

Simultaneous Ultra Traces Voltammetric Determination of Platinum and Rhodium Using Adsorptive Preconcentration and Catalysis

Carlos León Rojas*

*Centro de Electroquímica y Energía Química, Escuela de Química,
Universidad de Costa Rica, 2060 San Pedro, Montes de Oca, Costa Rica*

Received 21 May 2004; accepted in revised form 3 March 2005

Abstract

It was evaluated a voltammetric method with adsorptive preconcentration and catalysis, using the hanging mercury drop electrode, for the simultaneous determination of ultra traces of platinum and rhodium. The optimized conditions were obtained after the sequential optimization, obtaining linearity until 6.00 ng/L for platinum and 0.7 ng/L for rhodium. The detection and quantification limits are 4.0 ng/L and 10 ng/L for platinum and 1.0 ng/L and 3.0 ng/L for rhodium.

Keywords: platinum, rhodium, ultra traces, voltammetry, determination, environmental.

Introducción

Los elementos del grupo del platino reciben en la actualidad una gran atención, debido principalmente a que ofrecen una poco frecuente combinación de características: por un lado son escasos, con un elevado precio, y por otro, son útiles en muchas aplicaciones industriales. En Europa, aproximadamente, el 65% del platino se utiliza en la industria de los convertidores catalíticos para los coches [1].

Los elementos del grupo del platino, en general, desempeñan un papel muy importante como catalizadores, permitiendo, entre otros, la producción eficiente

* Corresponding author. E-mail address: cleon@equi.ucr.ac.cr.

de combustibles a partir del petróleo. Incluso su sustitución por otros metales o compuestos de menor precio es una labor muy difícil. Otra acción catalítica de gran importancia es la que realizan en la elaboración de fertilizantes, ya que el platino participa en el proceso de oxidación del amoníaco [2].

Por otra parte, los compuestos del platino son utilizados desde hace algunos años en los tratamientos antitumorales, en forma de diferentes tipos de medicamentos. Esto es así, desde que se descubrió que el cisplatino (cis-diaminodicloroplatino(II)) poseía actividad anticancerígena. Desde ese momento, se han desarrollado y evaluado muchos compuestos por sus características anticáncer e incluso varios de ellos han sido aprobados en varios países para ser utilizados en tratamientos antitumorales. Las dosis empleadas de los mismos son generalmente elevadas y sus residuos, así como las excreciones de los pacientes, normalmente no se tratan de forma conveniente para evitar que el platino llegue a las fuentes de agua. Se ha estimado, por ejemplo, que las aguas de desecho de un hospital de gran tamaño pueden contener entre 38 y 210 ng/L de platino [3], o incluso un valor tan alto como 3000 ng/L [4]. De esta forma, y a manera de ejemplo, se puede mencionar que en la ciudad de Munich, en la República Federal de Alemania, se produce una descarga aproximada de 500 gramos de platino al año, producto de los tratamientos anticancerígenos realizados en los hospitales [5].

Sin embargo, la industria del automóvil es la mayor consumidora de los elementos del grupo del platino. El platino, el rodio y el paladio se utilizan en los convertidores catalíticos de los coches, con el propósito de disminuir el nivel de gases vertidos a la atmósfera, entre otros el monóxido de carbono, los hidrocarburos no quemados y los óxidos nitrosos. Normalmente un convertidor catalítico de un coche contiene aproximadamente un 0.08% de platino, un 0.04% de paladio y entre un 0.005% y un 0.007% de rodio, todos ellos adsorbidos sobre un soporte [6]. Recientemente, el iridio también está siendo utilizado con el mismo propósito.

Las estimaciones hechas indican una pérdida entre 1 y 2 ng de platino por cada kilómetro recorrido [7-9]. Más recientemente, nuevos estudios utilizando

motores bajo condiciones controladas de laboratorio, dan valores de emisión de platino entre 7 y 123 ng/m³, que se corresponde con emisiones del orden de 9 a 124 ng/km. Además, se ha demostrado que la emisión aumenta a medida que aumenta la velocidad de circulación y la temperatura de los gases de escape. Así, a 80 km/h se produce una emisión de 12 ng/km, mientras que a 130 km/h la emisión es de 90 ng/km. De las partículas emitidas, entre un 43 y un 74% tienen diámetros aerodinámicos mayores que 10 µm, y la fracción alveolar (< 3 µm) representa entre un 21 y un 36% del total [10].

El establecimiento de los niveles naturales de los elementos del grupo del platino, es el primer paso antes de poder establecer cualquier relación epidemiológica entre estos elementos y cualquier enfermedad. De esta forma, será posible determinar después cualquier incremento de concentración producida por fenómenos antropogénicos [11].

Parte experimental

Para la realización de este estudio se utilizó un aparato BAS 100BW acoplado a un sistema de electrodos CGME también BAS, que consiste de un electrodo de gota suspendida de mercurio como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata y un electrodo auxiliar de carbón vitrificado. Para la optimización de las condiciones experimentales, se consideraron inicialmente las condiciones utilizadas por Van den Berg y Jacinto [12] (Tabla 1) y a partir de ellas, se hizo la optimización.

El potencial inicial utilizado en un principio no fue el mostrado en la Tabla 1 (-0.925 V) sino que fue -0.60 V, debido a que estudios previos mostraron que la señal de platino aparecía en las proximidades de -0.85 V y no a -1.00 V. El tiempo de preconcentración se fijó en 5 minutos. La optimización de un parámetro se realizó fijando todos los parámetros menos el que se optimiza a valores determinados y variando el parámetro en estudio. Para cada modificación, se obtuvieron voltamperogramas y se consideró como valor óptimo aquel en el que se obtenía la mayor señal para platino y/o rodio y la mejor fisonomía del voltamperograma obtenido.

El estudio se llevó a cabo en dos etapas: primero se optimizaron las condiciones para la determinación de sólo platino y posteriormente, se modificaron y optimizaron aquellas condiciones que tendrían algún efecto sobre la determinación simultánea de platino y rodio, a saber, la composición del electrolito soporte, el potencial y el tiempo de preadsorción.

Tabla 1. Condiciones voltamperométricas iniciales utilizadas.

Condición	Valor
Técnica	Pulso diferencial
H ₂ SO ₄	0.5 mol/L
Hidracina	0.0015 %
Formaldehído	0.012 %
Potencial inicial	-0.925 V (vs. Ag/AgCl)
Tiempo de preadsorción	1-20 minutos
Tiempo de reposo	10 s
Frecuencia de los pulsos	10 pulsos/s
Velocidad	20 mV/s
Amplitud del pulso	25 mV

Resultados y discusión

I. Optimización de la determinación de platino

Influencia de la concentración y naturaleza del ácido

Debido a que la naturaleza del proceso electroquímico de interés es adsorptiva, es de primordial importancia la selección del electrolito soporte para la determinación. Para el estudio, se inició trabajando primero con sólo platino, para luego modificar o ampliar el método al rodio. Dentro de las posibles opciones, sólo fueron considerados los ácidos fuertes, debido a que necesariamente se requiere un medio fuertemente ácido para que se dé la aparición de la onda catalítica de hidrógeno.

El ácido nítrico se descartó por dos motivos: primero, no se recomienda en voltamperometría debido a su poder oxidante frente al electrodo de gota suspendida de mercurio y segundo, este poder oxidante sería capaz de destruir el medio complejante, formado con hidracina, que es un reductor, y formaldehído. Por las mismas razones se descarta el HClO₄ y en el caso del HCl, el cloruro puede interferir con el análisis al formar complejos con el platino.

