocasiones resultan muy reactivos (típicamente radicales libres atmosféricos).

Electroquímica

- Electroquímica: rama de la Química que estudia los fenómenos asociados a la transferencia electrónica entre una fase conductora electrónica y una fase conductora iónica

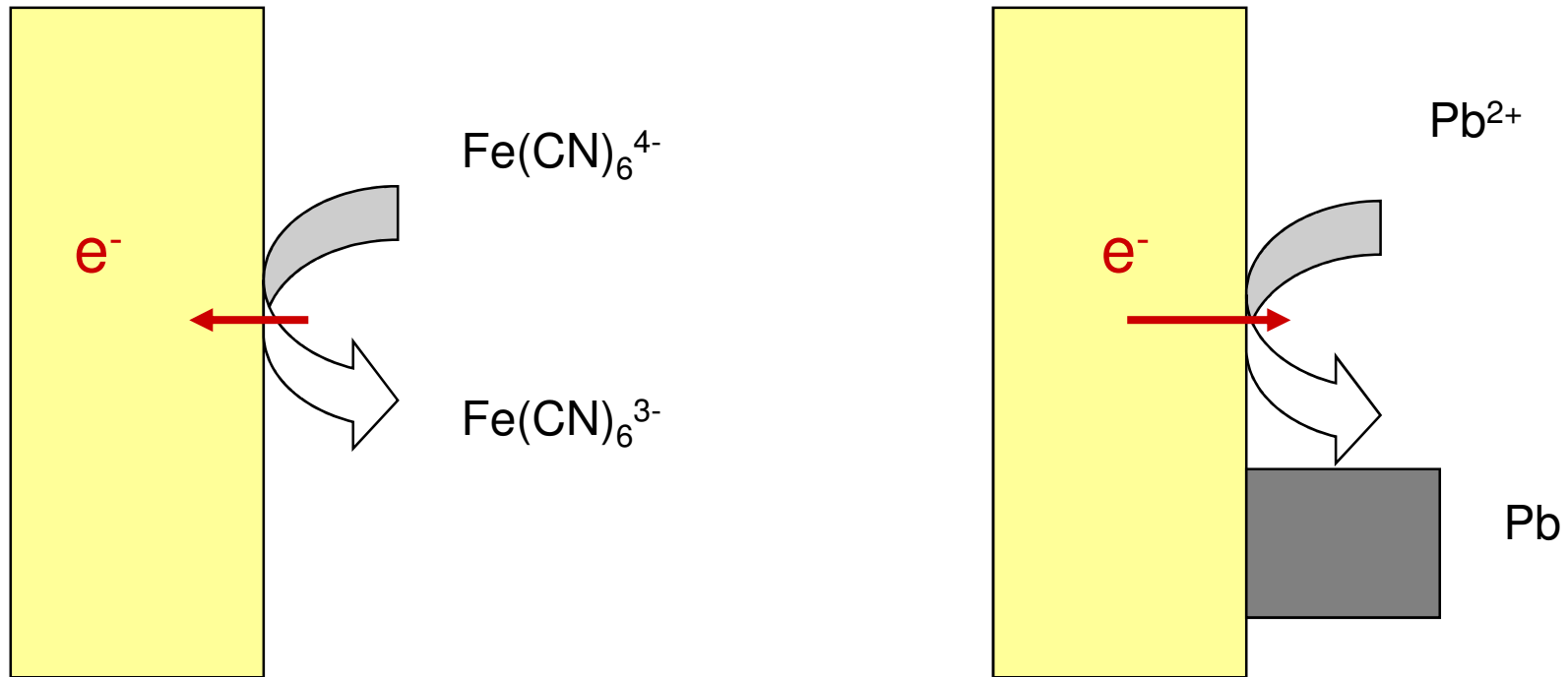


Electroquímica



Electroquímica

Procesos faradaicos:



Electroquímica

Reversibilidad electroquímica: La cinética del proceso de transferencia electrónica a través de la interfase electrodo/electrolito es rápida

Se aplica la ecuación de Nernst: $E = E^{\circ} + (RT/nF)\ln(a_{OX}/a_{RD})$

Desviaciones del comportamiento reversible:

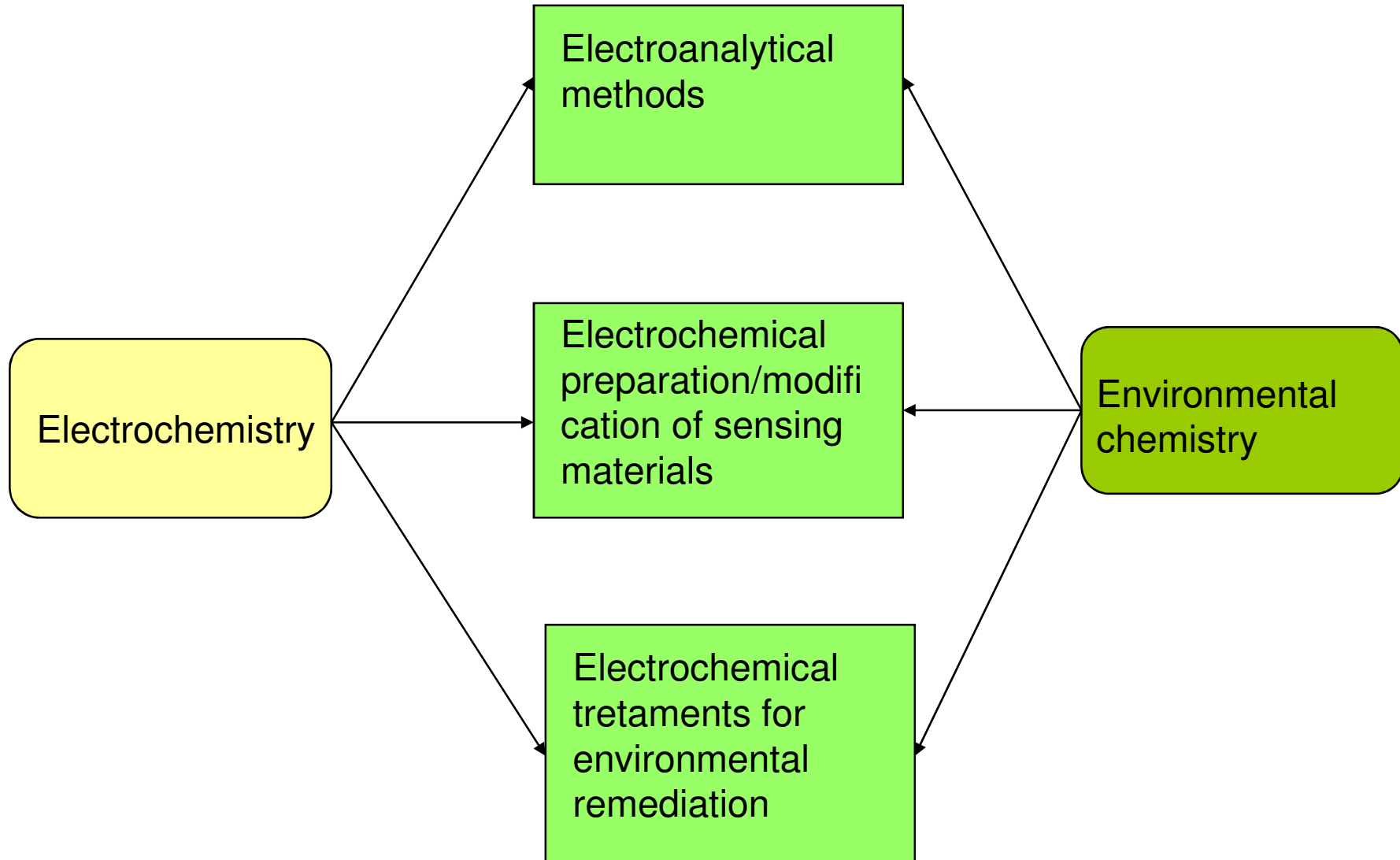
Caídas óhmicas y efectos capacitivos en la celda electroquímica

Cinética “lenta” en la transferencia electrónica a través de la interfase electrodo/electrolito

Presencia de reacciones químicas acopladas (precediendo o siguiendo al proceso de transferencia electrónica)

Efectos “de superficie” adsorción sobre el electrodo, evolución gaseosa, formación de depósitos sólidos

Electroquímica



Métodos electroanalíticos

Dos grandes grupos de métodos electroquímicos para el reconocimiento/determinación de especies químicas de interés medioambiental:

- 1) Métodos potenciométricos: la información analítica se obtiene a partir de una señal de potencial eléctrico que idealmente es proporcional (de forma logarítmica) a la actividad termodinámica (concentración) de la especie involucrada. Se requiere reversibilidad
- 2) Métodos amperométricos y voltamperométricos: la información analítica se obtiene a partir de la medida de la corriente de respuesta bajo la aplicación de un potencial constante (amperometría) o de un potencial variable (voltamperometría) con el tiempo. No se requiere necesariamente reversibilidad

Métodos potenciométricos

- Se basan en la medida del potencial (bajo condiciones de casi-circuito abierto) de un electrodo (respecto a un electrodo de referencia) en contacto con el sistema a analizar.
- La respuesta del electrodo es específica de determinadas especies:
 - - Electrodo de gases (CO_2 , N_{ox} , etc.).
 - - Electrodo para la medida del pH.
 - - Electrodo selectivo de iones.
- La respuesta en general se ajusta a la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} + (RT/nF)\ln[X]$$

Métodos potenciométricos

- Aplicación típica: Medida del pH
- Sensores específicos de iones (Ion selective Electrodes, ISEs):
- Determinación de iones F^- , Br^- , CN^- , S^{2-} , Cu^+ , entre otros, en aguas (más recientemente Ca^{2+} , NO_3^- , Pb^{2+} , Zn^{2+})
- Características:
 - Sencillez y robustez
 - Elevada sensibilidad
 - Amplio intervalo de concentraciones

Métodos amperométricos

Se basan en la medida de la corriente que circula por la celda electroquímica bajo aplicación de un potencial constante

Ventajas:

Elevada sensibilidad

Posibilidad de conseguir alta selectividad

Posibilidad de aplicación como detector en HPLC

Posibilidad de aplicación a determinaciones en continuo en sistemas en flujo (*flux injection analysis*: FIA)

No se requiere reversibilidad pero deseable control difusivo del proceso electroquímico

Inconvenientes:

Posibles efectos de 'fatiga' del electrodo (*electrode fouling and/or poisoning, memory effects*) a corregir mediante pre- and post-tratamientos electroquímicos (*electrode regeneration*)

Necesidad de corrección de interferencias y efectos matriz

Métodos voltamperométricos

Se basan en la medida de la corriente que circula por la celda electroquímica bajo aplicación de una determinada función potencial variable con el tiempo

Ventajas:

Posibilidad de combinar estrategias analíticas identificativas y cuantitativas

Elevada sensibilidad y selectividad

Deseable reversibilidad y control difusivo del proceso electroquímico

Posibilidad de aplicación de técnicas convectivas (*rotating disk voltammetry*)

Posibilidad de aplicación a la determinación de intermedios reactivos (*fast scan voltammetry, microelectrode techniques*)

Inconvenientes:

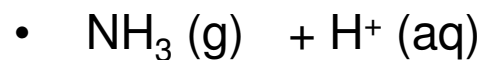
Posibles efectos de 'fatiga' del electrodo (*electrode fouling and/or poisoning, memory effects*) a corregir mediante pre- and post-tratamientos electroquímicos (*electrode regeneration*)

Necesidad de corrección de interferencias y efectos matriz

Sensores potenciométricos de gases

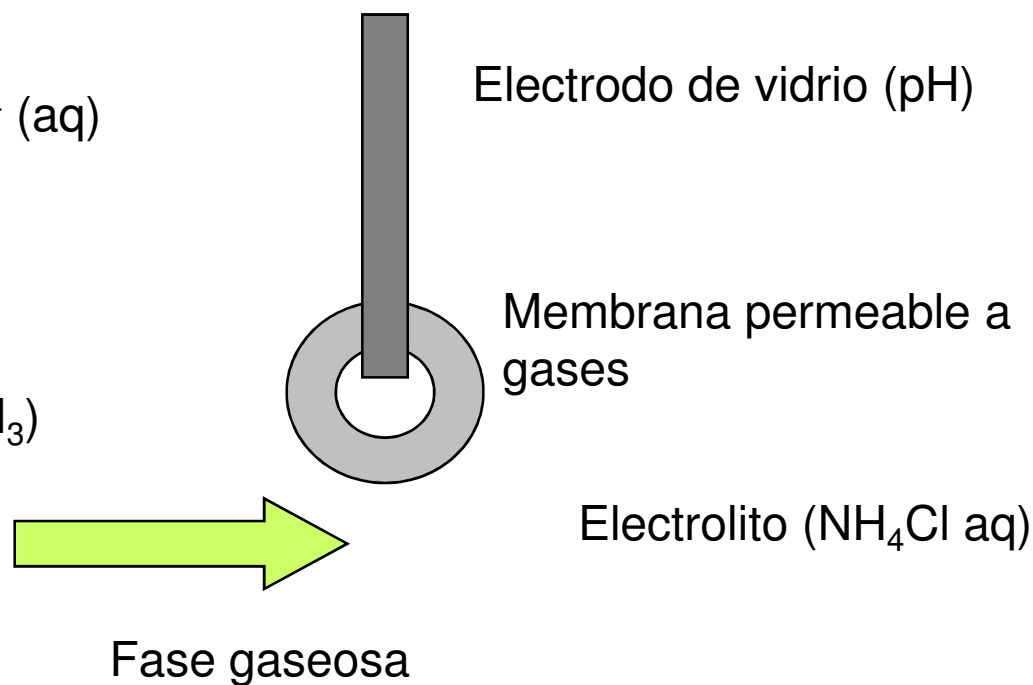
- Incorporan generalmente un ISE rodeado de una disolución electrolítica separada de la fase gaseosa a estudiar mediante una membrana permeable a gases
- El gas difunde a través de la membrana y reacciona con el electrolito interna del sensor dando lugar (o consumiendo) la especie detectable (Por ej., en los sensores de NH_3 se usa un electrodo de pH en NH_4Cl)
- Se dispone de sensores para O_2 , CO_2 , SO_2 , NO_2 , HF, entre otros
- También existen sensores gaseosos de estado sólido de tipo amperométrico y potenciodinámico basados en diferentes materiales

Sensores potenciométricos de gases



$$E = E^{\circ} - 0.059\text{pH}$$

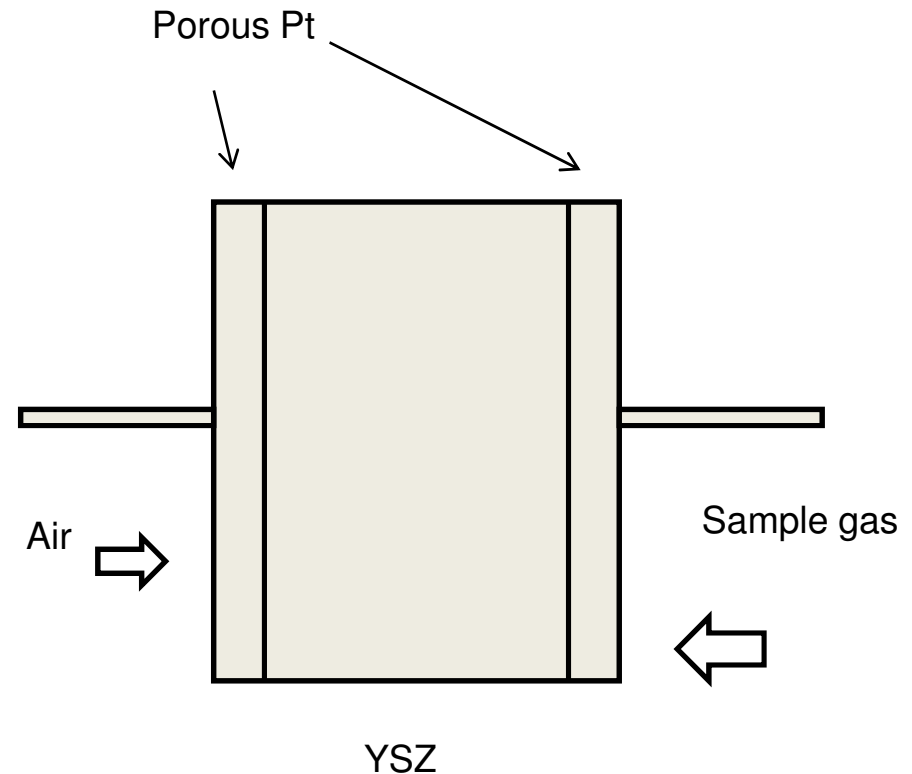
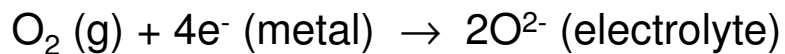
$$E = \text{Cte.} - 0.059\log P(\text{NH}_3)$$



