

Elena María Peña Vázquez, María Carmen Barciela Alonso e Pilar Bermejo Barrera (Departamento de Química Analítica, Nutrición e Bromatoloxía)

Os métodos electroanalíticos baséanse no estudo das propiedades eléctricas dunha disolución de analito cando forma parte dunha cela electroquímica. Presentan certas vantaxes, como a especificidade ao estado de oxidación, amplo rango dinámico (10^{-3} - 10^{-8} M) e o emprego de instrumentación económica.

Tipos de métodos electroanalíticos

Os deseños instrumentais son moi variados, aínda que os sinais analíticos empregados soen ser tres: potencial eléctrico, carga e intensidade de corrente nunha cela electroquímica. Existen dous tipos fundamentais de métodos (figura 1): os métodos que miden unha propiedade no seo da disolución, e os métodos nos que se observa o fenómeno que ten lugar na interfase dun eléctrodo e a disolución coa que está en contacto. Os métodos de interfase divídense en estáticos e dinámicos. Nos métodos estáticos (por exemplo, potenciometría) non pasa corrente ningunha entre os eléctrodos ($i=0$) e as concentracións das especies non varían na cela electroquímica. Nos métodos dinámicos a corrente flúe e as concentracións cambian como consecuencia dunha reacción redox.

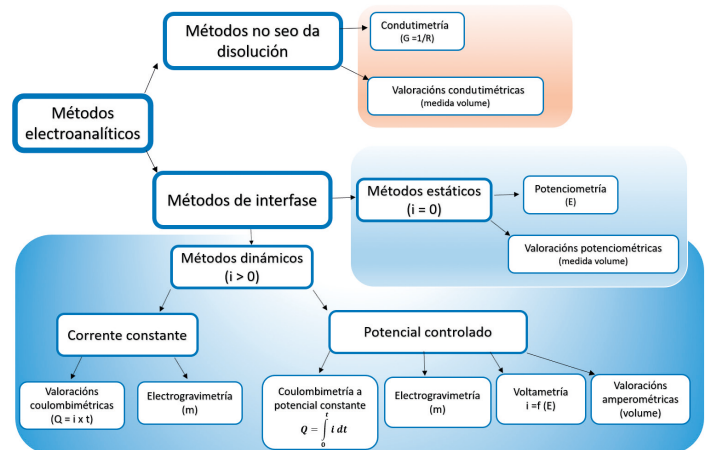


Figura 1. Tipos de métodos electroanalíticos (i = corrente, E = potencial, R = resistencia, G = condutancia, Q = cantidade de carga, t = tempo, m = masa)

Potenciometría

En potenciometría, o sinal analítico é o potencial medido nunha cela electroquímica en ausencia de correntes apreciables. O potencial de cela é a diferenza de voltaxe entre o eléctrodo de traballo (WE, específico para o analito) e o eléctrodo de referencia (RE, mantido a un potencial fixo) somerxidos nunha disolución de electrólito (figura 2).

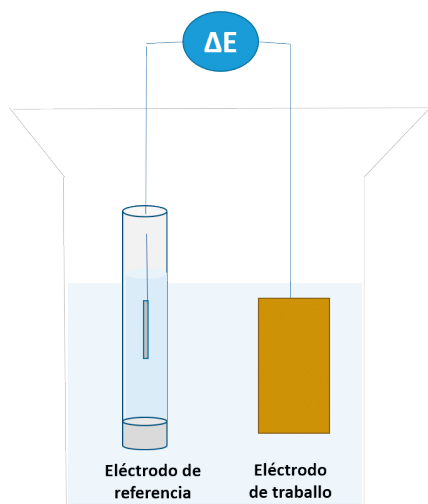


Figura 2. Medida dun potencial de cela electroquímica

Eléctrodos de referencia (RE) (potencial constante co tempo):

Prata/cloruro de prata (Ag/AgCl (sat), KCl //) (figura 3)

Calomelanos ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (sat), KCl //)

Eléctrodos de traballo ou indicadores (WE) (responden rapidamente e de forma reproducible á actividade química do analito):