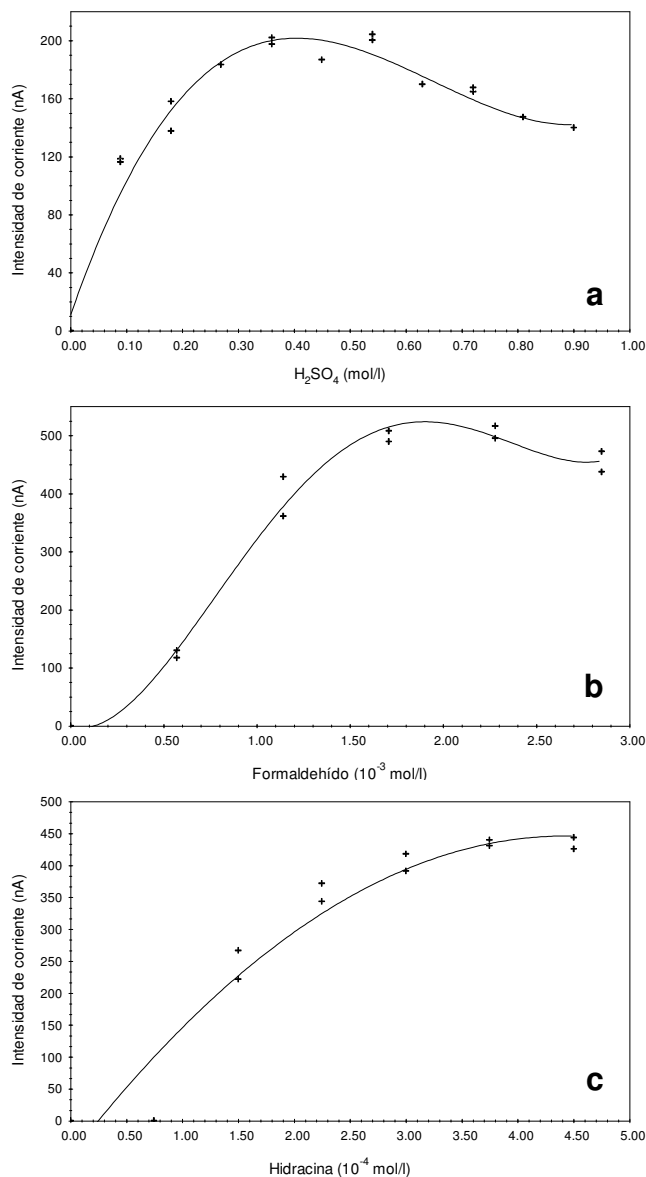


Figura 1. Optimización de la composición del electrolito soporte. a: concentración de ácido sulfúrico (formaldehído 2.0×10^{-3} mol/L, hidracina 4.0×10^{-4} mol/L, Pt 1.0 ng/L); b: concentración de formaldehído (H_2SO_4 0.72 mol/L, hidracina 6.0×10^{-4} mol/L, Pt 1.0 ng/L); c: concentración de hidracina (H_2SO_4 0.72 mol/L, formaldehído 2.0×10^{-3} mol/L, Pt 1.0 ng/L).

Por lo tanto, sólo se utiliza el ácido sulfúrico, que fue el seleccionado y cuya concentración se optimizó. Los resultados de la optimización se resumen en la Fig. 1a.

La señal máxima, y por lo tanto la óptima, se alcanza con una concentración de ácido sulfúrico de 0.54 mol/L. Sin embargo, al comparar la fisonomía de los

voltamperogramas obtenidos se observa, para esta concentración de ácido, una mayor corriente residual que cuando se emplean concentraciones mayores de H_2SO_4 . A concentraciones menores de ácido sulfúrico corriente residual también es mayor y además, el pico es más pequeño. Esta disminución de la señal también se observa cuando se utilizan concentraciones mayores de ácido.

Por ello, se decidió llegar a una solución de compromiso entre ambos fenómenos (corriente residual y señal) y utilizar una concentración que solventara lo mencionado anteriormente y que, aún a expensas de una pérdida de sensibilidad del 18%, proporcione la adecuada para el análisis con una mejor resolución de los voltamperogramas obtenidos. La concentración que se consideró óptima para estudios posteriores fue 0.72 mol/L.

Influencia de la concentración de formaldehído y de hidracina

Para efectuar la optimización de la concentración del complejante utilizado, se procedió a hacer la optimización individual de cada uno de los dos componentes que lo forman in situ: formaldehído e hidracina. La metodología seguida consistió en fijar la concentración de uno de los dos componentes y variar sistemáticamente la concentración del otro y luego invertir la situación.

Los resultados de ambas optimizaciones se resumen en la Fig. 1b y la Fig. 1c. En ambos casos, la concentración de ácido sulfúrico en celda es de 0.72 mol/L. Las dos optimizaciones se hicieron por separado y para estudiar el efecto de la concentración de formaldehído, se dejó fija la concentración de hidracina en 6.0×10^{-4} mol/L, variando la concentración de formaldehído y registrando los voltamperogramas correspondientes. Lo mismo se hizo para la optimización de la concentración de hidracina, pero esta vez la concentración de formaldehído se estableció en 2.0×10^{-3} mol/L y se varió la concentración de hidracina. A partir de este punto, se modificó la amplitud de pulso utilizada de -25 mV a -50 mV, con el fin de obtener señales de mayor magnitud.

Para la selección de las concentraciones óptimas, se tomó en cuenta que existen zonas de poca variación de la señal con la concentración de formaldehído o de hidracina y que corresponden a los máximos de corriente. De esta forma, las

concentraciones óptimas de formaldehído e hidracina en el electrolito soporte deben ser: 2.0×10^{-3} mol/L para el formaldehído y 4.0×10^{-4} mol/L para la hidracina.

El electrolito soporte óptimo para la determinación de platino y que será el utilizado en el resto del estudio es por tanto aquel con la siguiente composición: H_2SO_4 0.72 mol/L, hidracina 4.0×10^{-4} mol/L y formaldehído 2.0×10^{-3} mol/L.

Influencia del potencial de electroadsorción

La adsorción del complejo de un analito sobre un electrodo de gota suspendida de mercurio, depende fuertemente del potencial de electrodo al cual se realiza la preacumulación. En el caso de complejos con un ligando de naturaleza orgánica, como es el caso de la formazona, la adsorción sobre el electrodo depende, no tanto del potencial del electrodo, sino más bien del signo y la intensidad de la carga eléctrica que posee el electrodo. Así mismo, estos dos factores dependen también no sólo del potencial aplicado al electrodo, sino también de la naturaleza del electrolito soporte.

De esta forma, complejos con carga positiva se adsorberán preferentemente sobre electrodos cargados negativamente y viceversa. El punto al cual el electrodo no tiene carga ni positiva ni negativa, es decir, el potencial de carga cero, es el óptimo para la adsorción de complejos neutros.

La mejor forma de establecer el potencial óptimo para la preadsorción, es variar sistemáticamente el potencial del electrodo y obtener voltamperogramas a cada potencial, con el fin de verificar a cuál se obtiene la mayor señal. En la Fig. 2 se muestran los resultados de la optimización de este parámetro para la determinación de platino. El tiempo de preconcentración inicial se disminuyó a 3 minutos para todos los estudios posteriores.

Se observa como el potencial óptimo de preadsorción se encuentra en las proximidades de 0.00 voltios. Teniendo en cuenta la fórmula química del complejo formazona-platino ($\text{Pt}(\text{NH}_2 - \text{N} = \text{CH}_2)_2^{2+}$), a este potencial de preadsorción el complejo se debe adsorber sobre el electrodo de mercurio a través de la molécula de formazona y no del platino.