Sensores potenciométricos de gases

Potentiometric sensors for oxygen measurement are typically formed by a layer of Y- or Sc-stabilized zirconia pressed between two porous Pt electrodes. Such electrodes are in contact with the gas sample and a reference gas, respectively

The electrode reaction occurring at the three-phase metal/electrolyte/gas boundary can be represented as:



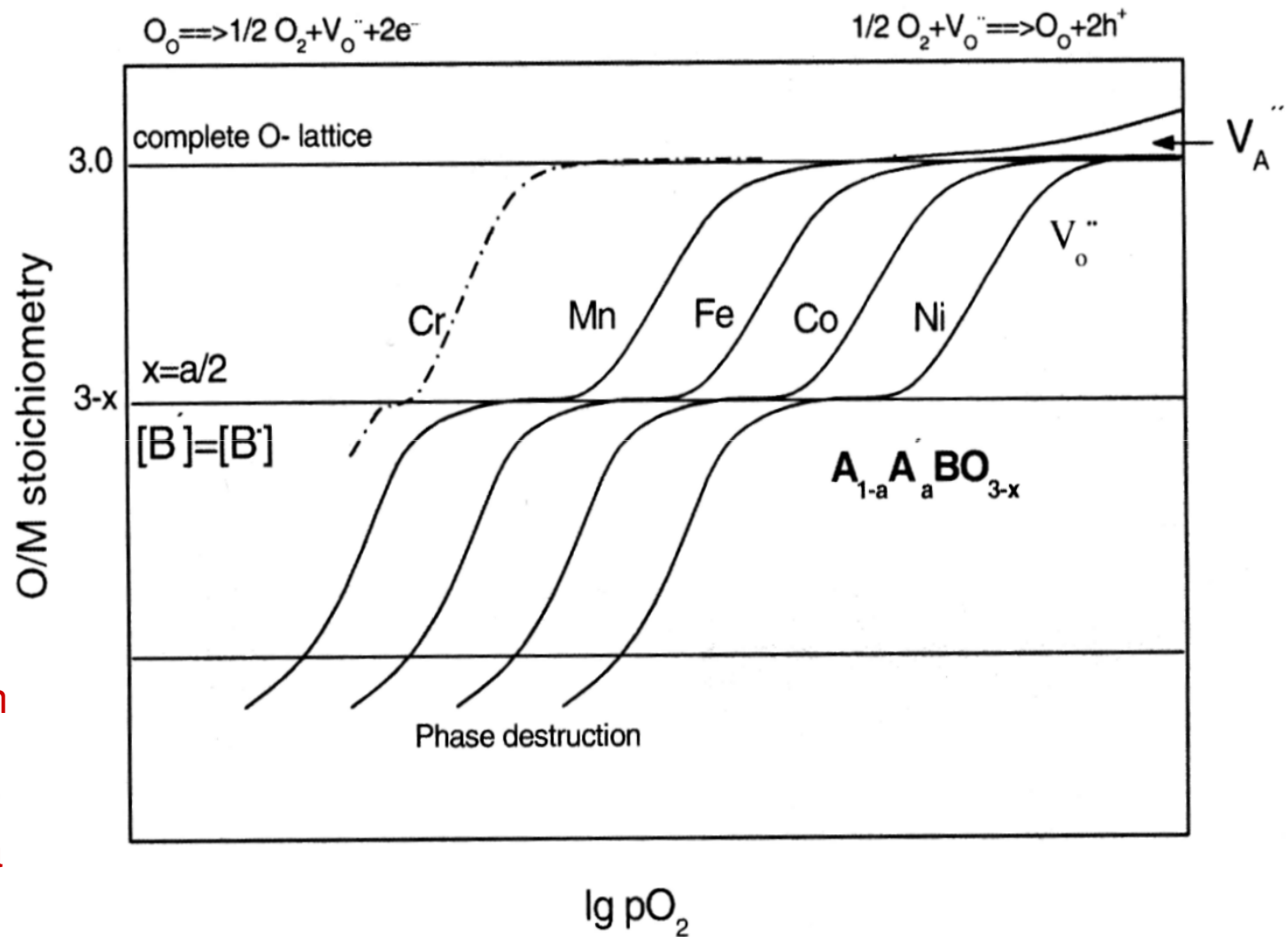
Sensores potenciométricos de gases

- The electromotive force of the cell is given by the Nernst equation:

- $E_{eq} = (RT/4F) \ln (p'_{O_2}/p''_{O_2})$

- Where p'_{O_2} and p''_{O_2} are, respectively, the partial pressures of O_2 in the gas sample and the reference gas (usually air with defined humidity).
- Conductivity in solid oxide-type compounds can be associated to defect formation and oxygen absorption/desorption processes. As a result, under equilibrium conditions, the concentration of excess electrons and hence their contribution to electrical conductivity is proportional to $p(O_2)^{-1/4}$ or $p(O_2)^{-1/6}$. Similarly, the concentration of defect electrons becomes proportional to $p(O_2)^{1/4}$ or $p(O_2)^{1/6}$

Sensores potenciométricos de gases

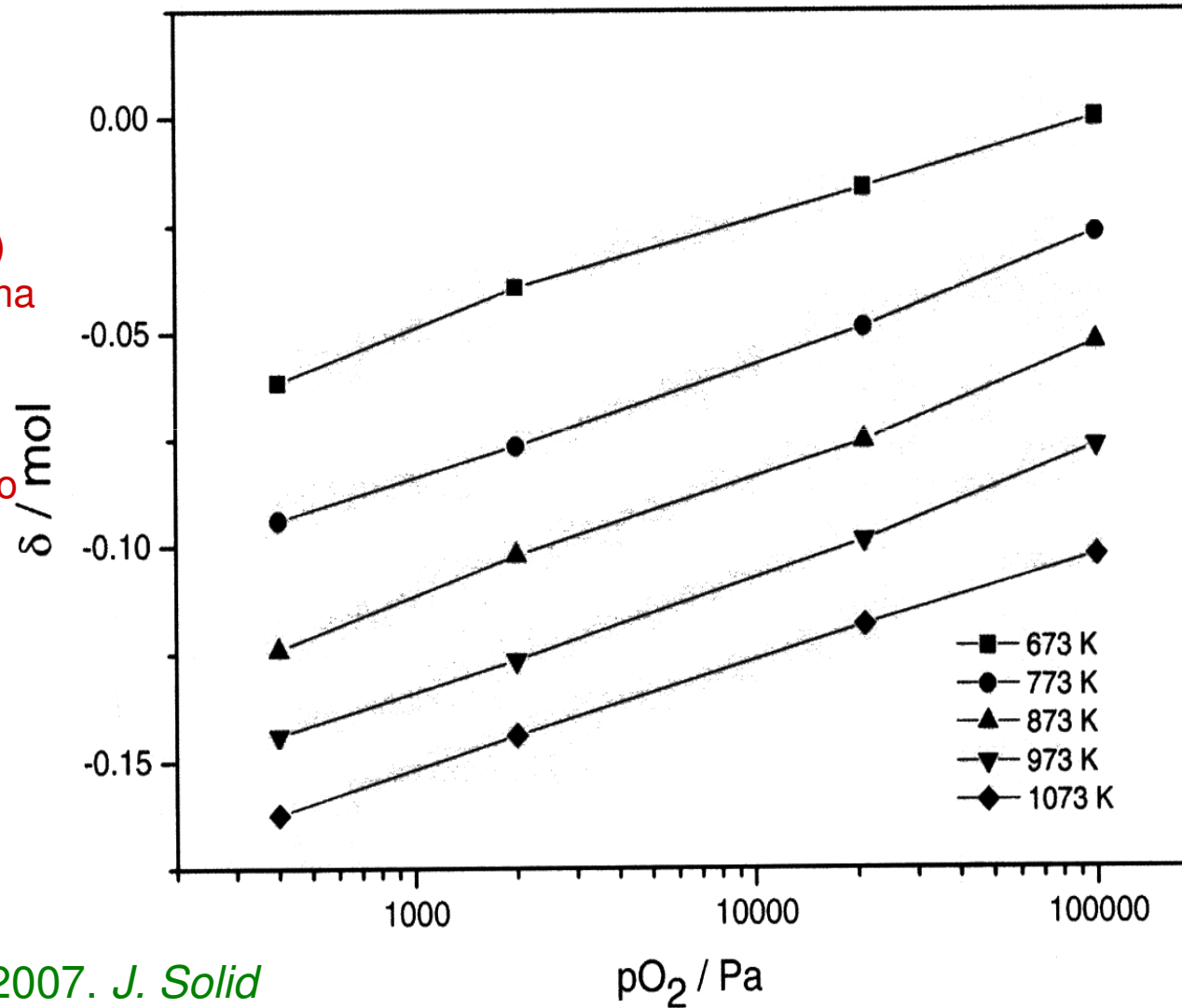


Variación de la estequiometría metal-oxígeno en óxidos tipo espinela en contacto con una atmósfera de oxígeno

Girdauskaite et al. 2007. *J. Solid State Electrochem.* 11: 469-47.

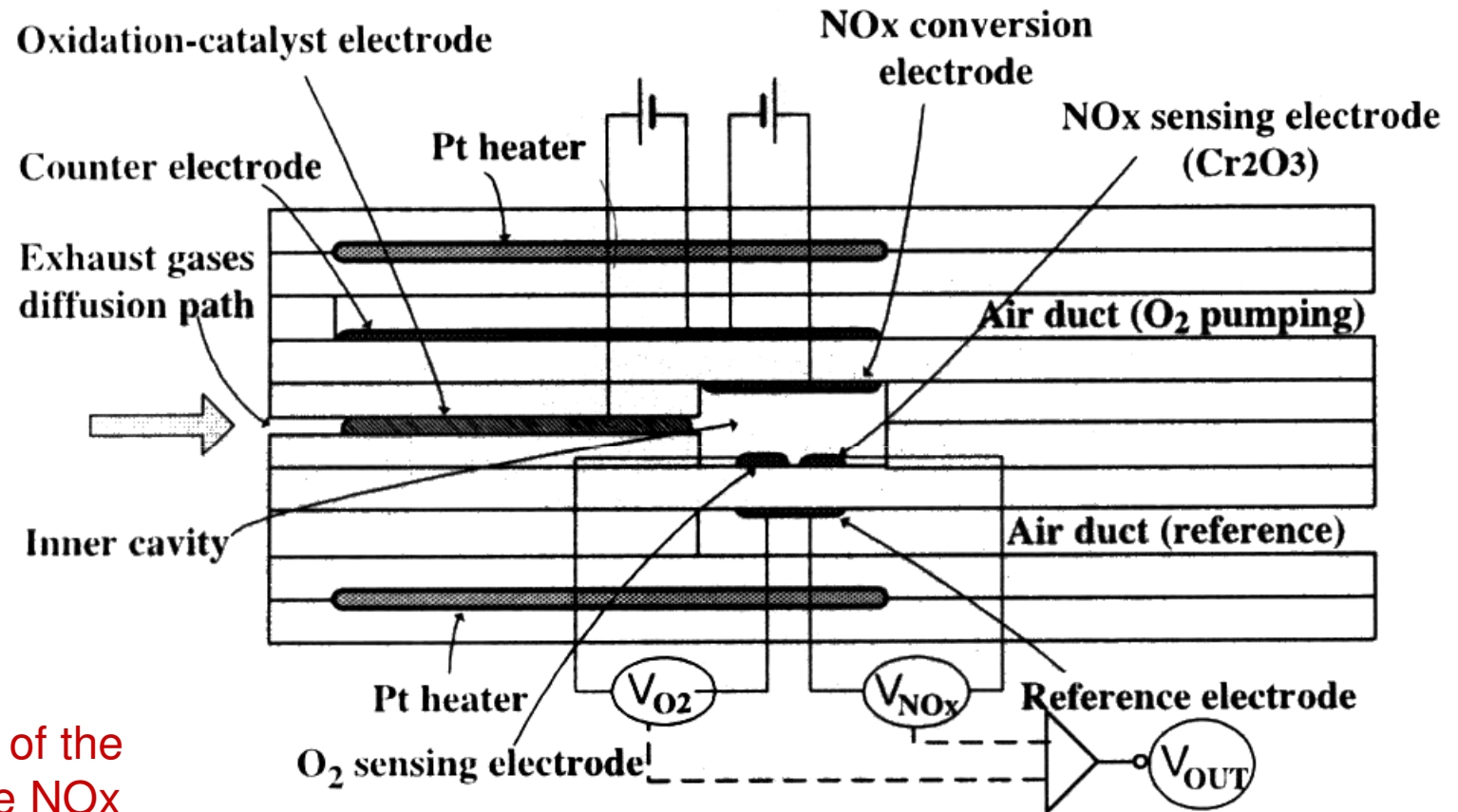
Sensores potenciométricos de gases

Variación de la estequiometría metal-oxígeno en materiales tipo perovskita (MTiO_3) en contacto con una atmósfera de oxígeno dependiendo del tratamiento térmico del material



Girdauskaite et al. 2007. *J. Solid State Electrochem.* 11: 469-47.

Sensores potenciométricos de gases

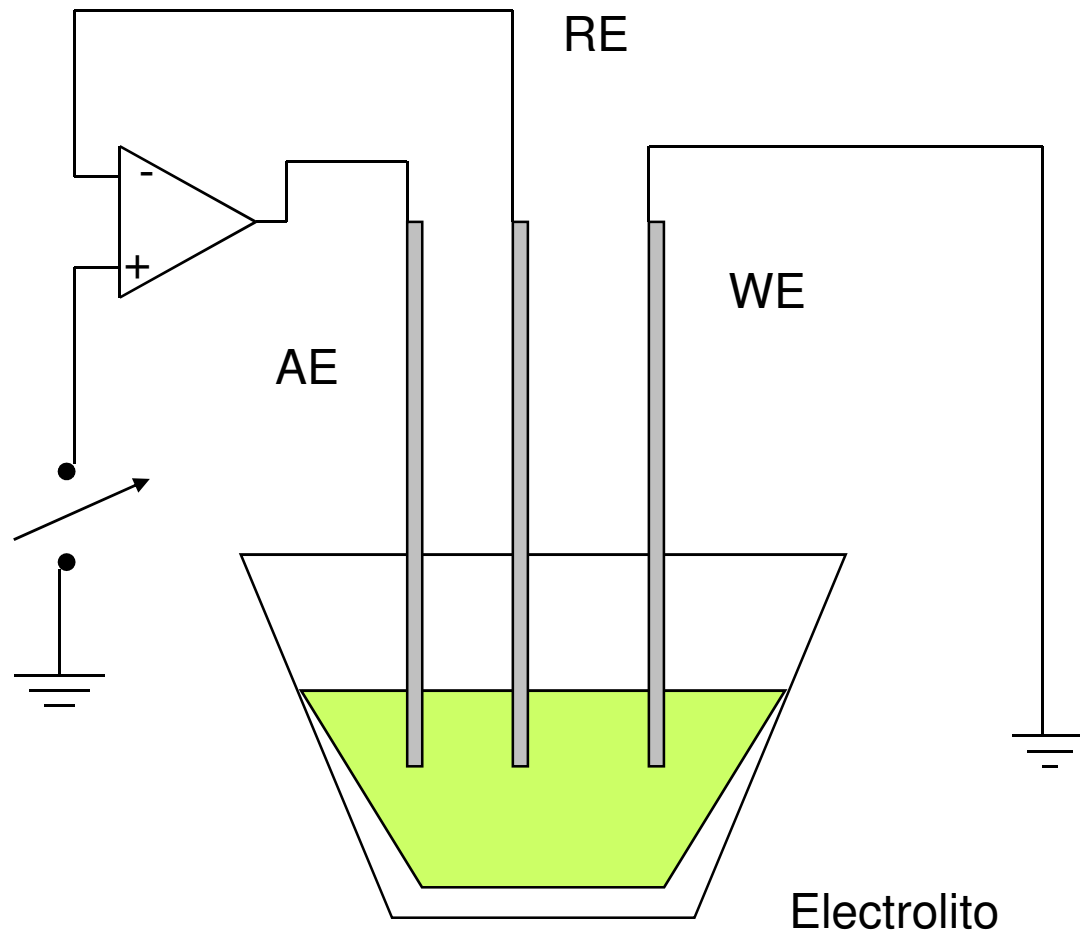


Cross-section of the laminated-type NO_x sensor using a YSZ-based oxidation-catalyst electrode. From Ono et al. 2004. *Solid State Ionics*. 175: 503-506.