- **Eléctrodos indicadores metálicos**

- Primeira clase (resposta ao catión do metal do eléctrodo; por ex. Ag/Ag^+ , Zn/Zn^{2+}). Para Cu/Cu^{2+} : A 25°C , $E_{\text{WE}} = E_{\text{Cu}}^0 + 0,059/2 \times \log a_{\text{Cu(II)}}$
- Segunda clase (resposta a un aniión co que o ión do WE forma un precipitado ou un complexo). Para Ag/AgCl : $E_{\text{WE}} = 0,222 - 0,059 \times \log a_{\text{Cl(I)}}$
- Terceira clase (determinan unha especie que compite por un ligando)
- Metálicos redox (un eléctrodo inerte de Pt, Au ou Pd empregado para estudar un sistema redox en disolución, por ex. Ce^{3+} e Ce^{4+}). $E_{\text{WE}} = E^0 - 0,059 \times \log a_{\text{Ce(III)}} / a_{\text{Ce(IV)}}$

- **Eléctrodos indicadores de membrana (ou selectivos a ións, ESI)**

Nos eléctrodos selectivos a ións distínguense tres partes (figura 4):

- Membrana selectiva a un ión principal (ou a un grupo de ións similares entre si)
- Eléctrodo de referencia interna, por ex. Ag/AgCl
- Solución de referencia interna, cunha disolución de electrólito co ión principal a actividade constante.

Cúmprese que: $E_{\text{cela}} = K + 0,059/z \times \log a_{\text{ion}}$

onde K é una constante e a é a actividade do ión na disolución problema.

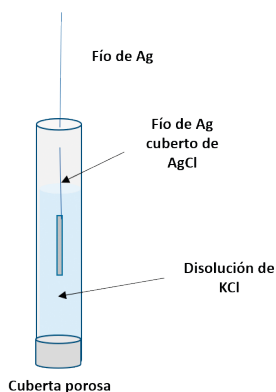


Figura 3. Eléctrodo de Ag/AgCl

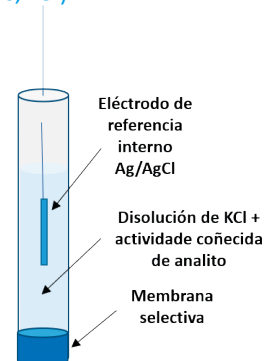


Figura 4. Compoñentes dun eléctrodo indicador de membrana (selectivo a ións)

$$E_{\text{cela}} = E_{\text{WE}} - E_{\text{RE}}$$

$$E = E^0 - 0,059/n \times \log Q$$

Aplicacións dos eléctrodos selectivos a ións

Os eléctrodos selectivos a ións inclúen unha membrana que interactúa selectivamente co analito estudado (táboas 1-2). As membranas poden ser cristalinas (homoxéneas cun cristal único, ou heteroxéneas policristalinas), ou non cristalinas (de matriz rixida como o vidro, ou poliméricas que conteñen un elemento de recoñecemento, o portador móbil, selectivo ao analito).

Os eléctrodos de vidro para medir o pH responden aos H^+ que se unen aos lugares de carga negativa existentes na superficie da membrana (figura 5). Un exemplo de eléctrodo con membrana cristalina é o de F^- cun cristal de LaF_3 como membrana selectiva ao ión (figura 6). O eléctrodo selectivo para o Ca^{2+} , cunha membrana de PVC na que se inmoviliza un axente quelante, é un exemplo dun eléctrodo baseado no emprego dun líquido intercambiador de ións.

$$E_{\text{cela}} = K + 0,059 \times \log a_{H^+}$$

$$= K - 0,059 \times \text{pH}$$

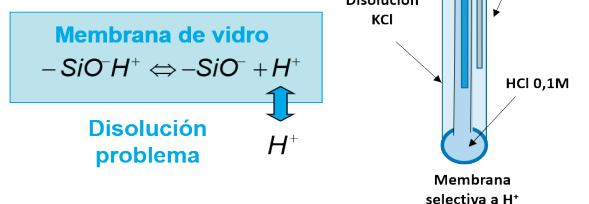


Figura 5. Medición do pH. Eléctrodo combinado (ESI para pH + RE)