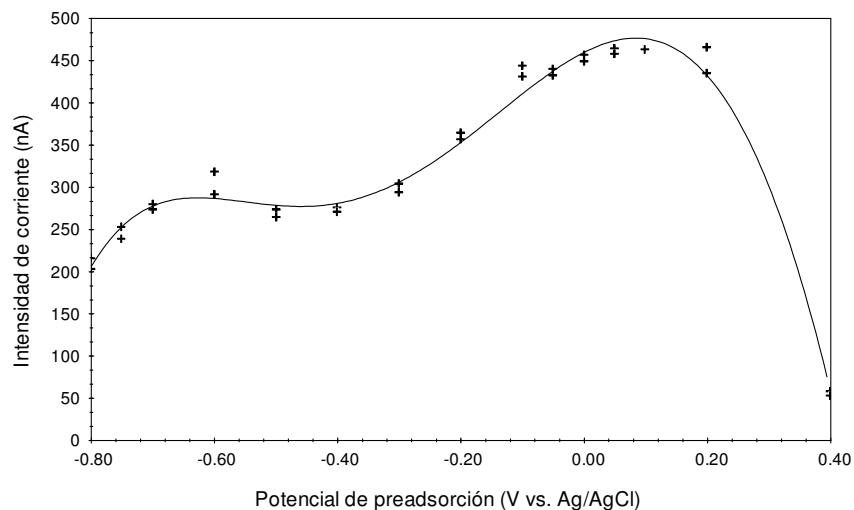


Figura 2. Optimización del potencial de preadsorción.

Influencia del tiempo de preadsorción

En las metodologías voltamperométricas basadas en la adsorción de un complejo sobre el electrodo, es de primordial importancia controlar la cantidad del mismo que se adsorbe, pues de ello depende que exista una relación lineal entre señal y concentración de analito. Uno de los parámetros más importante a controlar, si la metodología empleada es la de redisolución, es el tiempo durante el cual se hace la preconcentración. Si éste es muy bajo, no se tendrá la sensibilidad adecuada, pero si es muy alto, se corre el riesgo de superar el límite de linealidad del método. Los resultados de la optimización se muestran en la Fig. 3.

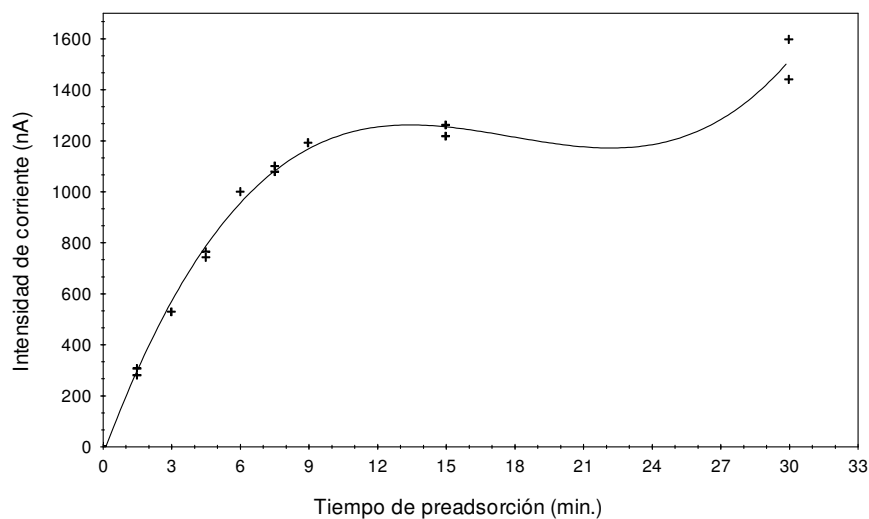


Figura 3. Optimización del tiempo de preadsorción.

Como se puede ver en estos resultados, la linealidad se mantiene hasta aproximadamente los 4 minutos de preadsorción, después de lo cual la linealidad desaparece, siendo esto una consecuencia de la saturación de la gota de mercurio con el complejo.

Puede haber dos razones que justifiquen este comportamiento:

- Todos los sitios activos de la superficie del electrodo se encuentran recubiertos con el complejo, circunstancia que provoca que el proceso de electrodo ya no sea entre un complejo platino-formazona y un electrodo de mercurio, sino entre un complejo platino-formazona y un electrodo de mercurio recubierto con el mismo complejo.
- La concentración del complejo sobre la superficie del electrodo es lo suficientemente alta como para que se produzcan interacciones entre las diferentes moléculas, lo cual produce desviaciones de la linealidad.

En todo caso, se pierde la linealidad, circunstancia que imposibilita hacer una cuantificación utilizando tiempos de preadsorción superiores a 4 minutos. Se recomienda por lo tanto utilizar un tiempo de preadsorción entre 2 y 4 minutos, dependiendo de la concentración de platino en las muestras. Para los estudios subsiguientes, se seguirá utilizando un valor de 3 minutos para la preconcentración.

Influencia de la amplitud de pulso

La amplitud o altura de pulso en voltamperometría diferencial de pulso debe ser optimizada ya que es uno de los parámetros responsables del incremento de sensibilidad de la técnica, debido no sólo al aumento de las señales, sino también a la supresión parcial de la corriente capacitiva.

Los resultados de la optimización se muestran en la Fig. 1a. Se observa un incremento prácticamente lineal hasta aproximadamente 50 mV, obteniéndose a partir de este valor una disminución en la progresión de las señales, aunque estas

siguen aumentando en magnitud. Se eligió como amplitud de pulso 50 mV, debido a tres razones:

- coincide con el sector de crecimiento lineal;
- a pulsos mayores ocurre el ensanchamiento de las señales y una pérdida progresiva de la linealidad de la determinación;
- a pulsos altos se da un aumento fuerte de la corriente de fondo de las señales.

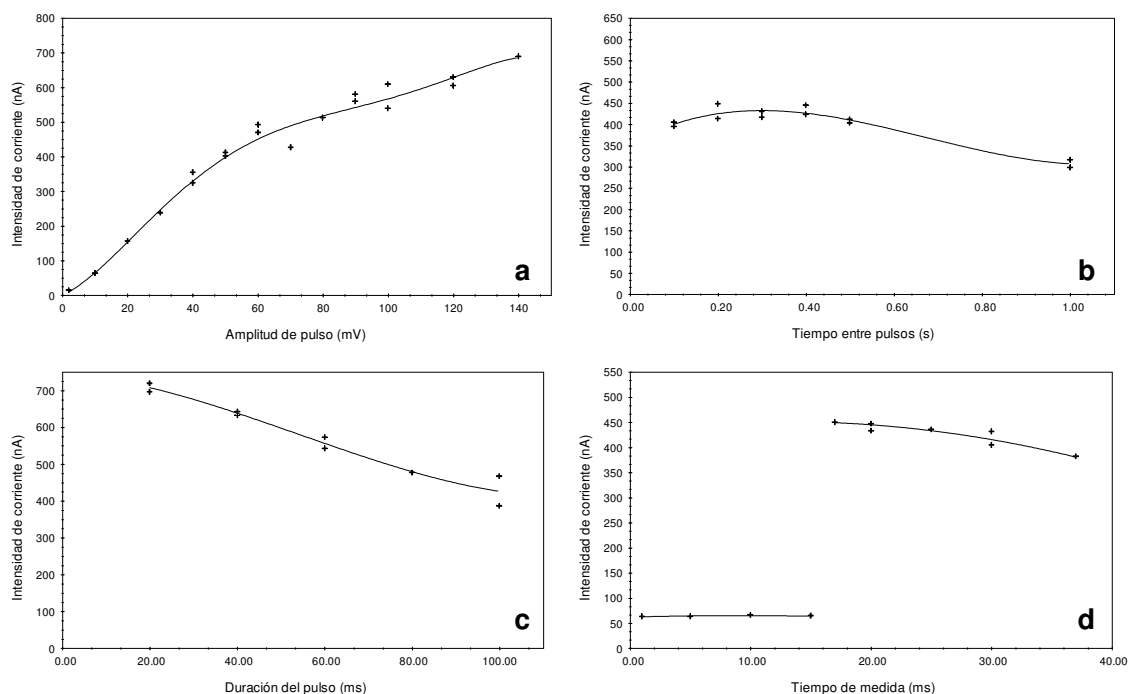


Figura 4. Optimización de la amplitud y la duración del pulso, el tiempo entre pulsos y el tiempo de medida.