Sensores voltamperométricos

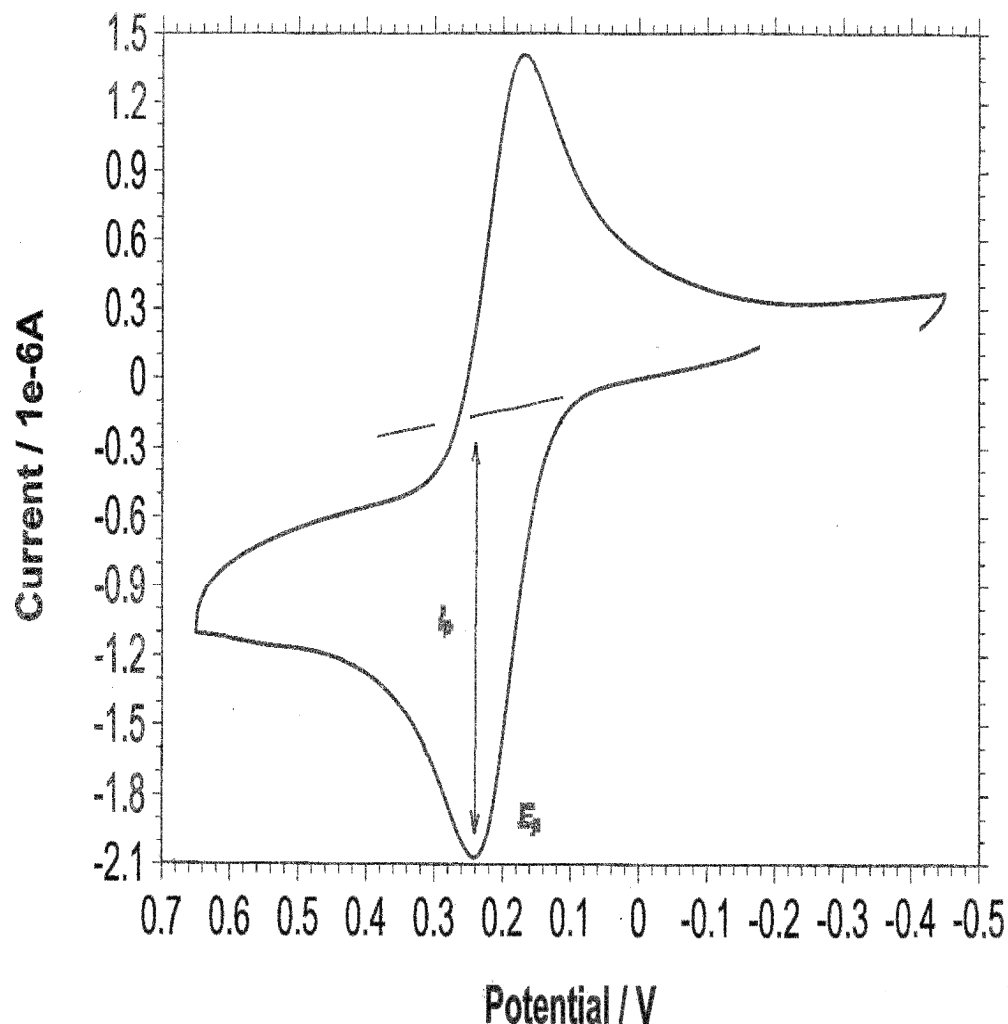
- Permiten obtener la respuesta intensidad/potencial obtenida en una celda electroquímica mediante aplicación de una determinada señal de potencial (cíclica, de impulsos, de onda cuadrada, etc.)
- Es posible obtener elevadas sensibilidades por aplicación de metodologías de preconcentración o electrocatalíticas
- Diferentes estrategias de modificación electródica permiten la determinación de analitos de interés medioambiental con elevadas sensibilidad y selectividad
- Combinación con otras metodologías (electrodos enzimáticos, detección electroquímica en HPLC, etc.)

Métodos voltamperométricos



Habitualmente se emplean celdas de 3 electrodos (trabajo, referencia y control) de forma que la corriente que circula por el electrodo de trabajo es muy pequeña

Métodos voltamperométricos

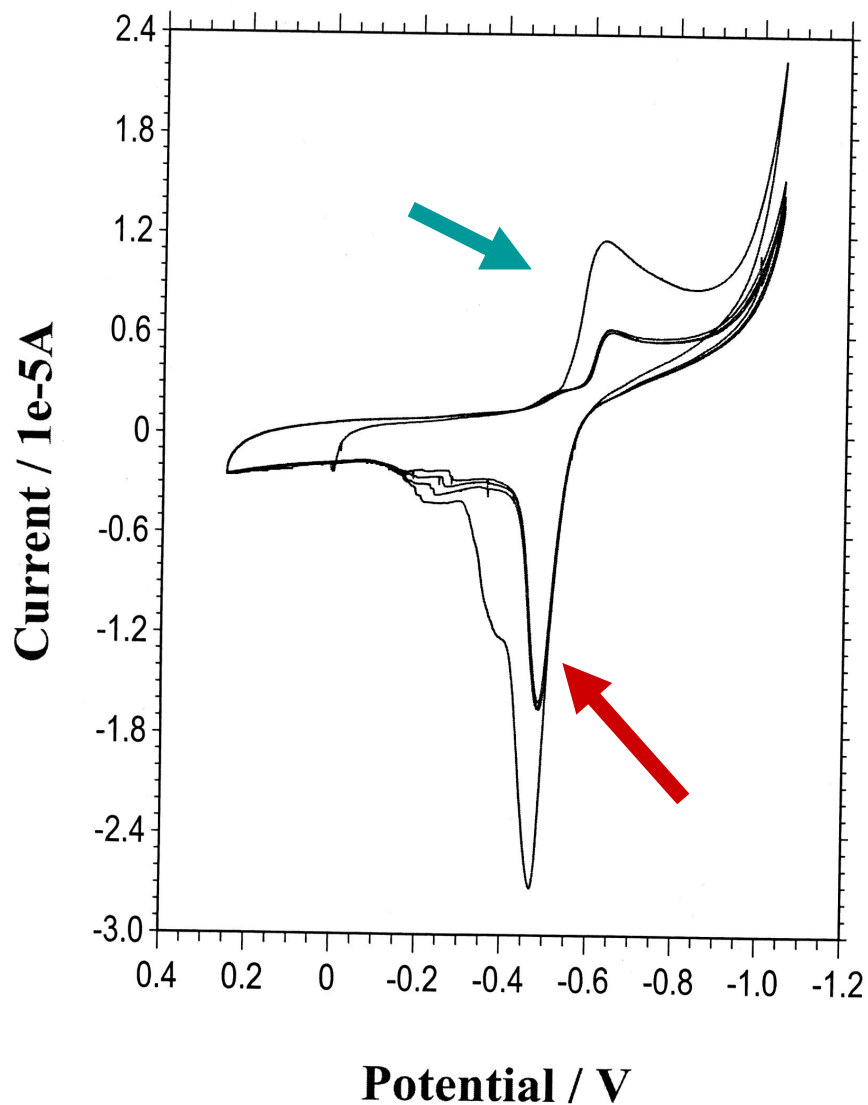


Voltamperograma cíclico típico obtenido sobre un electrodo de trabajo de Pt en una disolución 1.0 mM de $K_4Fe(CN)_6$ + 0.10 M KCl

El potencial arranca de -0.20 V respecto al ECS en sentido positivo, oscilando entre +0.65 y -0.45 V con una velocidad de barrido de 50 mV/s

Picos anódico (oxidación) y catódico (reducción) acoplados. Proceso electroquímicamente reversible

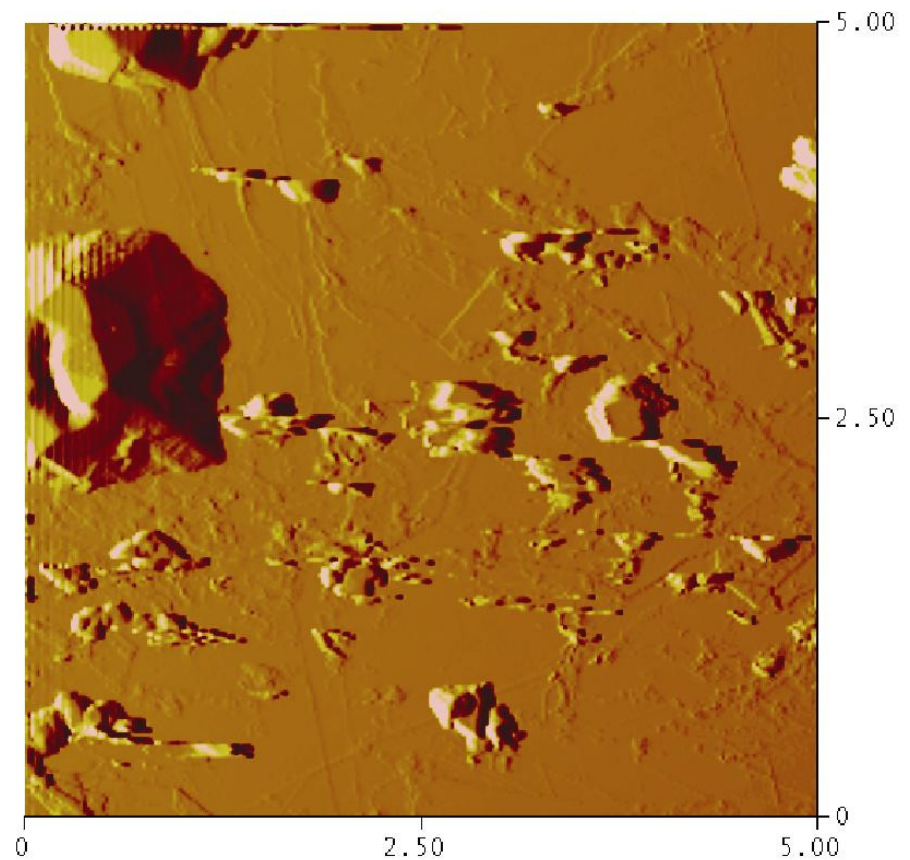
Métodos voltamperométricos



- Voltamperometría cíclica para una disolución acuosa de Pb^{2+} en tampón acético/acetato. Electrodo de carbón vitrificado
- Proceso inicial de reducción:
- $\text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Pb} (\text{s})$
- En el barrido siguiente, oxidación “de golpe” del depósito de Pb metálico formado sobre el electrodo
- $\text{Pb} (\text{s}) = \text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^-$

Métodos voltamperométricos

- Imagen obtenida con un microscopio de fuerza atómica (AFM) de un depósito de Pb metálico obtenido por vía electroquímica sobre una lámina de grafito por aplicación de un potencial constante de -0.65 V durante 5 min en una disolución de Pb^{2+} en tampón acético/acetato
- Se aprecia una distribución discontinua de agregados cristalinos

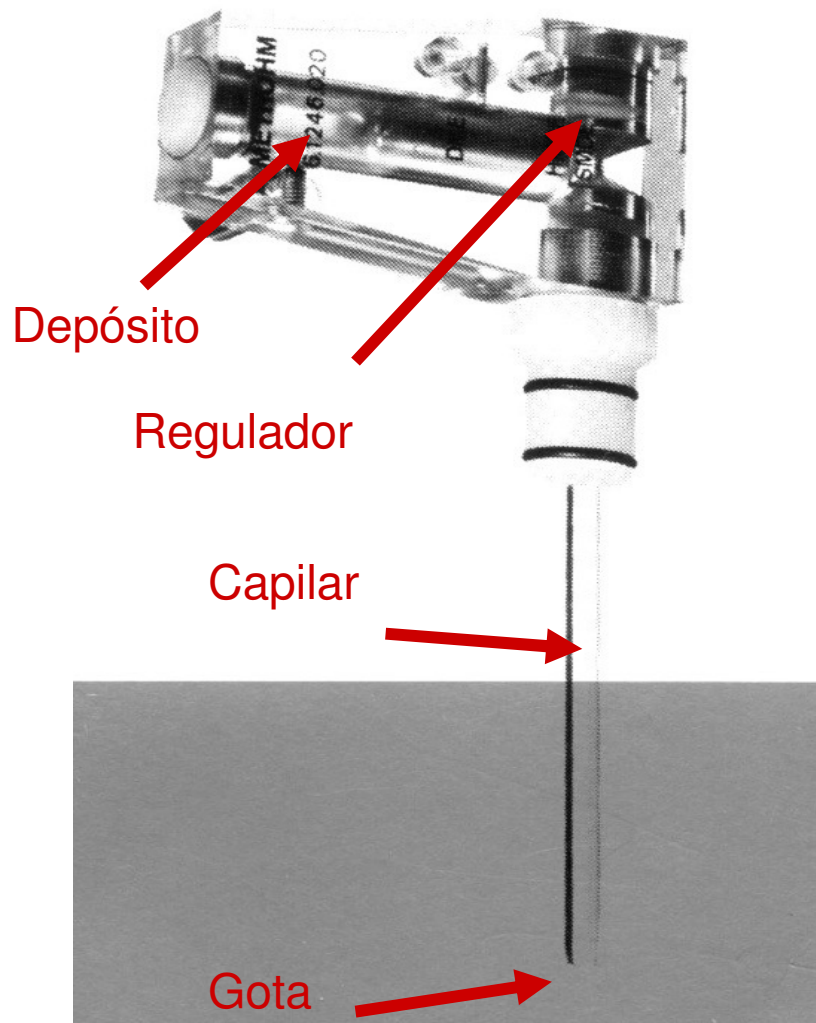


Doménech et al. *Talanta* 71 (2007) 1569.

Voltamperometría de redisolución anódica o stripping

- Se basa en la aplicación de un potencial constante lo suficientemente negativo como para depositar un metal sobre el electrodo (etapa de acumulación o electrodeposición)
- Sigue una etapa de determinación por aplicación de un barrido de potenciales en sentido positivo en el que se registra la altura del pico de redisolución anódica (*stripping*) correspondiente a la oxidación del depósito metálico previamente formado
- Elevada sensibilidad
- Posibilidad de determinaciones múltiples (pero efectos intermetálicos)
- A tener en cuenta efectos matriz, se utiliza el método de adiciones standard

Voltamperometría de redisolución anódica o stripping

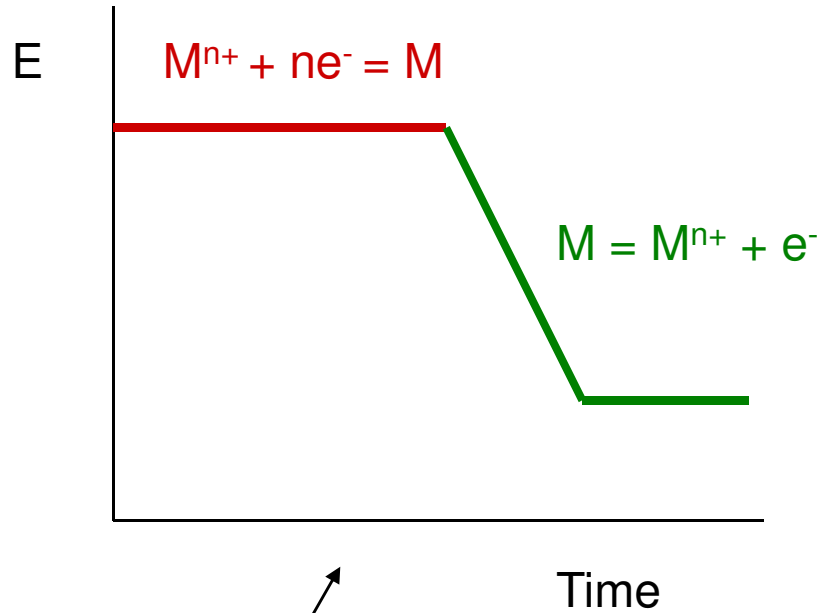


Típicamente se utiliza un electrodo de gotas de mercurio



Diferentes posibilidades (película fina de mercurio, adsorción sobre oro, platino o carbón vitrificado)

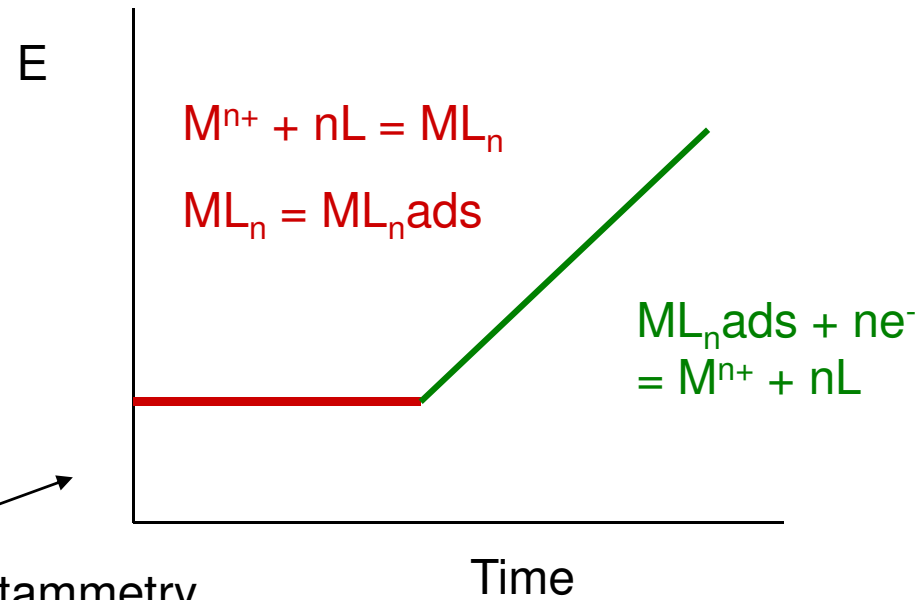
Tendencias recientes: electrodos modificados incorporando ligandos, receptores macrocíclicos, materiales microporosos, etc.