Na figura 7 amósase un sensor potenciométrico miniaturizado para medida de pH baseado en tecnoloxía de estado sólido (transistor de efecto de campo sensible a ións, ISFET). A membrana selectiva deposítase nun semiconductor e mídese o potencial aplicado necesario para manter unha intensidade de corrente constante. As aplicacións son similares ás dos eléctrodos convencionais. Os eléctrodos potenciométricos pódense empregar tamén para determinar moléculas tras xerar un ión. Os eléctrodos sensibles a gases constan de dúas membranas, a primeira permeable ao gas analito, e a segunda é a membrana do eléctrodo selectivo a ións. Na figura 8 móstrase a configuración dun eléctrodo para determinar NH_3 en augas, ou N orgánico tras unha dixestión Kjeldahl (figura 8). A difusión do gas a través da membrana permeable altera a composición da disolución interna e esta variación pode medirse co eléctrodo selectivo a ións (ver outros exemplos na táboa 3). Os eléctrodos selectivos enzimáticos funcionan de forma similar, cunha membrana que contén o encima que cataliza a reacción enzimática, e a membrana do eléctrodo selectivo de ións para analizar a variación da concentración de substratos ou produtos tras a reacción (táboa 4).

Táboa 3. Exemplos de eléctrodos selectivos a gases

Analito	Reacción interna	ESI
CO_2	$CO_2 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$	pH
SO_2	$SO_2 + H_2O \leftrightarrow HSO_3^- + H^+$	pH
NH_3	$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$	pH
H_2S	$H_2S \leftrightarrow S^{2-} + 2H^+$	Ag_2S
HCN	$Ag(CN)_2^- \leftrightarrow Ag^+ + 2CN^-$	Ag/Ag^+

Táboa 1. Clasificación dos eléctrodos selectivos a ións (ESI) segundo o tipo de membrana

Primarios				Compostos	
Cristalinos		Non cristalinos		Sensible a gases	De substrato enzimático
Membrana homoxénea	Membrana heteroxénea	Matriz rixida	Portador móbil		

Táboa 2. Algúns exemplos de aplicacións dos eléctrodos selectivos a ións

Membranas	Analito	Material
Cristalinas homoxéneas	F^- , S^{2-} , I^- , Cu^{2+}	LaF_3 dopado con EuF_2 Ag_2S AgI $Ag_2S + CuS$
Cristalinas heteroxéneas	CN^- , Cl^-	$Ag_2S + AgI$ en matriz de PVC $Ag_2S + AgCl$ en resina epoxídica
	Analito	Elemento de recoñecemento
Portador móbil	Cl^- , Nitrato, Ca^{2+} , Zn^{2+} , Deterxentes aniónicos, Efedrina, H^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , Cl^-	Cloruro de hexadeciltrimetilamonio Nitrato de tris(difenil-1,10-fenantrolina)níquel (II) Bis(<i>p</i> -tetrametilbutil)fenilfosfato de calcio Di- <i>n</i> -octilfenilfosfato de zinc Par iónico dodecilsulfato de cetiltrimetilamonio Par iónico tetrafenilborato Tri- <i>n</i> -dodecilamina Valinomicina Cálix[4]:tetrametoxietil éster Derivado do 12-corona-4 Trioctilsteañ



Figura 6. Eléctrodo para determinar F^-

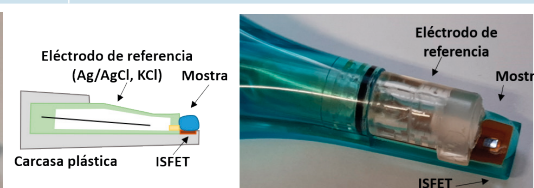


Figura 7. Sensor miniaturizado para pH

Táboa 4. Exemplos de eléctrodos compostos enzimáticos

Substrato	Enzima	ESI
Urea	Urease	NH_4^+
Penicilina	Penicilinase	pH
Glicosa	Glicosa oxidase	I^-
Amigdalina	β -Glicosidase	CN^-
L-Arxinina	Arxinina descarboxilase	CO_2