Influencia del tiempo entre pulsos

En voltamperometría diferencial de pulso, el tiempo entre pulsos define el tiempo de espera entre cada par de pulsos de potencial. Es un parámetro que es importante controlar, pues de él depende en parte la resolución que se puede llegar a obtener en los voltamperogramas.

Los resultados de la optimización se muestran en la Fig. 4b. Se observa que la señal es relativamente estable al variar éste parámetro instrumental. Además, en el polarógrafo utilizado, la velocidad de barrido de potencial es independiente de

éste parámetro, por lo cual se optó por escoger como óptimo un valor pequeño: 0.2 s.

Influencia de la duración del pulso y del tiempo de medida

Además de la amplitud del pulso, el polarógrafo utilizado permite modificar la duración del pulso, así como el tiempo de medida durante el mismo. Estos dos parámetros es importante controlarlos, pues de ellos depende la compensación que se consiga hacer de la corriente capacitiva del sistema.

Los resultados de la optimización se muestran en la Fig. 4c y la Fig. 4d. Al analizar los resultados, se llega a una primera conclusión: los valores óptimos son 20 ms para la duración del pulso y 17 ms de tiempo de medida. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el tiempo de medida forma parte del tiempo de duración del pulso y que nunca puede llegar a superarlo. Según estos resultados, en la vida del pulso no se tomarían datos durante 3 ms.

Una de las ventajas de la voltamperometría diferencial de pulso consiste en la compensación que se hace de la corriente capacitiva, cuando las medidas se hacen al final de la vida del pulso, momento en el que la corriente capacitiva es mínima. De esta forma, se consigue obtener una mejor relación señal/ruido y por eso se obtienen mejores voltamperogramas.

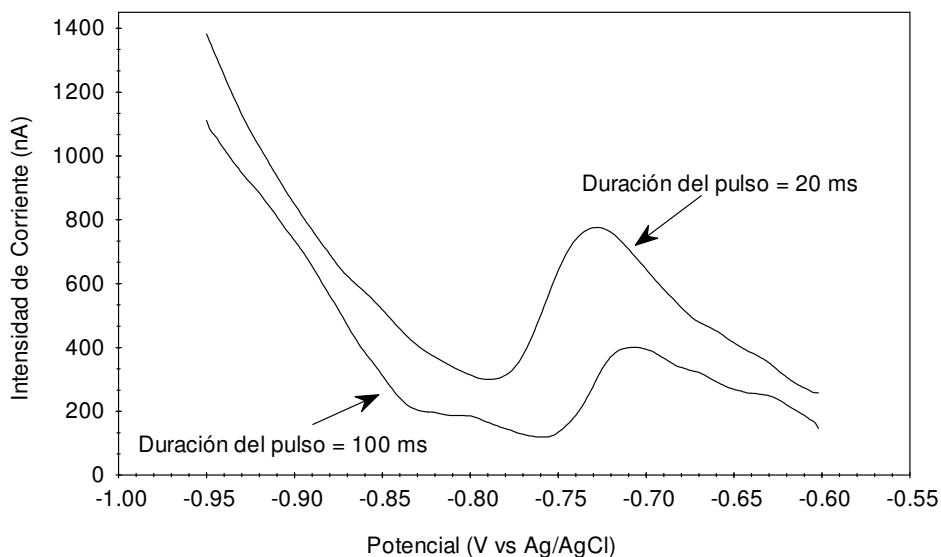


Figura 5. Optimización de la duración del pulso.

Al usar 20 ms como duración del pulso y 17 ms como tiempo de medida no se consigue compensar la corriente capacitiva, debido a que se toman medidas durante casi toda la vida del pulso. Por ello, la mayor señal que se obtiene a 20 ms de tiempo de duración del pulso se debe en gran parte a una alta corriente capacitiva.

Esto se comprobó realizando una comparación de los voltamperogramas obtenidos utilizando 20 y 100 ms como tiempo de duración del pulso (Fig. 5). Se puede observar claramente, que si bien a 20 ms la señal es mayor, la corriente residual también lo es, por lo que se concluye que la corriente capacitiva tiene un valor relativamente alto.

Por ello se ha decidido utilizar como valores óptimos para la determinación, 100 ms como tiempo de duración de la gota y 17 ms como tiempo de medida.

Influencia de la velocidad de barrido de potencial

La velocidad de barrido de potencial es importante de optimizar, no sólo porque de ella depende el tiempo del análisis, sino porque en sistemas controlados por difusión, de ella también depende la magnitud de la señal analítica, de acuerdo a la ecuación [13]:

$$i_p = 2,72 \times 10^5 n^{3/2} AD^{1/2} v^{1/2} C_{Hg}$$

en la que n es el número de electrones involucrados en el proceso de electrodo, A es el área del electrodo, D el coeficiente de difusión, C_{Hg} es la concentración en el electrodo de mercurio y v es la velocidad de barrido de potencial.

Además, para sistemas con velocidades bajas de transferencia de carga, es importante que la velocidad de barrido de potencial sea ajustada a un valor relativamente bajo, de tal forma que el proceso electrodo no se vea interferido por la velocidad de barrido.

Los resultados de la optimización se muestran en la Fig. 6. Se observa que la señal máxima se obtiene en la zona comprendida entre 20 y 40 mV/s, disminuyendo la intensidad de la señal a velocidades mayores.

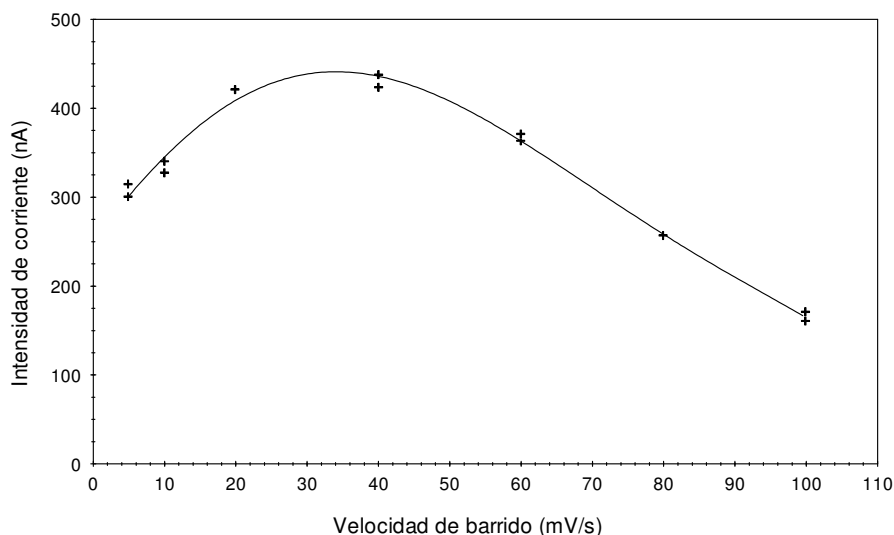


Figura 6. Optimización de la velocidad de barrido de potencial.