Voltamperometría de redisolución anódica o stripping



Anodic stripping voltammetry

Etapa de acumulación 
Etapa de stripping 



Adsorptive stripping voltammetry

Voltamperometría de redisolución anódica o stripping

Table I: Synopsis of determinations which may be carried out by inverse voltammetry (Stripping Voltammetry) (according to [2])

Principle	Reactions		
	Enrichment	Determination	Examples
I Reduction to metal a) Formation of amalgams b) Formation of a metal film	$\text{Me}^{n+} + ne^- \rightarrow \text{Me}^0(\text{Hg})$	$\text{Me}^0 \rightarrow \text{Me}^n + ne^-$	Cd, Pb, Bi, Tl (Hg electrode) Au, Ag, Hg (C electrode)
II Electrochemical formation of sparingly soluble salts without reagent addition a) by oxidation b) by reduction	$\text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Me}^{(n+1)+} + e^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_{n+1}$ $\text{Me}^{n+1} + e^- \rightarrow \text{Me}^{n+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_n$	$\text{Me}(\text{OH})_{n+1} + e^- \rightarrow \text{Me}^n + (n+1)\text{OH}^-$ $\text{Me}(\text{OH})_n \rightarrow \text{Me}^{n+1} + e^- + n(\text{OH})^-$	Mn, Tl, Ce, Pb Fe(III)
III Electrochemical formation of sparingly soluble salts with reagent addition a) by oxidation b) by reduction	$\text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Me}^{n+1} + e^- + \text{HL} \rightarrow \text{MeL}_{n+1}$ $\text{Me}^{n+1} + e^- \rightarrow \text{Me}^{n+} + \text{HL} \rightarrow \text{MeL}_n$	$\text{MeL}_{n+1} + e^- \rightarrow \text{Me}^n + (n+1)\text{L}$ $\text{MeL}_n \rightarrow \text{Me}^{(n+1)+} + e^- + n\text{L}$	Co + α -nitroso- β -naphthol Sn + DEDTP ^a
IV Formation of sparingly soluble salts after oxidation of electrode material	$\text{Me}^0 \rightarrow \text{Me}^{n+} + ne^- + \text{X}^{-n} \rightarrow \text{MeX}$	$\text{MeX} + e^- \rightarrow \text{Me}^0 + \text{X}^{-n}$	S^{2-} , Cl^- , CN^- , Br^- , organic SH compounds (Me = Ag, Hg)
V Formation of sparingly soluble salts by coelectrolysis with a solution partner	$\text{Me}_1^n, \text{Me}_2^n + e^- \rightarrow \text{Me}_1^0\text{Me}_2^0$	$\text{Me}_1^0\text{Me}_2^0 + e^- \rightarrow \text{Me}_1^0 + \text{Me}_2^-$ ("Cathodic Stripping")	Se, Te, (Me_2) Cu, (Me_1)
VI Adsorptive enrichment of chelates (and complexes) a) Enrichment of chelates pre-formed in solution b) Enrichment on a reagent layer at the electrode	$\text{Me}^n + n\text{HL} \rightarrow \text{MeL}_n + n\text{H}^+$ (solution) $\text{Me}^{n+} \rightarrow \text{MeL}_n$ (electrode)	Oxidation and reduction processes of Me and L Oxidations and reduction processes of Me and L	Ni + DMG ^b Zr, U + phosphoric acid ester (adsorptively)

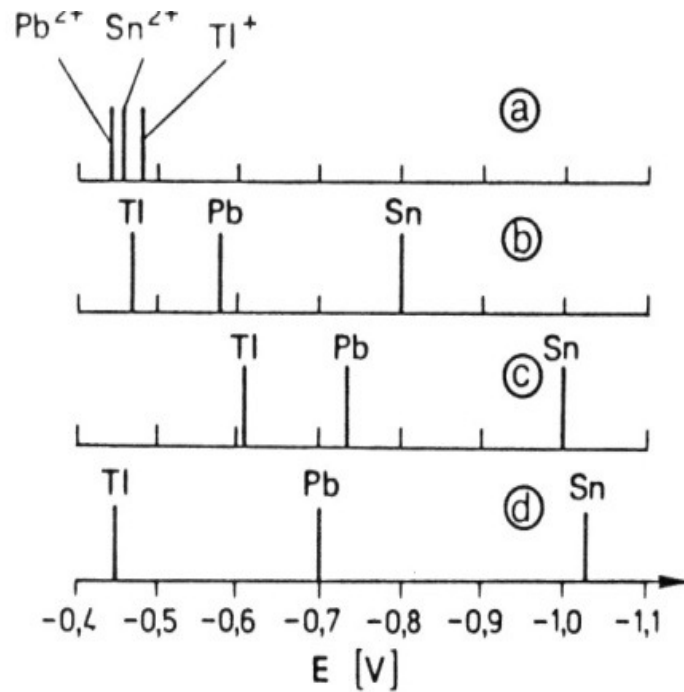
^a diethyldithiophosphate
^b dimethylglyoxime

Voltamperometría de redisolución anódica o stripping

Elemento-traza	Matriz	Electrodo	Tipo de stripping
As	Aguas naturales	Au	DPV
Cd	Lagos y océanos	Hg film	DPV
Cr	Sedimentos, aguas marinas	Hg drop	Ads.
Cu	Aguas potables	Hg film	Poten.
Hg	Aguas marinas	Au	DPV
Mn	Aguas naturales	Hg drop	Poten.
Ni	Aguas marinas	Hg drop	Ads.
Pb	Lagos y océanos, sedimentos	Hg film	DPV, Poten.
Se	Aguas fluviales	Au	Poten.
Tl	Aguas naturales	Hg film	DPV
U	Aguas subterráneas, sedimentos	Hg drop	Ads.

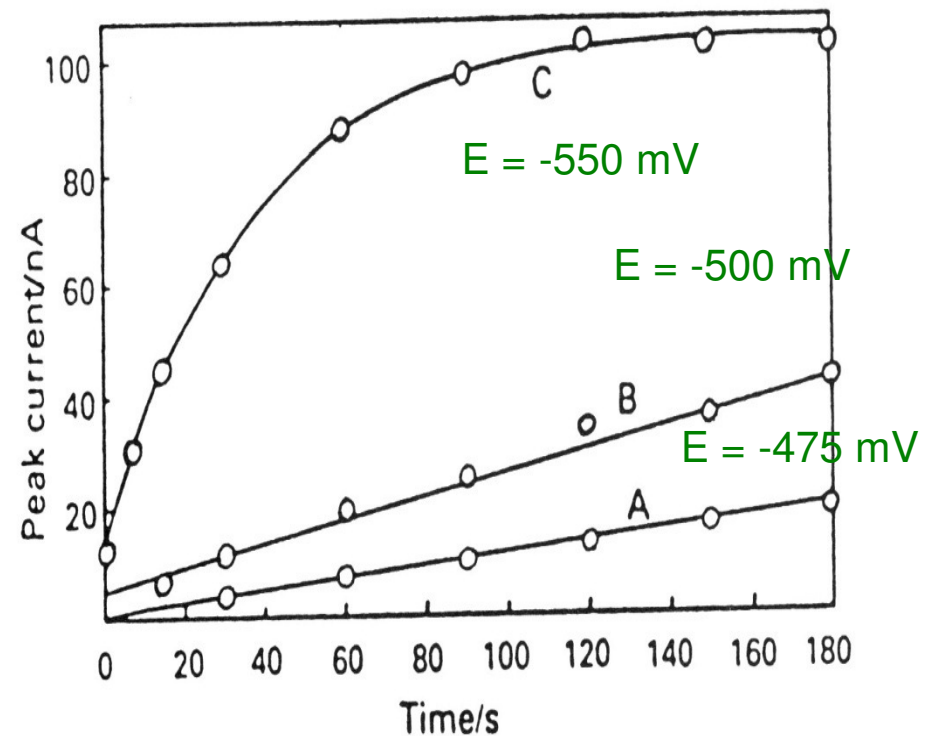
Voltamperometría de redisolución anódica o stripping

Potenciales de pico de stripping en diferentes electrolitos



a) Tampón acetato, b) tampón oxalato,
c) tampón citrato, d) EDTA

Variación de la corriente de pico con el tiempo de electrodeposición para stripping de Pb



Voltamperometría de redisolución anódica o stripping

Problemas:

Efectos interelementales

Interferencias metálicas

Influencia del medio

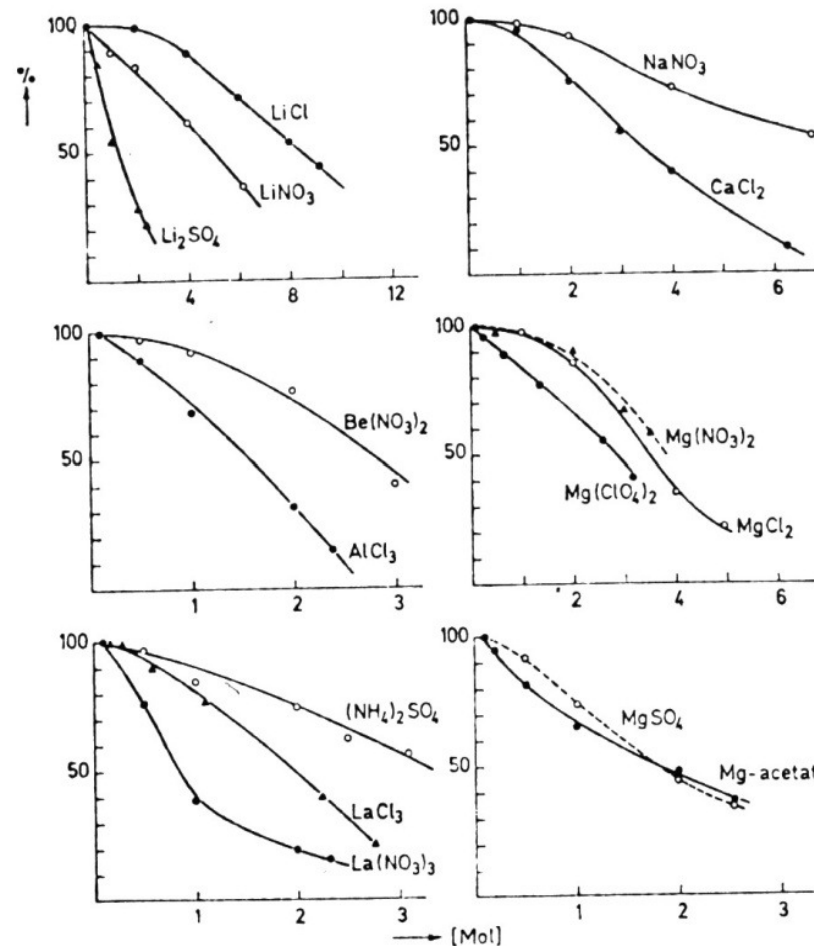
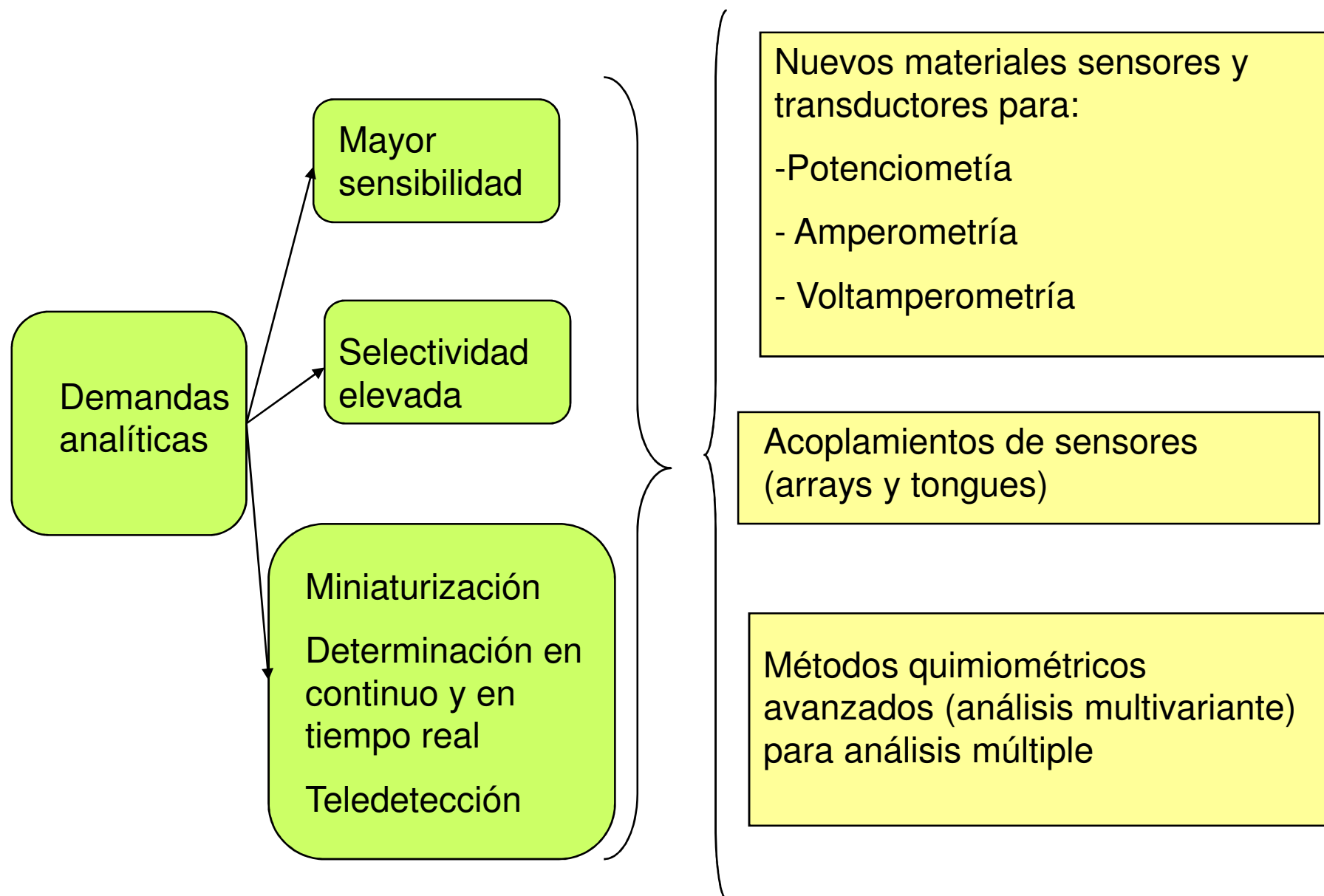


Fig. 11: Reduction in the height of anodic current peaks by addition of salt solutions (the reference value of 100 is that obtained with solutions 0.1 mol/L)

Nuevos métodos voltamperométricos



Nuevos métodos voltamperométricos

Voltammetric determination of trace mercury in concentrated chloride media using polymer-film electrodes modified with polyammonium macrocyclic receptors

The Analyst

Antonio Doménech,^{a*} M^a Teresa Doménech-Carbó,^b Enrique García-España^c and M^a Desamparados Soriano^d

^a *Departament de Química Analítica, Universitat de València, Dr. Moliner, 50, Burjassot (València) 46100, Spain*

^b *Departament de Conservació i Restauració de Bens Culturals, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera s/n 46022, València, Spain*

^c *Departament de Química Inorgànica, Universitat de València, Dr. Moliner 50, Burjassot (València) 46100, Spain*

^d *Departament de Producció Vegetal, EUITA, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera s/n 46022, València, Spain*

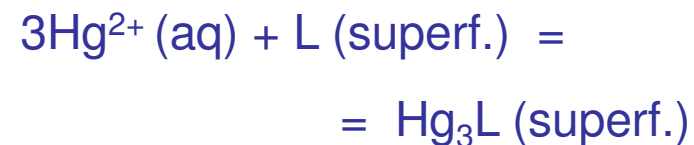
Received 5th July 1999, Accepted 20th September 1999

Analyst, 1999, **124**, 1661–1667 1661

Trace amounts of mercury can be determined voltammetrically in aqueous solution on Paraloid B72 film electrodes modified by the macrocyclic polyamine receptors 1,4,7,10,13,16,19,22,25,28-decaazacyclotriacontane and 1,4,7,10,13,16,19,22,25,28,31-undecaazacyclotriacontane. These receptors are able to form very stable mono-, bi-, and trinuclear complexes with Hg²⁺ ions in the pH range 3–12, favouring the preconcentration step. Very stable Cl⁻-macrocyclic mixed complexes with Hg²⁺ are also formed, allowing the determination of mercury traces in large concentrated chloride media. Under optimized conditions, this procedure gives good linearity for nanomolar mercury concentrations and a detection limit of 0.2×10^{-10} mol L⁻¹. Results concerning the optimization of the method and lowering of the influence of possible interferents are reported.