Análise cuantitativa

Para determinar a concentración de analito nunha mostra é necesario realizar unha calibración con patróns externos. O potencial dunha cela electroquímica depende da actividade. Se os patróns e as mostras teñen a mesma matriz (tras a adición dun electrólito inerte para axustar a forza iónica) o coeficiente de actividade permanecerá constante e será posible representar o potencial da cela fronte ao logaritmo da concentración de analito obtendo unha resposta lineal (figura 9). Tamén se pode empregar o método de adicións estándar para corrixir o efecto matriz.

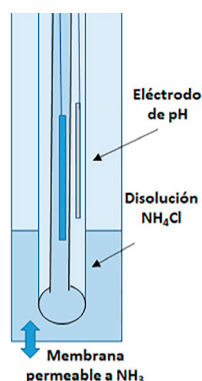


Figura 8. Eléctrodo para a determinación de NH_3

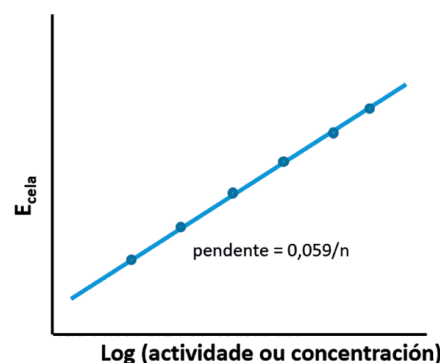


Figura 9. Calibración en potenciometría

Voltametría

A voltametría é unha colección de técnicas con múltiples aplicacións nas que se mide a intensidade de corrente en función dun potencial de excitación aplicado ao eléctrodo de traballo. Prodúcese unha reacción de redución ou oxidación, cun consumo mínimo de analito. Existen diversos métodos segundo o tipo de eléctrodos, varridos de potencial empregados (figura 10), e tipo de transporte de material cara ao eléctrodo. As técnicas voltamétricas desenvóléronse a partir da polarografía, un tipo de voltametría na que se soe empregar un eléctrodo de goteo de mercurio, e un varrido de potencial lineal nunha disolución non axitada. Na voltametría hidrodinámica, facilítase o transporte con axitación magnética ou empregando un eléctrodo de traballo sólido de disco rotatorio.