En la Fig. 7 puede verse una comparación de tres voltamperogramas obtenidos a distintas velocidades de barrido: 5, 20 y 80 mV/s. Se evidencia el aumento de la señal al pasar la velocidad de 5 a 20 mV/s, mientras que para 80 mV/s no se obtiene un aumento de la intensidad de corriente máxima, sino que se observa una fuerte distorsión del pico.

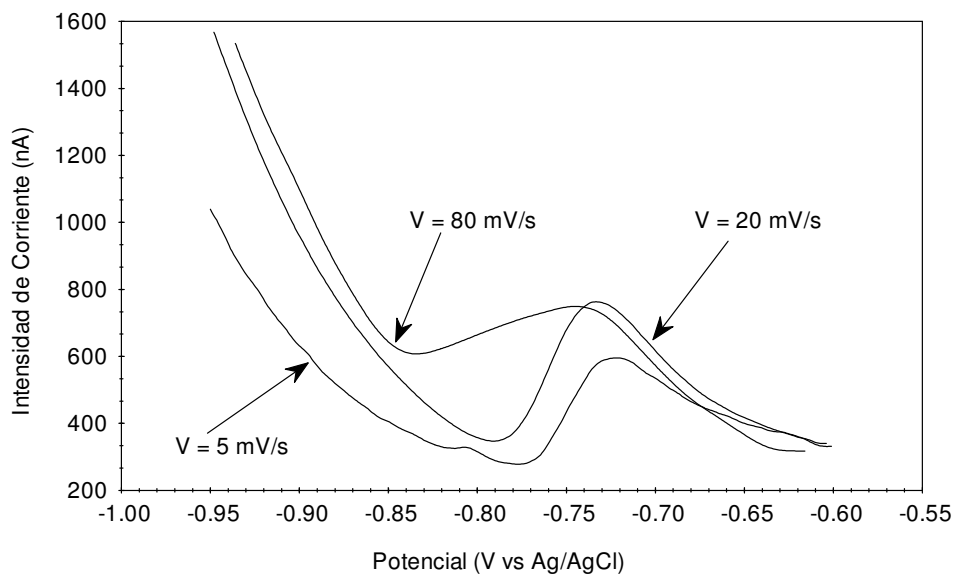


Figura 7. Optimización de la velocidad de barrido de potencial.

Esto puede ser debido a que el sistema no está controlado por difusión en un 100%, bien sea porque el fenómeno de adsorción sobre el electrodo o la transferencia de carga son procesos relativamente lentos. Además, el polarógrafo utilizado modifica el valor del incremento de barrido para poder ajustar la velocidad, y de esta forma, para las distintas velocidades de 5, 20 y 80 mV/s se tienen respectivamente, incrementos de barrido de 1, 4 y 16 mV, lo cual influye también de manera importante en la resolución de las señales.

Al representar la variación de la intensidad de corriente como función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, se puede verificar si el sistema está controlado por difusión, pues para éstos sistemas se debería obtener una línea recta. Los resultados de esto se muestran en la Fig. 8. Es obvio que desde un inicio el sistema no se comporta como uno controlado sólo por difusión y es de suponer que los fenómenos de adsorción, catálisis y transferencia de carga tienen una fuerte influencia. En todo caso, se escogió una velocidad de 20 mV/s como la óptima para la determinación.

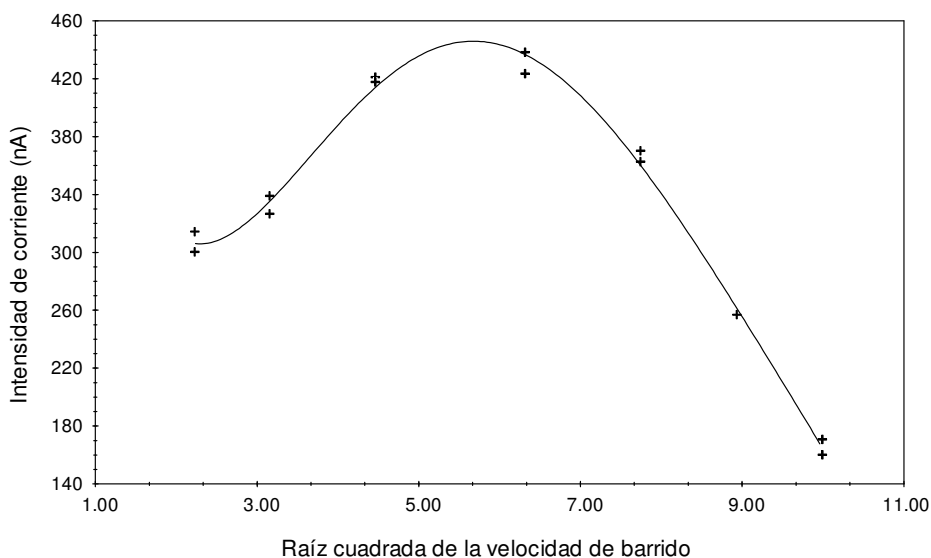


Figura 8. Variación de la señal voltamperométrica como función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial.

II. Optimización de la determinación simultánea de platino y rodio

Influencia de la concentración y naturaleza del ácido

Debido a que en el proceso de electrodo que involucra al rodio participa no sólo el complejante, sino también el ion cloruro, para el caso de la determinación simultánea, se decidió estudiar un nuevo electrolito soporte [14]. Debido a la supresión de la señal del platino que puede provocar un exceso de ion cloruro en el medio [15], lo más recomendable es modificar el electrolito soporte utilizado para la determinación de platino, manteniendo en cualquier caso la concentración total de ion hidronio (1.44 mol/L), pero modificando las fracciones molares de ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. Las concentraciones de platino y rodio utilizadas en el estudio fueron 1.0 ng/L en ambos metales. En la Fig. 9 se muestra la variación de las sensibilidades para la determinación de platino y rodio al variar la fracción molar de HCl en el electrolito soporte, manteniendo como ya se ha mencionado una concentración de ion hidronio de 1.44 mol/L y estableciendo las siguientes relaciones importantes:

$$X_{HCl} = \frac{[HCl]}{1,44}$$

$$[H_2SO_4] = \frac{(1,44 - [HCl])}{2}$$

Inicialmente la sensibilidad para el rodio disminuye y luego aumenta al hacerlo la fracción molar de HCl, encontrándose un máximo en el intervalo 0.14 - 0.18. Esto representa una composición óptima del electrolito soporte de, aproximadamente 0.24 mol/L de HCl y 0.63 mol/L de H₂SO₄. Tanto la sensibilidad de la determinación de rodio como la del platino presentan un máximo en ausencia de HCl en el electrolito soporte, sin embargo, bajo estas condiciones la señal de rodio presenta una menor repetitividad.

Influencia del potencial de electroadsorción

En la Fig. 10 se muestran los resultados correspondientes a la optimización del potencial de preadsorción. Se utilizó un tiempo de preadsorción de 2 minutos.

La adsorción del complejo de la formazona con el platino(II), indicada por la altura de la señal, no varía mucho cuando el potencial de acumulación se modifica de 0.00 hasta -0.85 V. Sin embargo, algo completamente diferente ocurre en el caso del rodio, cuya señal aumenta marcadamente a potenciales de adsorción más negativos que -0.60 V, alcanzando un máximo en -0.80 V, después del cual vuelve a disminuir.