Aplicación de voltamperometría de stripping con electrodeposición favorecida por el empleo de electrodos modificados con receptores macrocíclicos tipo poliamina

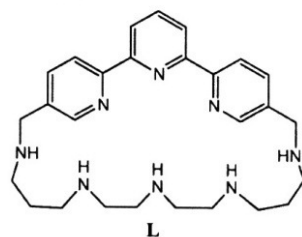
Se incrementa notablemente la sensibilidad y la selectividad de las determinaciones



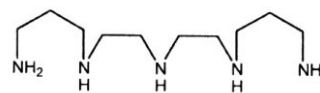
Nuevos métodos voltamperométricos

Receptores poliamina
lineales y macrocíclicos

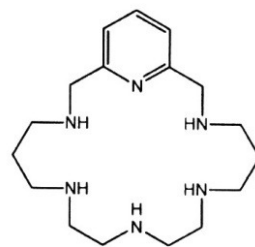
Chart 1



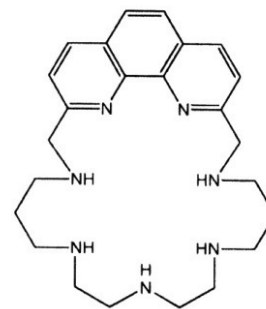
L



L1



L2



L3

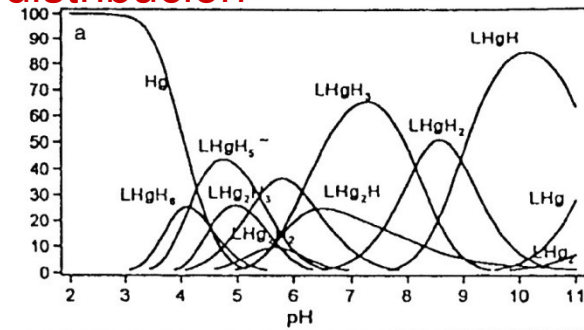
Protonados:
capacidad
complejante de
aniones

Deprotonados:
capacidad complejante
de cationes

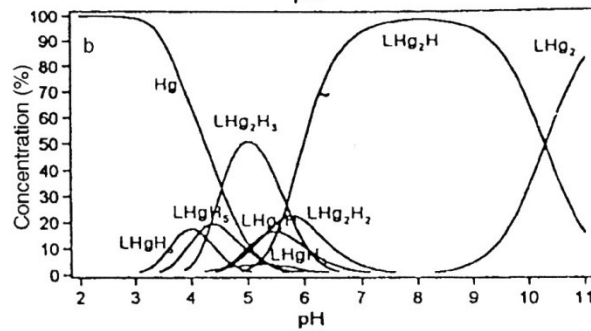
Nuevos métodos voltamperométricos

Diagramas de distribución

1: 1 Hg : L



2: 1 Hg : L



3: 1 Hg : L

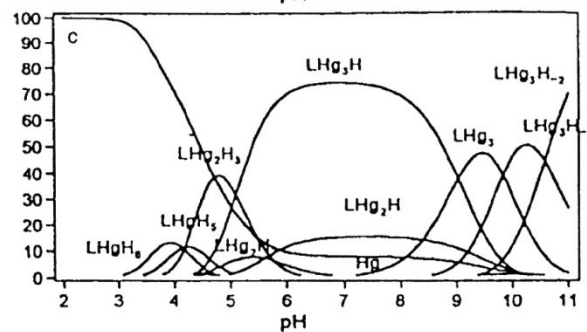


Fig. 2 Diagram distribution for the Hg^{2+} -L1 system calculated from potentiometric data for a 0.15 M NaCl solution containing: (a) 1.0 mM Hg^{2+} plus 1.0 mM L1; (b) 1.0 mM Hg^{2+} plus 0.5 mM L1; (c) 1.0 mM Hg^{2+} plus 0.33 mM L1.

Doménech et al. *Analyst* 124 (1999) 1661.

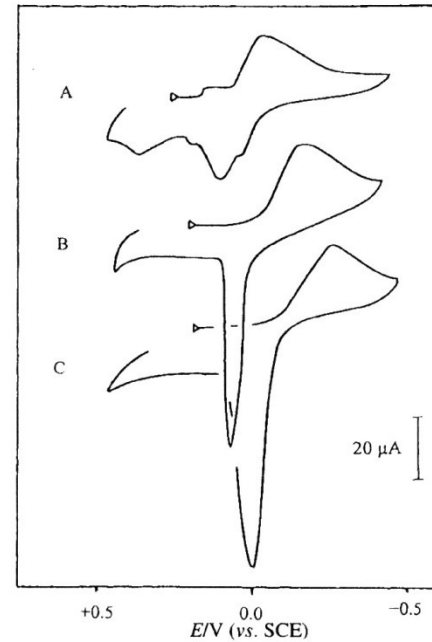


Fig. 3 Cyclic voltammogram at the GCE for (A), 1.0 mM $\text{Hg}(\text{Ac})_2$ solution in 0.15 M NaClO_4 ; (B), A plus 0.10 M NaCl; (C), A plus 1.50 mM L1 at pH 6.70; $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Nuevos métodos voltamperométricos

Table 2 Reproducibility test for receptor-modified electrodes from 10 repetitive determinations of 1.0×10^{-9} M solutions of $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in 0.15 M NaCl. Electrodeposition time 10 min. From DPVs: $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $\Delta V = 80 \text{ mV}$

Modified electrode	Preconcentration condition	Preconcentration potential/V	Mean $i_p^a/\mu\text{A}$	s^a (%)	Mean $i_p^b/\mu\text{A}$	s^b (%)
L	No rotating	-0.2	0.120	6.5	0.118	6.5
L	Rotating	-0.2	0.230	7.2	0.220	7.0
L	No rotating	-0.4	0.510	12.0	0.505	10.0
L	Rotating	-0.4	0.640	15.2	0.655	15.0
L1	No rotating	-0.2	0.210	7.4	0.210	6.8
L1	Rotating	-0.2	0.300	7.0	0.290	6.4
L1	No rotating	-0.4	0.615	11.0	0.630	14.0
L1	Rotating	-0.4	0.685	12.1	0.675	16.0

^a Using the same modified electrode successively. ^b Repeating the complete procedure for each determination.

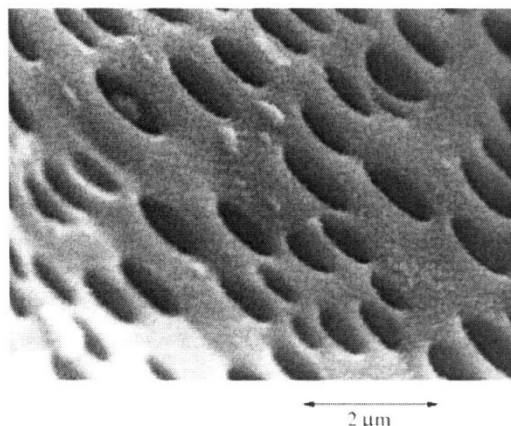


Fig. 1 Cryo-SEM secondary electron image of the top surface of the coating obtained from a 0.5% solution of Paraloid B72 in acetone.

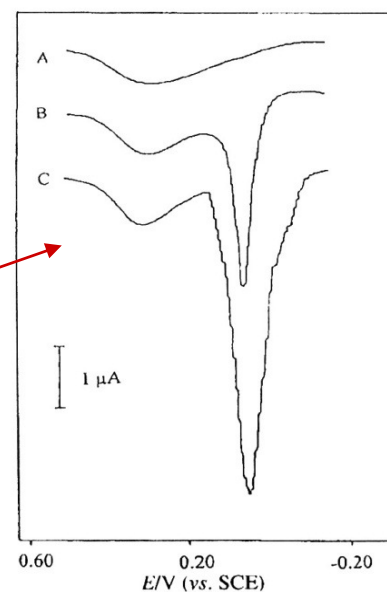
Receptor macrocíclico tipo poliamina
inmovilizado sobre electrodos de película
polimérica porosa (sobre *glassy carbon
electrode*)

Determinación de mercurio en aguas en
concentraciones del orden de 10^{-10} M

Nuevos métodos voltamperométricos

Doménech et al. *Analyst* 124 (1999) 1661.

Fig. 8 DPVs for a GCE covered by a Paraloid B72 coating immersed into a $5 \cdot 10^{-10}$ M solution of Hg^{2+} in concentrated NaCl (0.50 M). (A) Unmodified electrode after $t_{\text{DEP}} = 5$ min; (B) L-modified electrode after $t_{\text{DEP}} = 1$ min; (C) L-modified electrode after $t_{\text{DEP}} = 2$ min; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $\Delta V = 80 \text{ mV}$.



Incremento del pico de stripping de Hg en presencia de electrodos modificados

Table 1 Statistical data for calibration graphs in 0.15 M NaCl solutions. Preconcentration time 10 min. Potential scan rate = 20 mV s^{-1} , $\Delta V = 80 \text{ mV}$; m , slope; r , correlation coefficient; s , standard deviation of the blank calculated from ten independent background current determinations; DL, detection limit, calculated as $3s$

Modified electrode	Preconcentration condition	Preconcentration potential/V	m ($\mu\text{A}/\mu\text{M}$)	r	s	DL/M
L	No rotating	-0.2	120	0.999	0.007	2×10^{-10}
L	Rotating	-0.2	235	0.993	0.006	1×10^{-10}
L	No rotating	-0.4	515	0.999	0.008	2×10^{-11}
L	Rotating	-0.4	630	0.996	0.012	1×10^{-10}
L1	No rotating	-0.2	210	0.999	0.013	2×10^{-10}
L1	Rotating	-0.2	305	0.999	0.008	1×10^{-10}
L1	No rotating	-0.4	620	0.997	0.020	3×10^{-11}
L1	Rotating	-0.4	670	0.997	0.012	1×10^{-10}

Nuevos materiales para electroanálisis

Determinación voltamperométrica de gases:

- * Recogida en disoluciones con formación de complejos con sistemas metálicos (ej. Cu-CO)

- * Procesos electrocatalíticos sobre electrodos modificados

- * Encapsulación en materiales microporosos acompañada de determinación electroquímica

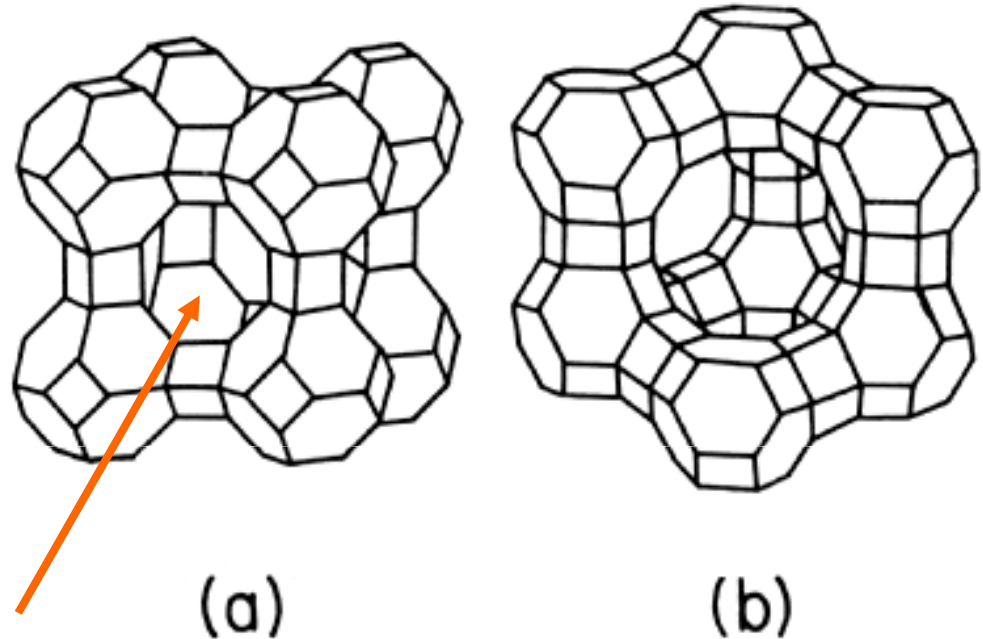
- * Formación de complejos ternarios con complejos metálicos y receptores macrocíclicos

Nuevos materiales para electroanálisis

Aluminosilicatos
microporosos:

El encapsulamiento de
especies catiónicas muy
reactivas permite obtener
sensores específicos con
propiedades electrocatalíticas

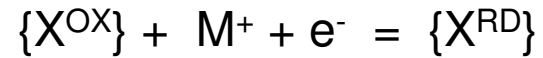
M^+



Zeolita A

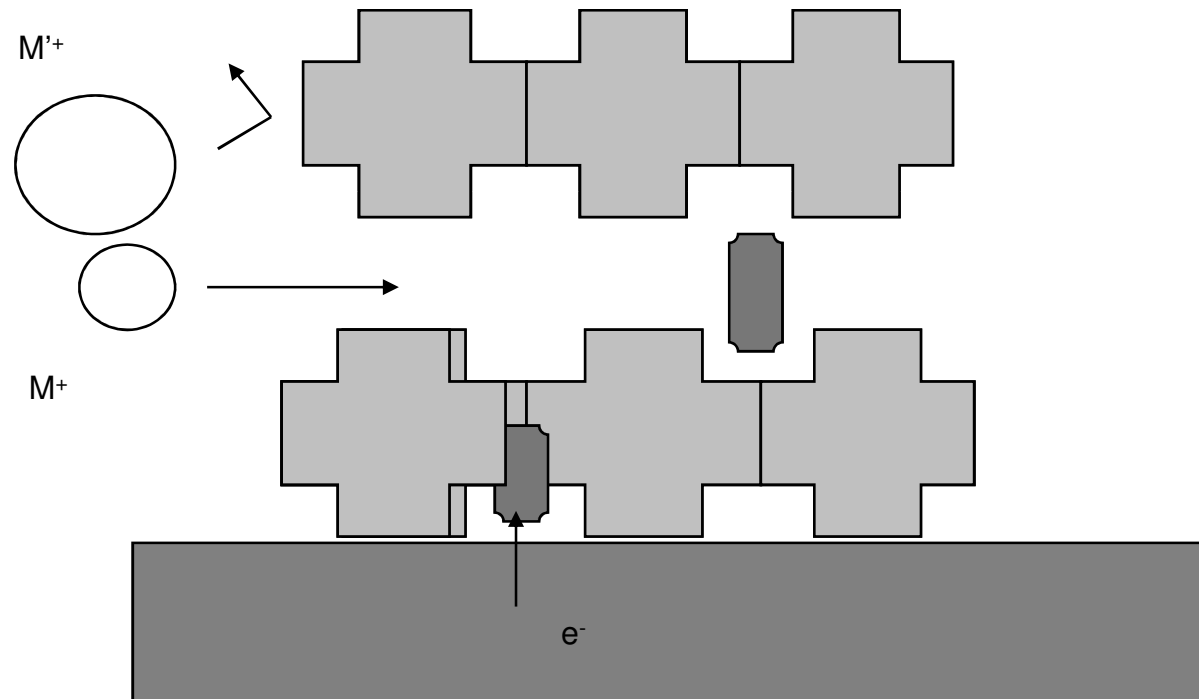
Zeolitas X e Y

Nuevos materiales para electroanálisis



La reducción de especies ancladas en los huecos de materiales microporosos requiere la entrada de cationes desde el electrolito