La dependencia de las señales con el potencial de electroadsorción sugiere que el complejo del platino es de carácter más neutro que el del rodio. En el caso del platino, la especie que se adsorbe sobre el electrodo tiene la forma $Pt(NH_2 - N = CH_2)_2^{2+}$, mientras que en el caso del rodio, debe ser una mezcla de formaldehído y cloruro [6], con un mayor carácter polar.

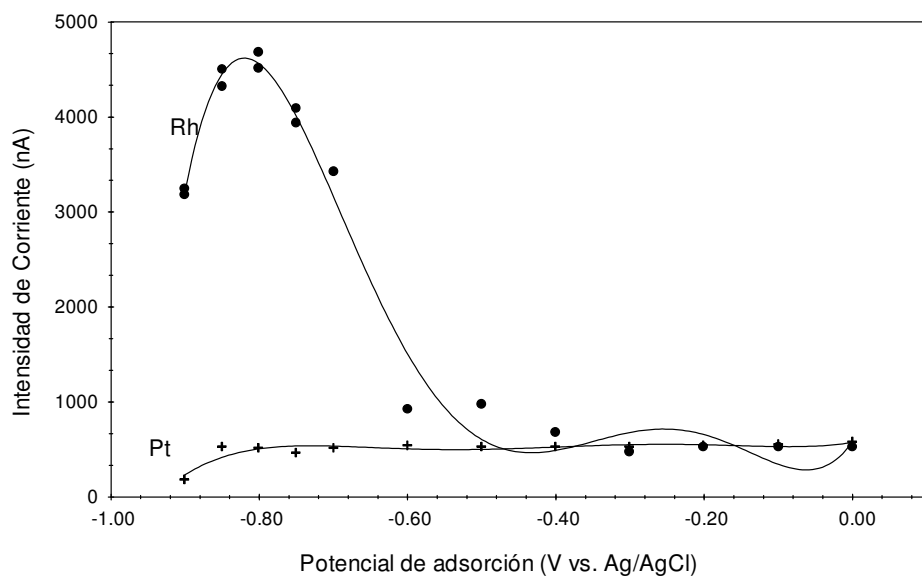


Figura 10. Influencia del potencial de preadsorción (Pt 1.0 ng/L, Rh 0.10 ng/L).

Se recomienda por lo tanto, utilizar dos potenciales de preadsorción diferentes: 0.00 V para la adsorción selectiva del platino y -0.75 V para la adsorción preferente del rodio. No se puede utilizar en el caso del rodio, el potencial óptimo de -0.80 V, debido a que este potencial se encuentra muy cercano al inicio de la señal del platino, que se vería entonces distorsionada.

Influencia del tiempo de preadsorción

En el caso de la determinación simultánea de platino y rodio, el control de la cantidad de analito preacumulada sobre el electrodo es aún más importante, debido a que se utilizan dos potenciales de preadsorción. Como la preadsorción del rodio ocurre únicamente a -0.75 V, es mucho más importante la optimización del tiempo de preadsorción a este potencial que el utilizado a 0.00 V. El tiempo de preadsorción a 0.00 V puede ser variado casi libremente para ajustar el método a muestras con concentraciones muy diferentes, pero no se deben superar los 4 minutos de preadsorción.

Para la optimización de este parámetro, previamente se ha preconcentrado sólo platino durante 90 segundos a un potencial de 0.00 V. Los resultados se muestran en la Fig. 11.

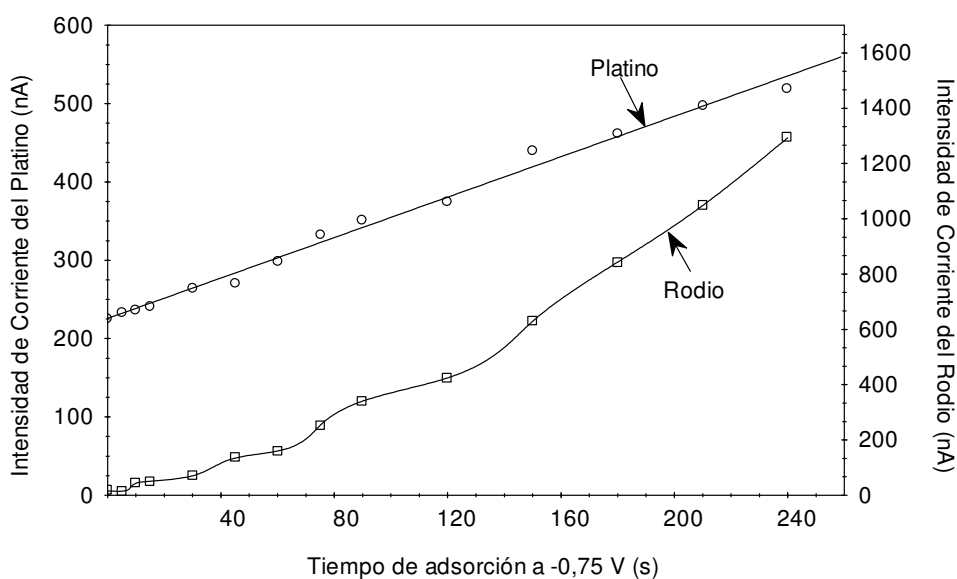


Figura 11. Influencia del tiempo de preadsorción a -0.75 V (Pt 1.0 ng/L, Rh 0.10 ng/L).

Como se puede ver en estos resultados, la linealidad en el caso del platino es evidente aun a los 240 segundos. Para el rodio, el aumento de la señal es continuo, si bien no se puede precisar un ámbito lineal de crecimiento de la señal como función del tiempo de preadsorción. En todo caso, a los 240 segundos no se observa una disminución del crecimiento de la señal, lo que indica que no se llega a producir la saturación de la gota. Si el tiempo de preadsorción a -0.75 V

es superior a los 4 minutos, se puede producir la saturación del electrodo con el complejo de platino, pues este potencial no permite la preadsorción selectiva del rodio, como si ocurre a 0.00 V donde sólo se adsorbe el platino.

De estos resultados se concluye que el tiempo de preadsorción a -0.75 V no debe superar los 4 minutos y en todo caso, la suma de los dos tiempos de preadsorción, tampoco puede superar este valor. Se recomienda, para no prolongar excesivamente el análisis, la utilización de 120 segundos de preadsorción a -0.75 V y 90 segundos a 0.00 V.

Método operatorio recomendado

Una vez establecidas las condiciones óptimas de operación, se propone el siguiente método operativo:

- Los electrolitos soportes y las muestras se preparan en la propia celda voltamperométrica en la que se va a proceder al análisis, con la siguiente composición:
 - ✓ 10 mL de agua ultrapura o, dependiendo del volumen de muestra a analizar, la cantidad necesaria de la misma para que el volumen final sea de 10 mL
 - ✓ $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.63 \text{ mol/L}$
 - ✓ $[\text{HCl}] = 0.24 \text{ mol/L}$
 - ✓ $[\text{H}_2\text{NNH}_2] = 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
 - ✓ $[\text{HCOH}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
- Se procede al análisis utilizando las condiciones voltamperométricas que se resumen en la Tabla 2.

Tabla 1. Condiciones voltamperométricas óptimas para la determinación de platino y rodio.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$E_{1\text{preadsorción}}$	0.00 V	ΔE	-50 mV
$t_{1\text{preadsorción}}$	90 s	$t_{\text{entre pulsos}}$	0.4 s
$E_{2\text{preadsorción}}$	-0.75 V	Incremento	5 mV
$t_{2\text{preadsorción}}$	120 s	Velocidad	20 mV/s
t_{reposo}	5 s		

- La cuantificación se efectúa por el método de las adiciones estándar, haciendo por lo menos dos adiciones de platino, de tal forma que cada una suponga un aumento de concentración de 1 ng/L (1 ppt).