Los procesos electroquímicos involucran selectividad por tamaño y carga

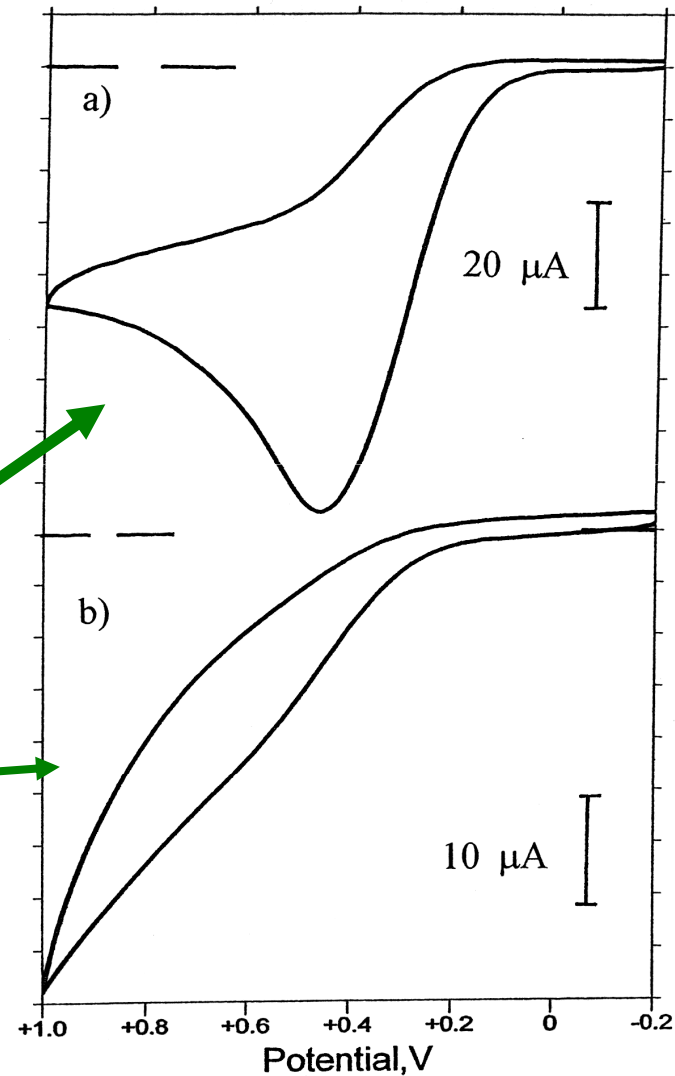


Nuevos materiales para electroanálisis

Voltamperogramas para la oxidación electroquímica de catecoles (10^{-4} M) en tampón fosfato (pH 7.0):

Glassy carbon electrode modificado con zeolita Y incorporando iones 2,4,6-trifenilpirilio

Glassy carbon electrode



Nuevos métodos voltamperométricos

Inorg. Chem. 2006, 45, 3803–3815

Inorganic Chemistry
: Article

CO₂ Fixation by Cu²⁺ and Zn²⁺ Complexes of a Terpyridinophane Aza Receptor. Crystal Structures of Cu²⁺ Complexes, pH-Metric, Spectroscopic, and Electrochemical Studies

Begoña Verdejo, Juan Aguilar, and Enrique García-España*

Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, Edificio de Institutos de Paterna, Apartado de Correos 22085, 46071 Valencia, Spain

Pablo Gaviña

Departamento de Química Orgánica, Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, Edificio de Institutos de Paterna, Apartado de Correos 22085, 46071 Valencia, Spain

Julio Latorre

Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Materiales de la Universidad de Valencia, Universidad de Valencia, C/Dr. Moliner 46100, Burjassot, Valencia, Spain

Conxa Soriano and José M. Llinares

Departamento de Química Orgánica, Instituto de Ciencia Molecular, Facultad de Farmacia, Universidad de Valencia, Avda. Vicente Andrés Estellés s/n, 46100, Burjassot, Valencia, Spain

Antonio Doménech

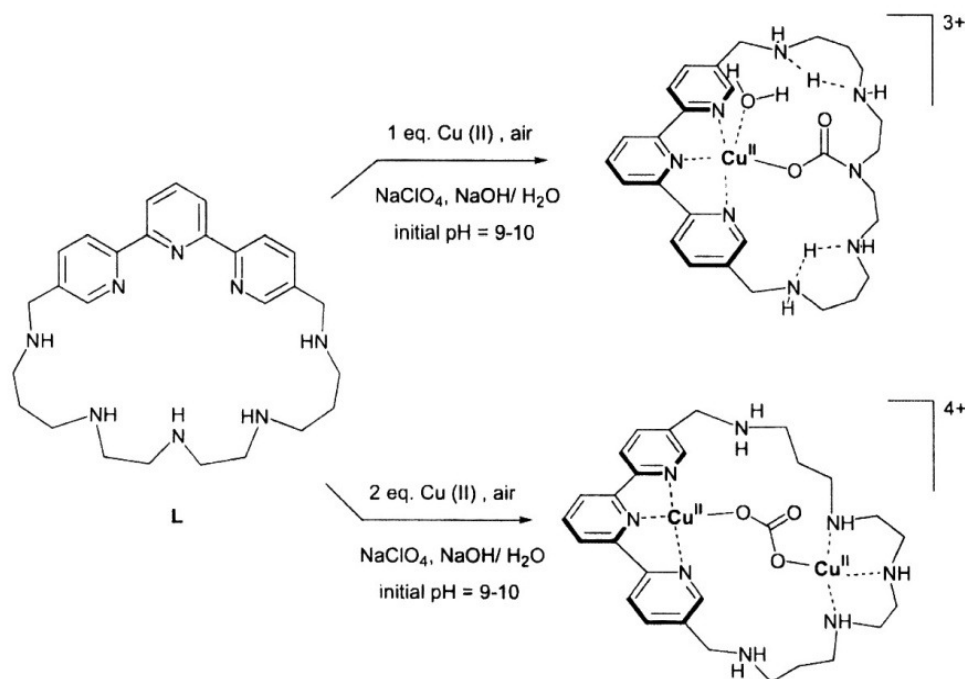
Departamento de Química Analítica, Universidad de Valencia, C/Dr. Moliner 46100, Burjassot, Valencia, Spain

Received February 17, 2006

Nuevos métodos voltamperométricos

CO₂ Fixation by Cu²⁺ and Zn²⁺ Complexes

Formación de
complejos ternarios
Cu²⁺-CO₃²⁻-receptor



Verdejo et al. *Inorg. Chem.* 45 (2006) 2803.

Nuevos métodos voltamperométricos

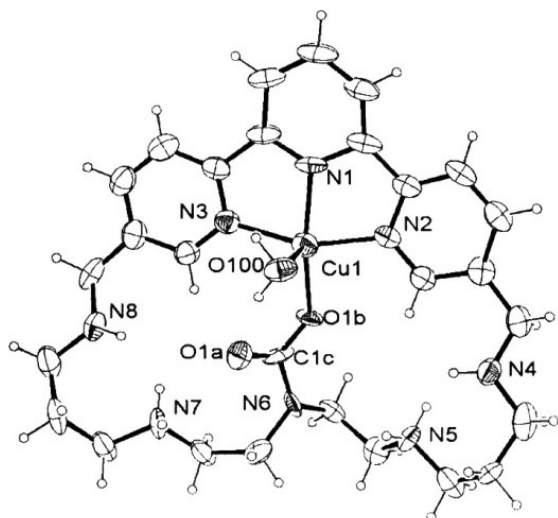


Figure 3. ORTEP drawing for the cation $[\text{Cu}(\text{HL-carb})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$. Thermal ellipsoids are drawn at the 25% probability level.

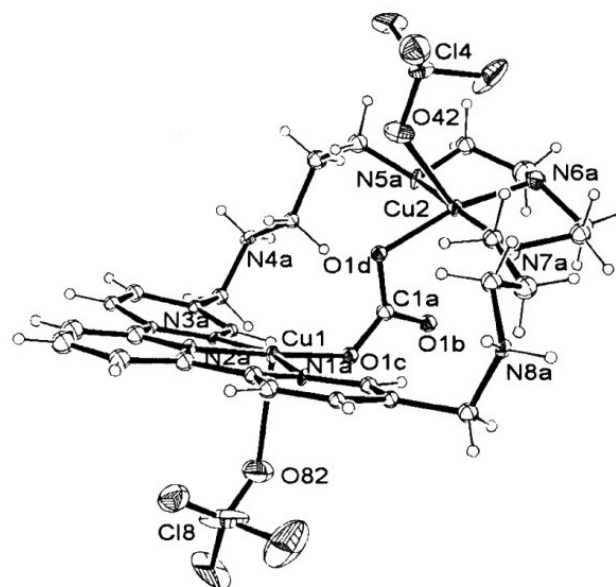


Figure 4. ORTEP drawing of one the $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{ClO}_4)_2(\text{CO}_3)]^{2+}$ units contained in the unit cell. Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

Nuevos métodos voltamperométricos

Formación de complejos ternarios muy estables en un amplio intervalo de valores del pH

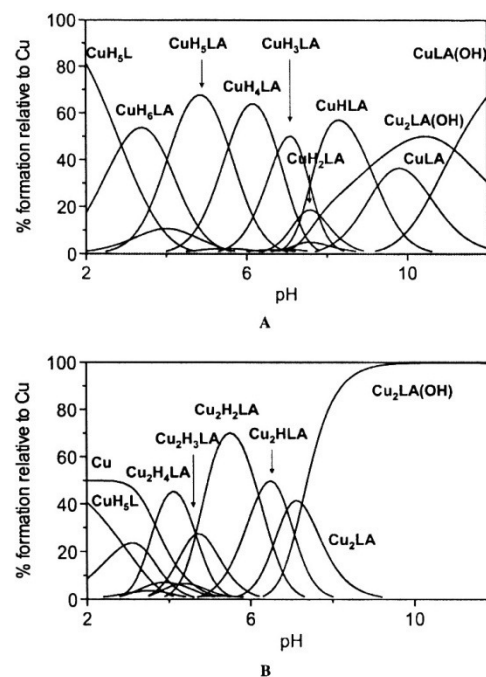


Figure 5. Distribution diagrams for the ternary system Cu^{2+} -L-carbonate: (A) $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{L}] = [\text{A}] = 10^{-3} \text{ M}$; (B) $[\text{Cu}^{2+}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{L}] = [\text{A}] = 10^{-3} \text{ M}$.

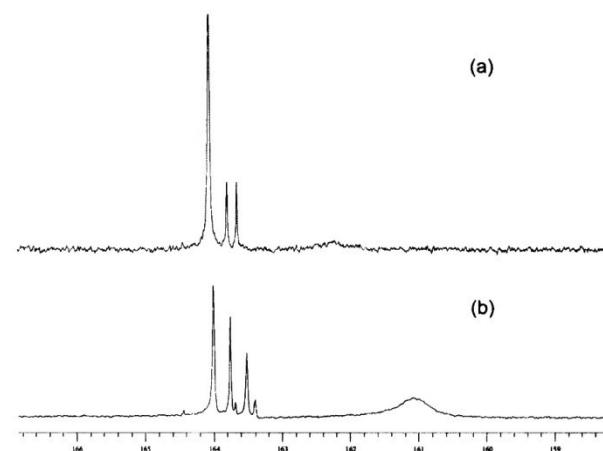


Figure 7. (a) ^{13}C NMR for $\text{Zn}^{2+}/\text{L}/\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$ at molar ratio $\text{M}/\text{L}/\text{A}$ 1:1:1, $\text{pD} = 7.0$; (b) ^{13}C NMR for $\text{Zn}^{2+}/\text{L}/\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$ at molar ratio $\text{M}/\text{L}/\text{A}$ 1:1:3, $\text{pD} = 7.0$.

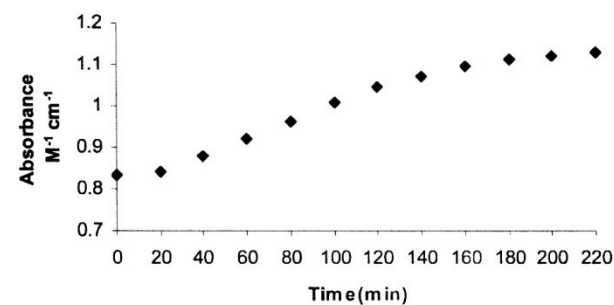
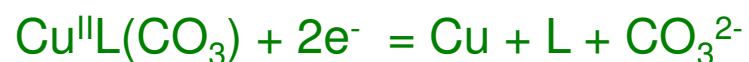
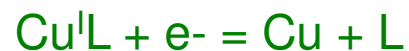


Figure 6. Evolution with time of the maximum of the band at 340 nm.

Nuevos métodos voltamperométricos

Se produce un cambio significativo en la respuesta electroquímica de las disoluciones de Cu^{2+} -receptor tras contacto con el aire

Diferentes mecanismos de reducción electroquímica:



Verdejo et al. *Inorg. Chem.* 45 (2006) 2803.

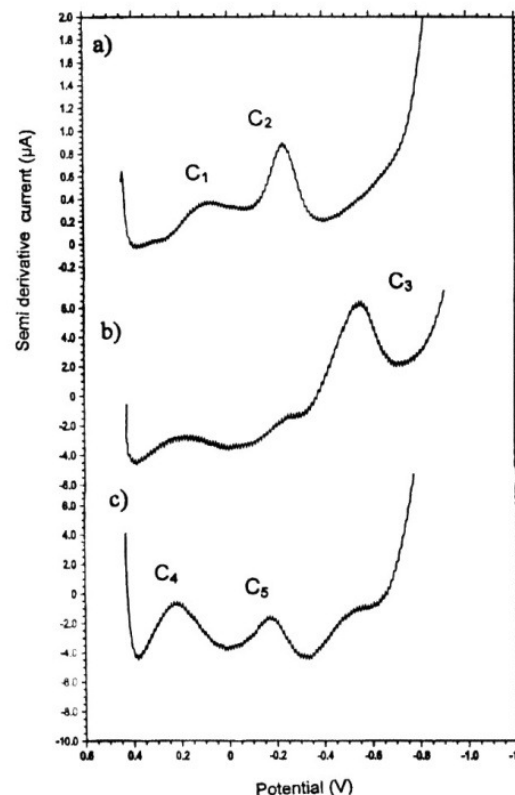


Figure 9. Semiderivative convolution of SQWVs at a gold electrode of a 2.8×10^{-4} M Cu^{2+} plus 3×10^{-4} M L solution in 0.15 M NaClO_4 at pH 5.5: (a) degasified solution; (b) same conditions, after 6 h of exposure to the air and subsequent Ar bubbling; (c) same conditions, third scan. The potential step increment is 4 mV, square wave amplitude is 25 mV, and the frequency is 15 Hz.

Nuevos métodos voltamperométricos

Efecto electroquímico adicional: Activación electroquímica de CO₂

Los complejos Cu²⁺-L y Zn²⁺-L producen un efecto catalítico sobre la reducción electroquímica del CO₂ (aq):



Incremento significativo de la corriente de reducción del CO₂ en presencia de complejos Cu²⁺-L

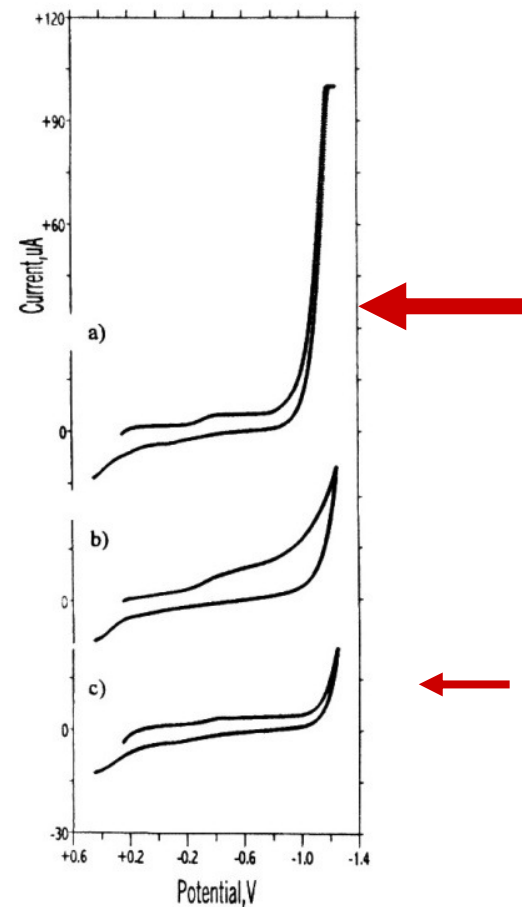


Figure 10. CVs at a GCE of (a) CO₂-saturated solution containing Cu²⁺ (0.5 mM) and L (0.5 mM) at pH 5.0, (b) a pristine CO₂-saturated aqueous solution, and (c) a solution containing Cu²⁺ (0.5 mM) and L (0.5 mM) at pH 5.0 in the absence of CO₂. The electrolyte is NaClO₄ 0.15 M; the potential scan rate is 100 mV/s.