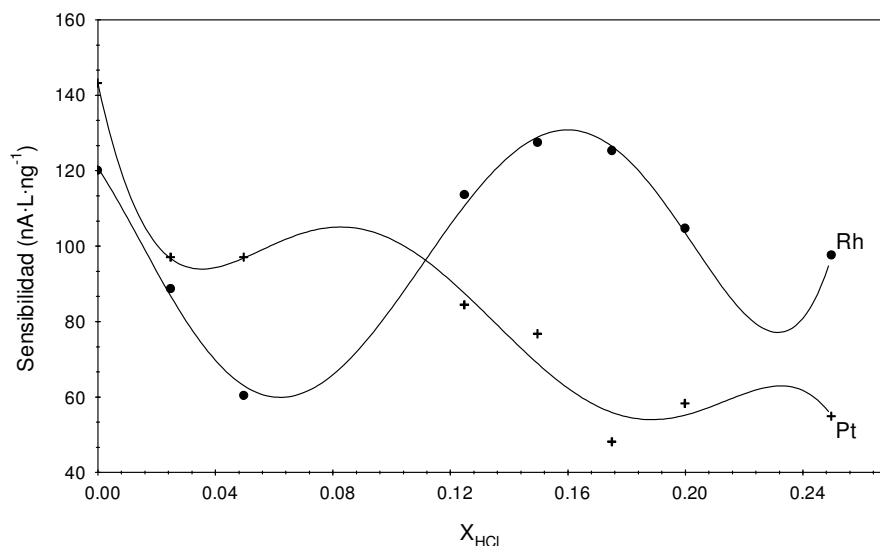


Figura 9. Optimización de la composición del electrolito soporte (formaldehído 2.0×10^{-3} mol/L, hidracina 4.0×10^{-4} mol/L, Pt 1.0 ng/L, Rh 1.0 ng/L).

Si se usa como electrolito soporte el óptimo para la determinación del rodio, se observa una disminución moderada en la sensibilidad del método para el platino, pero aún así, se consiguen valores adecuados para la determinación simultánea de ambos metales.

Reproducibilidad, linealidad, límites de detección y de cuantificación

Para la determinación de la reproducibilidad y de los límites de detección y de cuantificación, se prepararon 500 mL de seis disoluciones conteniendo unas platino y otras rodio (Tabla 3).

Las seis disoluciones se analizaron individualmente por lo menos 7 veces cada una, utilizando las condiciones voltamperométricas establecidas.

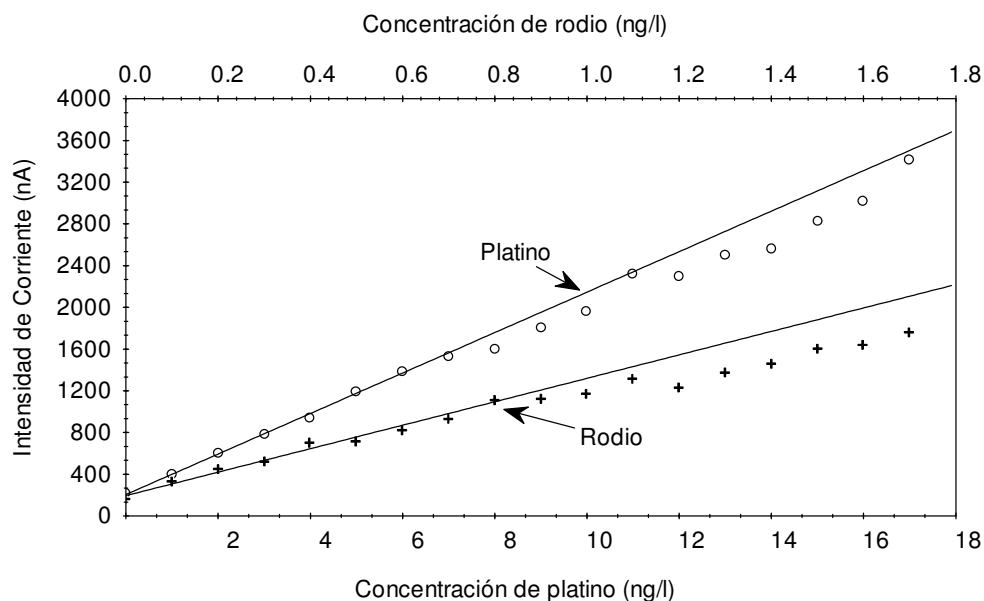
Se observa como la desviación estándar absoluta de las determinaciones aumenta al aumentar las concentraciones de platino y rodio en las disoluciones.

Tabla 3. Reproducibilidad de la determinación de platino y rodio a tres niveles de concentración.

Disolución	Platino		
	Agregado (ng/L)	Encontrado (ng/L)	Coefficiente de variación (%)
1	0.60	0.56±0.01	1.7
2	1.60	1.62±0.08	4.9
3	3.40	3.42±0.18	5.3
Rodio			
	Agregado (ng/L)	Encontrado (ng/L)	
4	0.050	0.048±0.001	2.0
5	0.150	0.153±0.009	5.9
6	0.320	0.322±0.020	6.2

También aumenta la desviación estándar relativa, hasta alcanzar un máximo de 5.3% para el platino y un 6.2% para el rodio. Es de notar, que estas desviaciones estándar son aceptables desde el punto de vista analítico, teniendo en cuenta la muy baja concentración de platino y rodio que se están determinando.

En la Fig. 12 se muestran los resultados del estudio de linealidad del método.

**Figura 12.** Estudio de la linealidad del método voltamperométrico para determinar simultáneamente platino y rodio.

Sobre el electrolito soporte, se hicieron adiciones estándar de la disolución patrón, de forma que se provocara un aumento paulatino de la concentración.

De los resultados se puede concluir que las concentraciones máximas que se pueden medir sin que se pierda la linealidad del método son 6 ng/L de platino y 0.8 ng/L de rodio.

Tabla 4. Límites de detección y de cuantificación y sensibilidades de la determinación voltamperométrica de platino y rodio.

	Platino	Rodio
Límite de detección	43 pg/L	4.2 pg/L
Límite de cuantificación	143 pg/L	14 pg/L
Sensibilidad (nA·L/ng)	$(4.3 \pm 0.8) \cdot 10^2$ n=7	$(4.2 \pm 0.9) \cdot 10^3$ n=7

En la Tabla 4 se muestran los límites de detección y de cuantificación del método. Estos se calcularon a partir de las rectas de calibrado para platino y rodio utilizando el método de las adiciones estándar y siguiendo el método de los límites de confianza [16,17]. Para ello, se interpoló en la recta de calibrado, el valor de intensidad de corriente en el intercepto con la ordenada presentado por la asíntota superior de los límites de confianza al 95%, obteniéndose un valor que se considera como el límite de detección. A partir de éste y multiplicándolo por 10/3 se obtiene el límite de cuantificación. En el caso del rodio, la sensibilidad del método es aproximadamente 10 veces superior a la del platino, lo cual se refleja en mejores límites de detección y de cuantificación.

Estudio de interferencias

En voltamperometría adsorptiva se pueden comportar como interferencias todas aquellas sustancias que son capaces de adsorberse sobre el electrodo. Por este motivo se realizó un estudio de las posibles interferencias que pueden afectar a la determinación simultánea de platino y rodio.