Nuevos métodos voltamperométricos

Determinación electroquímica de contaminantes orgánicos:

Analyte	Electrode	Electrolite	Detection limit (M)
NO ₂ -containing pesticides	Hg	Britton-Robinson buffer	5 x 10 ⁻¹⁰
Phenothiazines	Carbon paste	Phosphate buffer	5 x 10 ⁻⁹
Dithiocarbamates	Hg	Phosphate buffer	10 ⁻⁷
Thiourea	Hg	Phosphate buffer	10 ₋₉
Purine	Hg/Cu	HClO ₄ /LiClO ₄	5 x 10 ⁻⁹

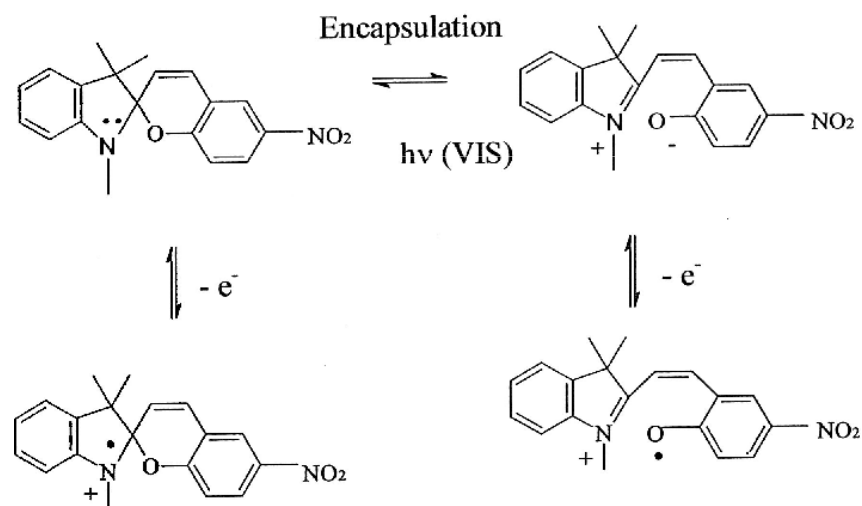
Nuevos métodos voltamperométricos

Sensing and determinación of benzidines

Zeolite Y-associated spiropyrans (SP@Y) and MCM-41-associated (SP@MCM) spiropyrans:

Inverse electrochromic effect due to light-driven open-closed interconversion

Open-closed interconversion becomes electrochemically reversible upon attachment of spiropyran molecules to zeolite framework



Doménech et al., *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 20064.

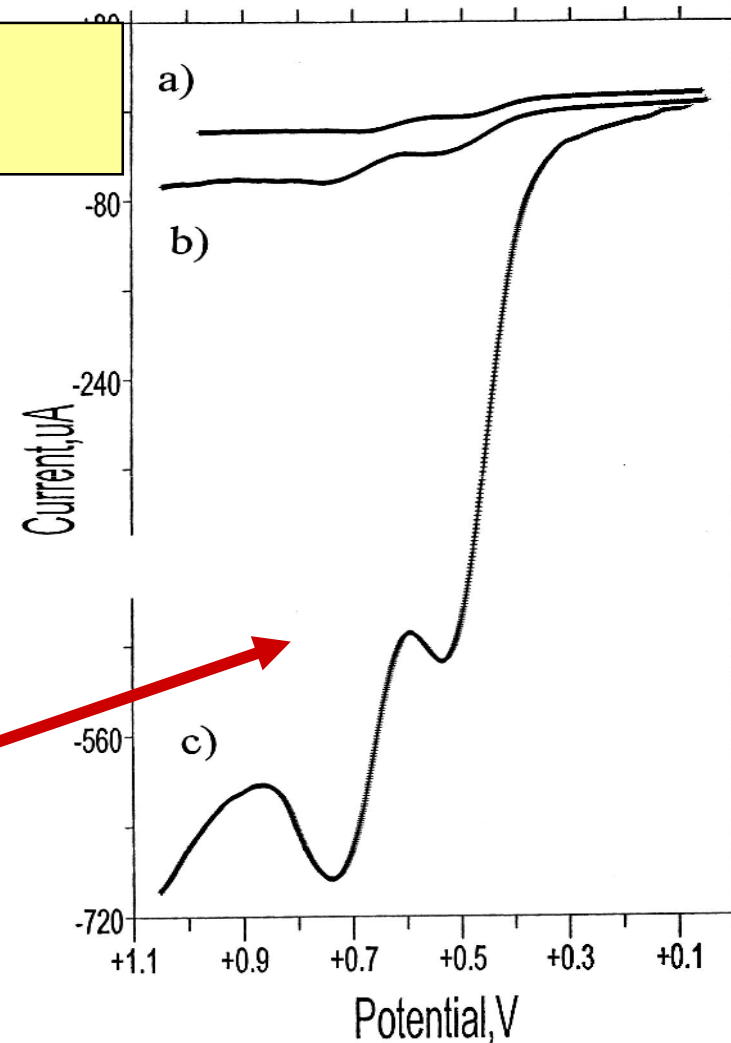
Nuevos métodos voltamperométricos

Sensing and determinación of benzidines

Zeolite Y-associated spiropyrans
(SP@Y):

Photoassisted electrocatalytic
effect on benzidine oxidation

Oxidation signals for N,N,N',N'',-
tetramethylbenzidine in MeCN
solution are considerably
enhanced at SP@Y-modified
electrodes under illumination



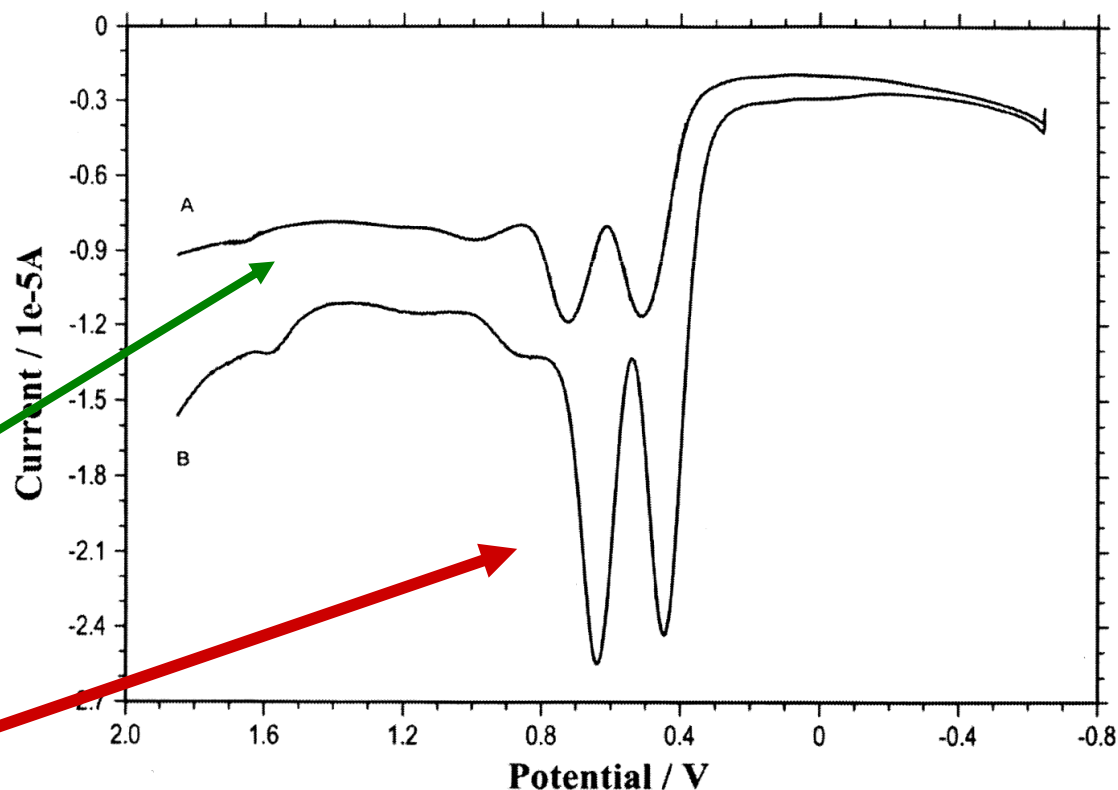
Nuevos métodos voltamperométricos

Sensing and determinación of benzidines

Voltamperogramas de onda cuadrada para una disolución 0.50 mM de N,N,N',N''-tetramethylbenzidine plus 0.10 M LiClO₄/MeCN.

Electrodo sin modificar

Electrodo modificado con poliacetileno anclado sobre zeolita Y

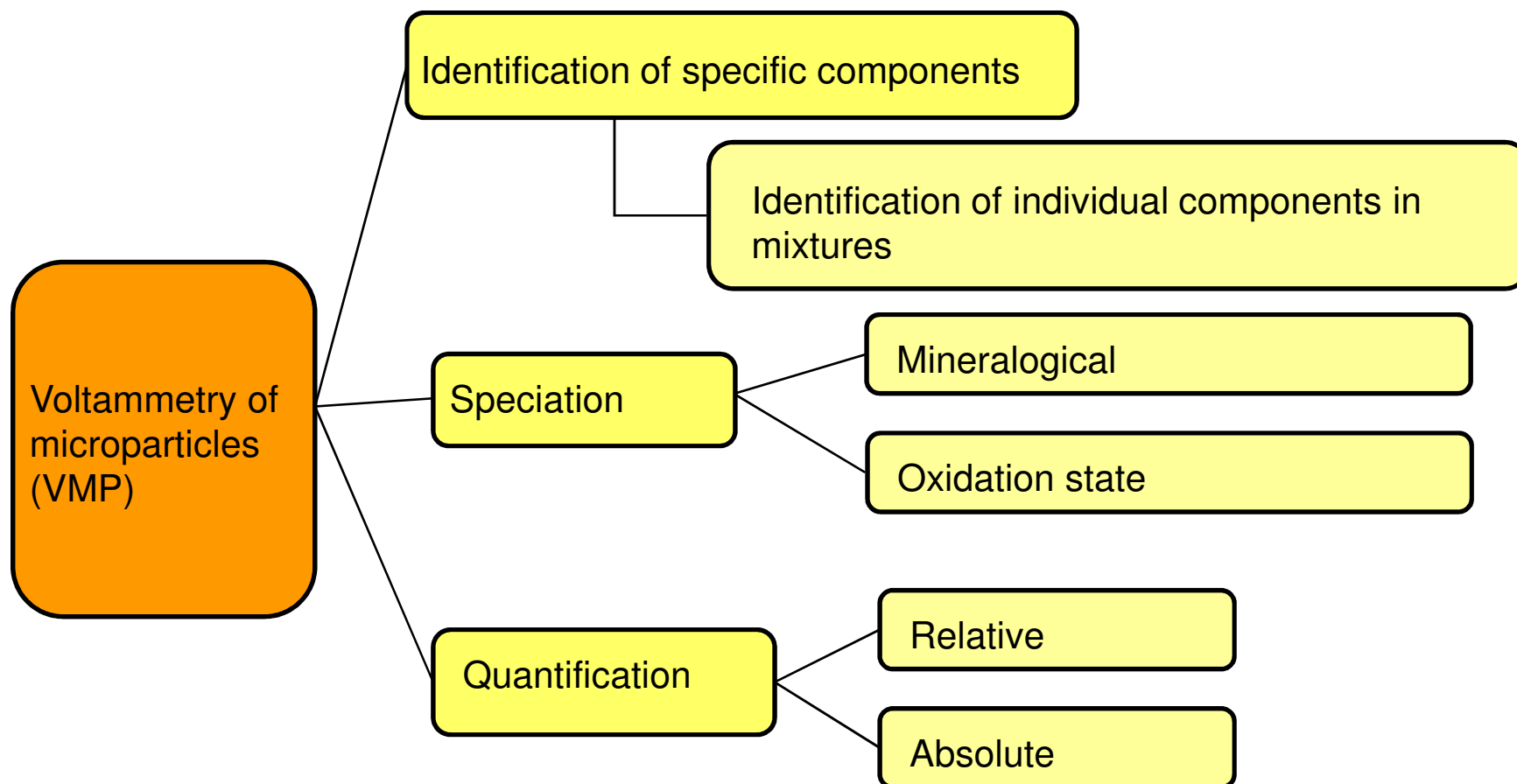


Doménech et al. *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1335.

Voltamperometría de micropartículas (VMP)

- Metodología desarrollada por Scholz et al. dirigida al análisis voltamperométrico de sólidos (Scholz, F.; Nitschke, L.; Henrion, G. *Naturwiss.* **1989**, 76, 71; Scholz, F.; Nitschke, L.; Henrion, G.; Damaschun, F. *Naturwiss.* **1989**, 76, 167)
- Se obtiene la respuesta voltamperométrica de un depósito de micro- o incluso nano-gramos de muestra sólida transferida mecánicamente sobre la superficie de un electrodo inerte (típicamente grafito impregnado de parafina *in vacuo*) que se pone en contacto con un determinado electrolito
- Características:
 - Elevada sensibilidad
 - Información sobre la composición química y mineralógica de la muestra
 - Posibilidad de análisis multicomponente, especiación y cuantificación

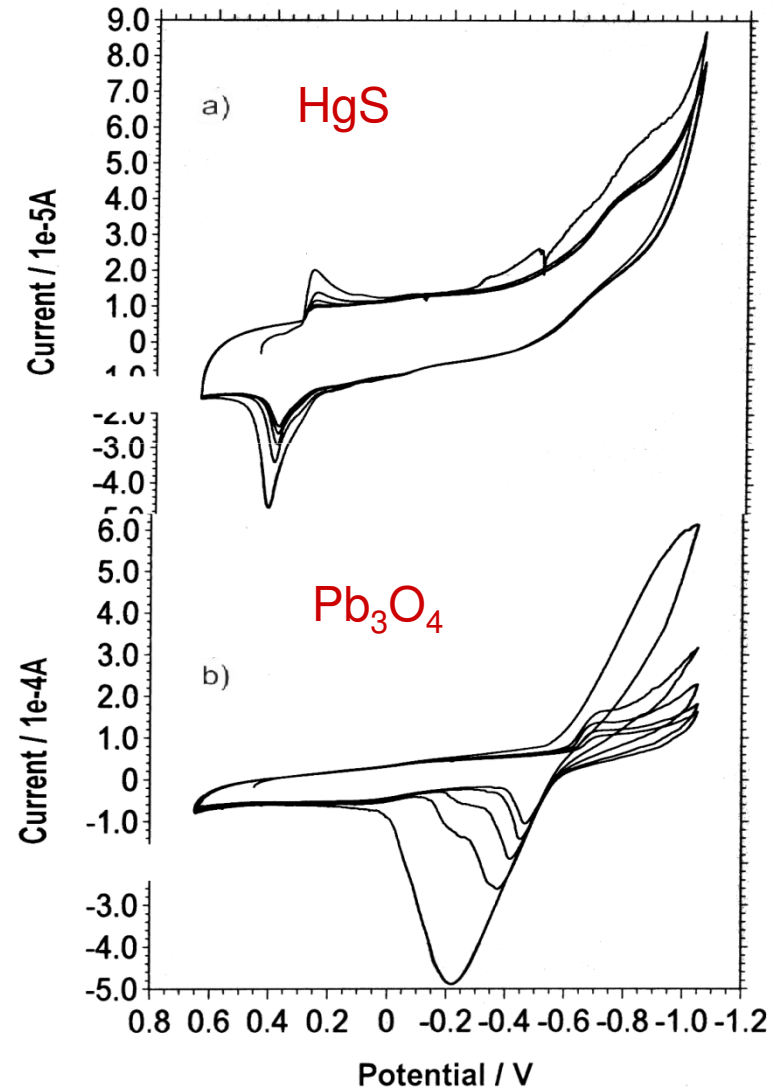
Voltamperometría de micropartículas (VMP)



Voltamperometría de micropartículas (VMP)

Voltamperogramas cíclicos de minerales de: a) mercurio y b) plomo en contacto con tampón acético/acetato (pH 4.75)

Reducción a los correspondientes metales seguida de redisolución anódica (stripping) de los depósitos metálicos previamente formados