Se investigó la influencia que presentan el Na^+ , el K^+ y el Ca^{2+} debido a que siempre se encuentran presentes en las muestras biológicas. Los resultados indican que el método no se ve afectado por estos tres cationes incluso a concentraciones tan altas como 100 mg/L. Además, el Fe^{3+} y el Cu^{2+} no interfieren a ninguna concentración.

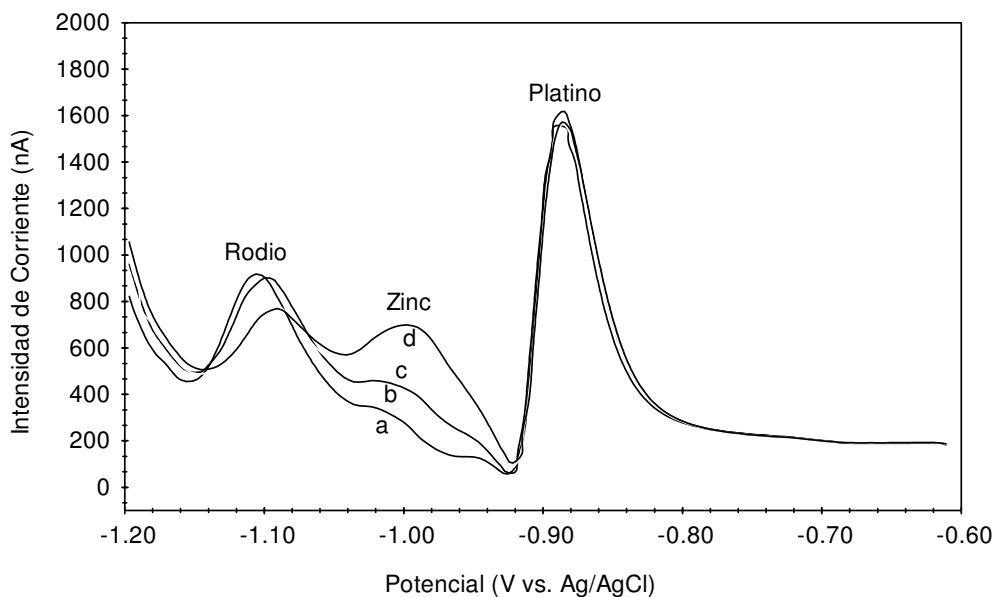


Figura 13. Voltamperograma que muestra la interferencia del Zn^{2+} sobre la señal del rodio. **a:** electrolito soporte que contiene 4 ng/L de platino y 0.1 ng/L de rodio. **b:** 3.24 mg/L de Zn^{2+} . **c:** 6.50 mg/L de Zn^{2+} . **d:** 9.74 mg/L de Zn^{2+} .

Sin embargo, el Zn^{2+} presenta una señal voltamperométrica a un potencial de -1.00 V en el electrolito soporte utilizado, por lo que interfiere con la señal del rodio pero no con la del platino (Fig. 13). Este catión provoca una fuerte disminución de la sensibilidad del análisis del rodio, como se puede comprobar en la Tabla 5. Esto es producto del solapamiento de las dos señales, la del rodio y la del zinc.

Es por lo tanto de mucha importancia controlar la concentración de zinc en las muestras a analizar, concentración que en ningún caso debe superar los 3 mg/L en la celda voltamperométrica.

Tabla 5. Disminución de la sensibilidad del análisis de rodio debido a la interferencia producida por el Zn^{2+} .

$[Zn^{2+}]$ (mg/L)	Sensibilidad ($nA \cdot L \cdot ng^{-1}$)
0	4329
3.24	3877
6.50	1874
9.74	1098

Características del método propuesto

Como consecuencia del estudio realizado se puede concluir que:

- es un método de determinación simultánea de platino y rodio aplicable a muestras con muy bajas concentraciones de los metales;
- los riesgos de contaminación de la muestra son mínimos, debido a la facilidad de limpieza del material utilizado y a las bajas concentraciones de platino y rodio existentes en el ambiente;
- la sensibilidad alcanzada para el rodio es aproximadamente 10 veces superior a la del platino;
- la utilización de 2 potenciales de preadsorción diferentes para cada uno de los metales, permite ajustar el método a diferentes niveles de concentración de cada metal;
- presenta la desventaja de ser un método laborioso, lento y de difícil automatización.

Agradecimientos

Se agradece la colaboración de la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad de Costa Rica, por el apoyo brindado a través del proyecto 804-98-302.

Determinación Simultánea de Ultratrazas de Platino y Rodio por Voltamperometría con Preconcentración Adsorptiva y Catálisis

Resumen

Fue evaluado un método voltamperométrico con preconcentración adsorptiva y catálisis, utilizando el electrodo de gota suspendida de mercurio, para la determinación simultánea de ultratrazas de platino y rodio. Las condiciones óptimas establecidas fueron obtenidas luego de la optimización secuencial, consiguiéndose obtener una linealidad hasta los 6.00 ng/L de platino y los 0.7 ng/L de rodio. Los límites de detección y de cuantificación obtenidos son 4.0 ng/L y 10 ng/L para platino y 1.0 ng/L y 3.0 ng/L para el rodio.

Palabras clave: platino, rodio, ultratrazas, voltamperometría, determinación, ambientales.

Referencias

1. E. Helmers, K. Kümmerer, en: F. Zereini, F. Alt, (Eds.) *Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions*, Springer: Berlín, 2000.
2. E. Merian, (Ed.), *Metals and Their Compounds in the Environment*, VCH: Weinheim, 1991.
3. T. Kaiser, W. Schwarz, M. Frost, *Einträge von Stoffen in Böden – eine Abschätzung des Gefährdungspotentials – Logos Verlag: Berlin, 1998.*
4. T. Hees, B. Wenclawiak, S. Lustig, P. Schramel, M. Schwarzer, M. Schuster, D. Verstraete, R. Dams, E. Helmers, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 5 (1998)105-111.
5. D. Laschka, M. Nachtwey, en: F. Zereini, F. Alt, (Eds.) *Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions*, Springer: Berlín, 2000.
6. C. Rao, G. Reddi, *Trends Anal. Chem.* 19 (2000) 565-586.
7. R. Hill, W. Mayer, *IEEE Transact. Nucl. Sci.* 24 (1977) 2549-2554.
8. V. Hodge, M. Stallard, *Environmental Science & Technology* 20 (1986) 1058-1060.

9. G. Rosner, R. Hertel, *Staub, Reinhaltung der Luft (Air Quality Control)* 46 (1986) 281-285.
10. S. Artelt, K. Levsen, H. König, G. Rosner, en: F. Zereini, F. Alt, (Eds.), *Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions*, Springer: Berlin, 2000.
11. R. Barefoot, *Trends Anal. Chem.* 18 (1999) 702-707.
12. C. Van den Berg, G. Jacinto, *Anal. Chim. Acta* 211 (1988) 129-139.
13. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, VCH: Weinheim, 1994.
14. M. Czae, C. Lee, T. Hong, Y. Kwon, M. Hong, *Journal of the Korean Chemical Society* 39 (1995) 35-39.
15. O. Nygren, G. Vaughan, T. Florence, G. Morrison, I. Warner, L. Dale, *Anal. Chem.* 62 (1990) 1637-1640.
16. J. Mandel, F. Linnig, *Anal. Chem.* 29 (1957) 743-749.
17. J.C. Miller, J.N. Miller, "Estadística para Química Analítica", 2ª Ed., Addison-Wesley Iberoamericana: Delaware, 1993.