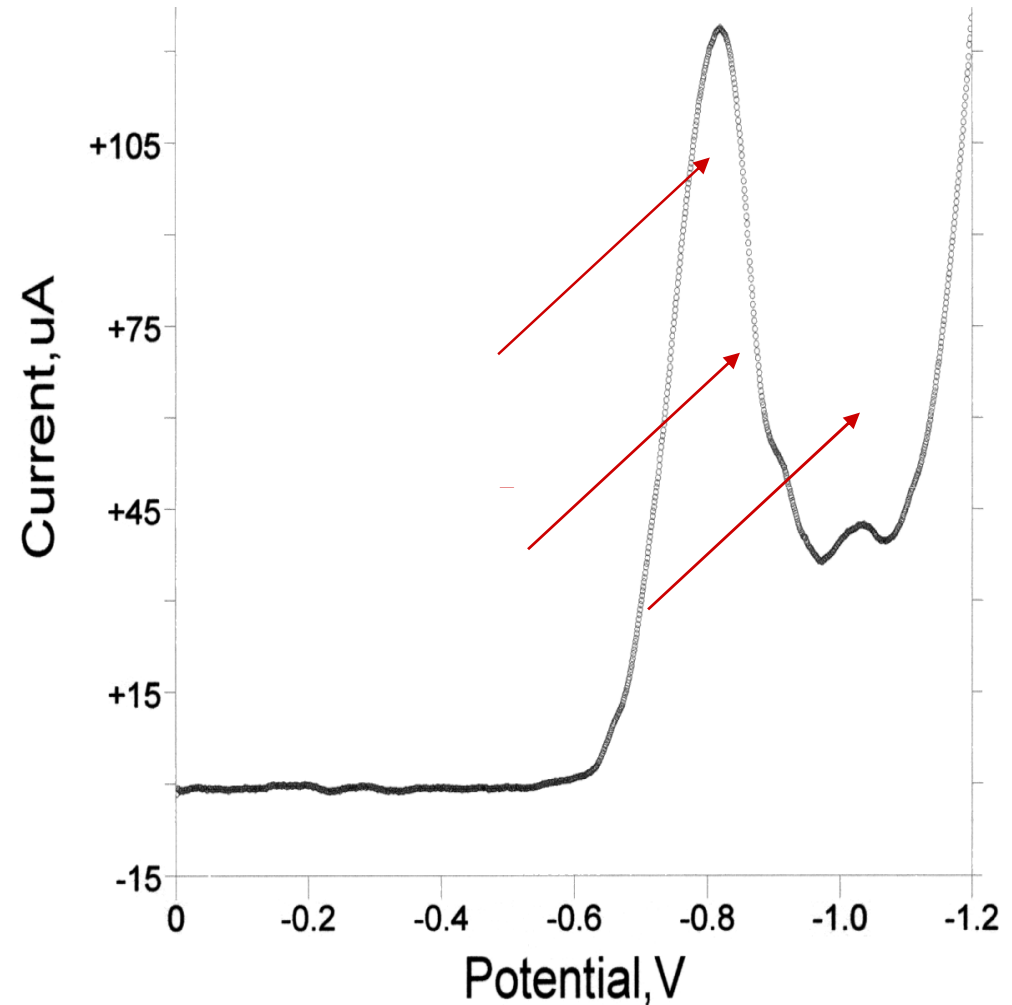


Voltamperometría de micropartículas (VMP)

Análisis de alteración atmosférica de superficies metálicas: silver tarnishing

Reducción de Ag_2S , distinción entre diferentes formas cristalinas de Ag_2S y Ag_2O

Identificación/especiación de componentes minerales en capas de alteración



Voltamperometría de micropartículas (VMP)

Mineral components in atmospheric particulate matter

Señal característica correspondiente a la reducción de los compuestos de Pb a Pb metálico

Minerales frecuentes de plomo:

PbO (litharge)

PbO (massicot)

Pb(AsO₃)₂

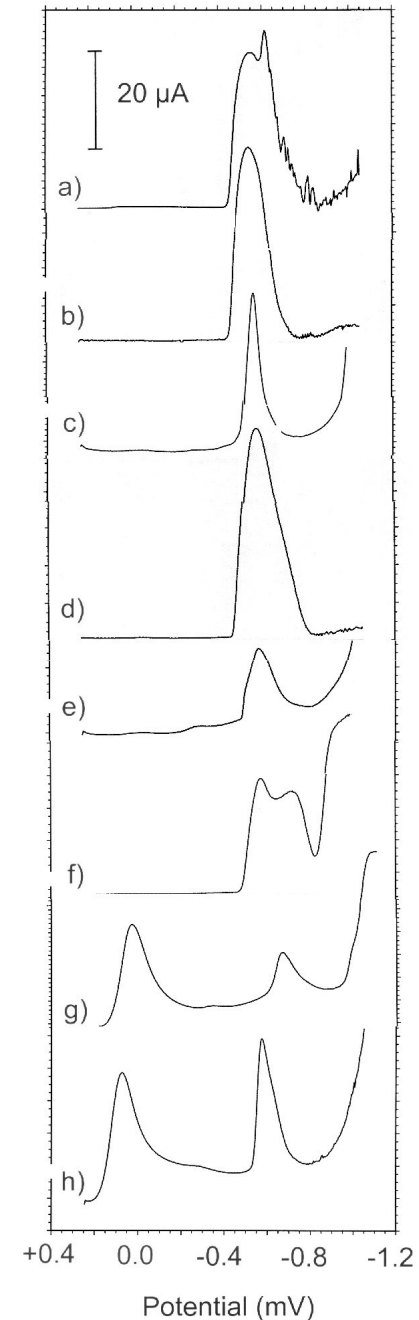
PbCO₃·Pb(OH)₂

PbSnO₃

Pb₃O₄

PbCrO₄

PbO·2PbCrO₄



Voltamperometría de micropartículas (VMP)

Mineral components in soils

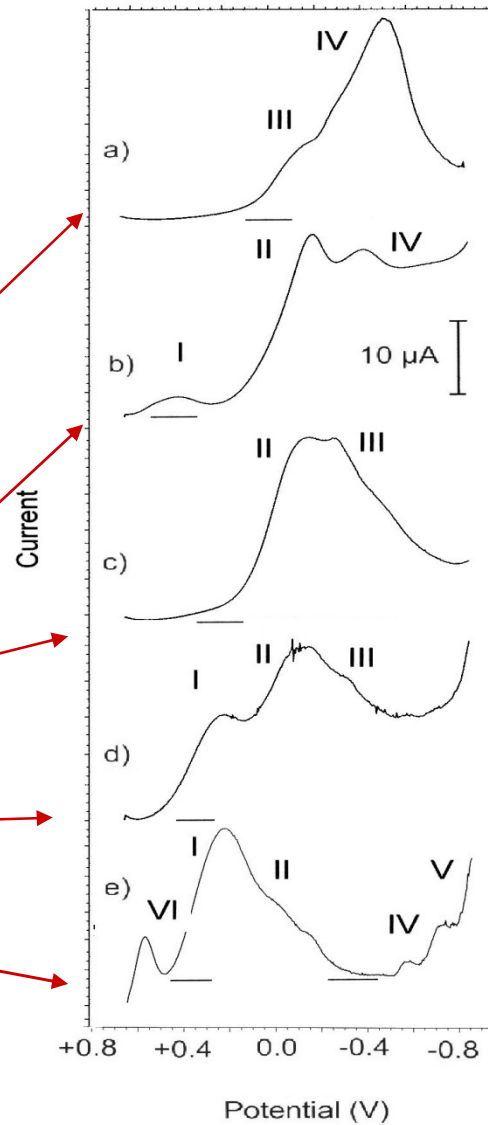
Hematita

'Ocre francés' (hematita + goetita)

'Ocre español' (goetita)

'Tierras' (goetita)

'Sombras' (glauconita, celadonita)

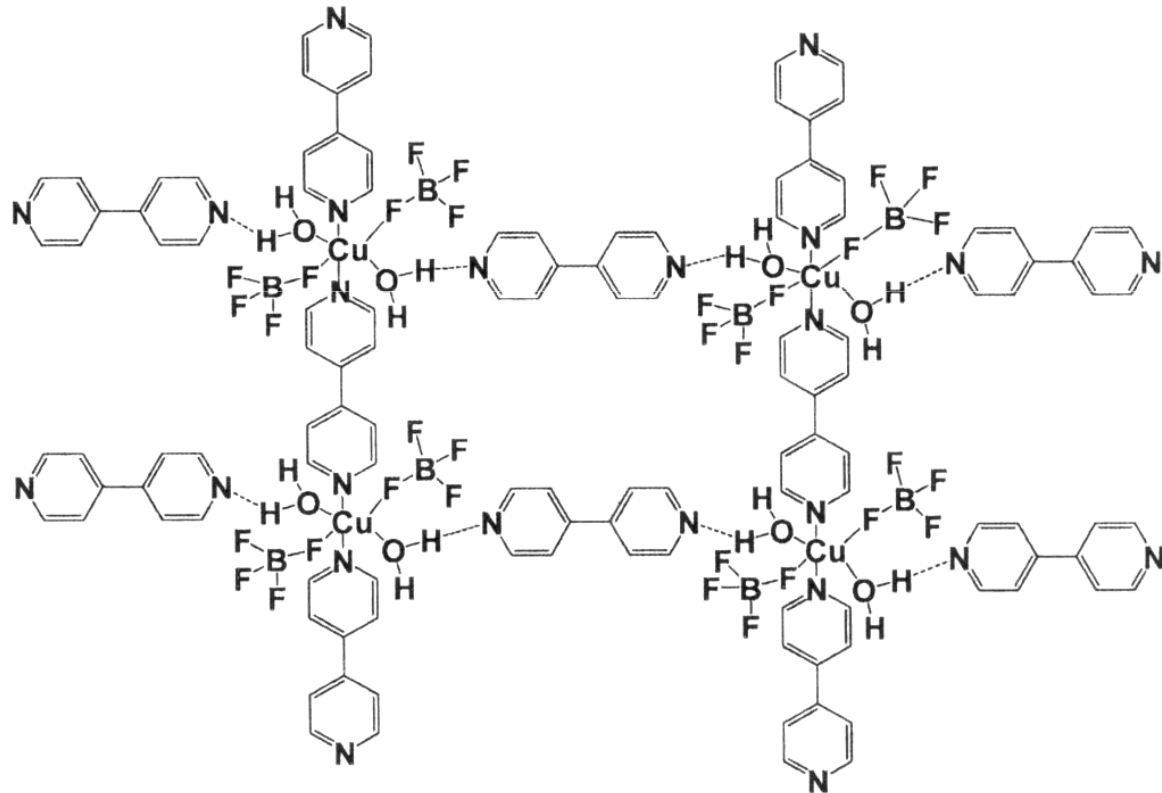


Doménech et al. *Electroanalysis* 19 (2007) 1890.

Voltamperometría de micropartículas (VMP)

Un ejemplo de modificación electroquímica: inducción de porosidad en MOFs:

Metal-organic frameworks (MOFs): materiales orgánico-inorgánicos con una muy elevada superficie específica

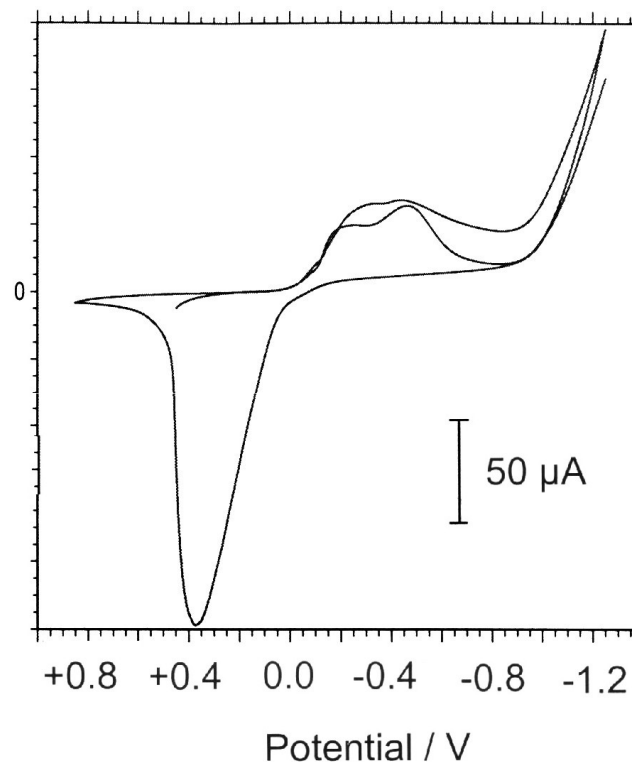
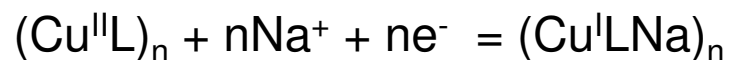


Voltamperometría de micropartículas (VMP)

Sistema Cu-MOF: reducción monoelectrónica de Cu(II) a Cu(I) a potenciales entre -250 y -650 mV vs. AgCl/Ag en medios acuosos

Inserción de iones Na⁺ y generación de estructuras hiper-porosas

Posible almacenamiento de gases acoplado a determinación electroquímica de los mismos:

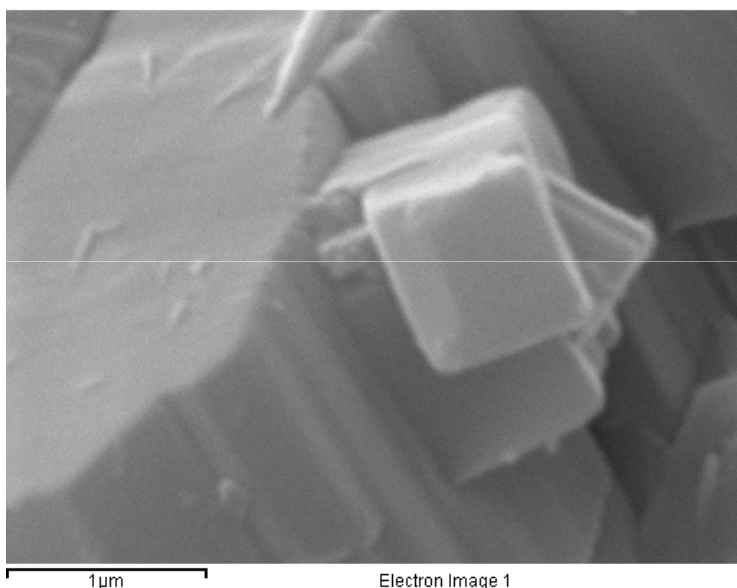


Doménech et al. *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 13701.

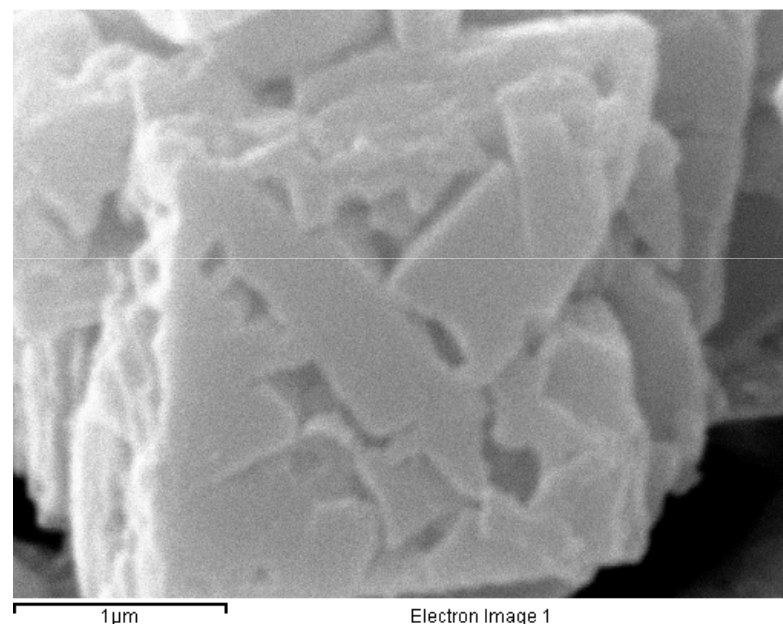
Voltamperometría de micropartículas (VMP)

Modificación electroquímica de Cu-MOF (imágenes TEM)

Doménech et al. *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 13701.



antes



después

De aplicación de una etapa de reducción a -650 mV vs. AgCl/Ag en tampón acético/acetato (pH 4.75)

Consideraciones finales

Los métodos electroquímicos desempeñan un importante papel en el ámbito medioambiental, en particular en el marco analítico

A los métodos electroanalíticos tradicionales cabe añadir nuevos materiales y métodos electroquímicos capaces de proporcionar determinaciones altamente selectivas y muy sensibles de analitos de interés medioambiental

La utilización de nuevos materiales sintéticos y la modificación electroquímica de materiales han incrementado de forma significativa las posibilidades de los métodos electroanalíticos

Indirectamente, la preparación y modificación de nuevos materiales electroquímicos (supercondensadores, células de combustible, baterías de litio, níquel, etc. Deben contribuir al aumento de las capacidades analíticas de sistemas electroquímicos

Consideraciones finales

Departamento de Química Analítica, Universidad de Valencia:

Profs. Francisco Bosch Reig, José Vicente Gimeno Adelantado, Rufino Mateo Castro y Sinforiano Sánchez Ramos

Colaboración con el Instituto de Tecnología Química del CSIC-Universidad Politécnica de Valencia: Drs. Avelino Corma, Hermenegildo García, Vicente Fornés y M^a José Sabater

Colaboración con el Instituto de Química Molecular de la Universidad de Valencia: Prof. Enrique García-España Monsonís