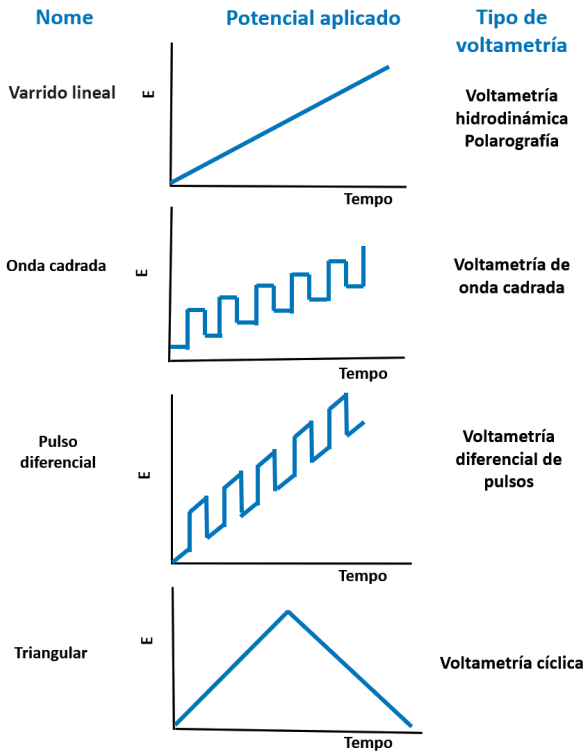


Figura 10. Potenciais aplicados en voltametría

As especies electroactivas pódense mover cara ao eléctrodo por difusión (segundo un gradiente de concentración), convección (movemento mecánico da disolución), e migración (atracción electrostática). A forma dos voltamogramas (figura 11) depende principalmente da forma en que se mide a corrente e da participación na convección no transporte de masa, mentres que a migración minimízase co emprego dun electrólito soporte. Na voltametría hidrodinámica (figura 11 A) a corrente increméntase a partir da corrente residual basal ata unha corrente límite (i_l). Se non existe convección, o espesor da capa de difusión arredor do eléctrodo increméntase co tempo dando lugar a unha corrente máxima de pico (i_p , figura 11 B). Nas voltametrías que empregan ondas de pulsos mellórase a sensibilidade medindo a variación da intensidade de corrente antes e ao final de cada pulso, e o voltamograma tamén amosa un máximo (figura 11 C). A intensidade de corrente límite (ou a intensidade de corrente no máximo) é proporcional á concentración de analito e emprégase para análise cuantitativa (mediante unha calibración). Para análise cualitativa, utilízase o potencial de semionda ($E_{1/2}$) ou o potencial de pico (E_p).

As celas empregadas en voltametría constan de tres eléctrodos (figura 12): o de traballo, o de referencia a potencial fixo (calomelanos ou Ag/AgCl), e un eléctrodo auxiliar (AU). A corrente medida é a que flúe entre o eléctrodo de traballo e o auxiliar (por ex. Pt). O eléctrodo de Hg é útil para facer reducións porque o H^+

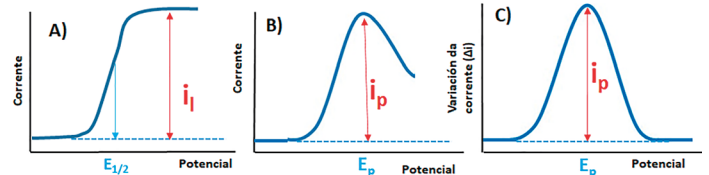


Figura 11. Voltamogramas obtidos en: A) Voltametría hidrodinámica B) Ausencia de convección C) Voltametría de pulsos. A liña punteada representa a corrente residual

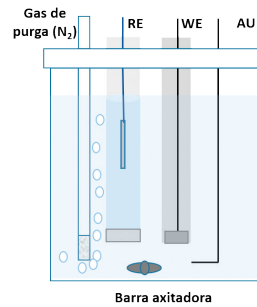


Figura 12. Cella para voltametría

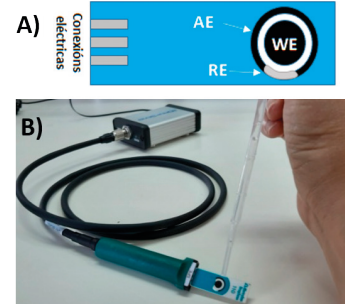


Figura 13. Eléctrodo serigrafado. A) Deseño B) Conectado a un potenciostato

non interfere, pero oxidase moi facilmente e presenta o problema da toxicidade. As oxidacións poden ser realizadas con eléctrodos de Pt ou Au. Os materiais de carbono (incluíndo nanotubos de C e o grafeno) son útiles para moitas reaccións redox e son facilmente modificables con reactivos selectivos aos analitos (enzimas, anticorpos, mediadores electroquímicos, nanomateriais...). Tamén se empregan eléctrodos desbotables serigrafados sobre láminas de PVC (figura 13). Os microelectrodos cada vez teñen máis aplicacións, por exemplo para estudos *in vivo*, e porque as correntes tan pequenas son aptas para medios non acuosos. A súa pequena capacitancia incrementa a sensibilidade ao reducir a corrente de carga e permite varridos de voltaxe moi rápidos.

Amperimetría

En amperimetría aplícase un potencial constante ao eléctrodo de traballo e mídese a intensidade de corrente resultante, que é proporcional á concentración de analito. Emprégase sobre todo en sensores químicos, por ex. no eléctrodo de Clark para O_2 disolto (figura 14). O O_2 que atravesa a membrana é reducido a H_2O_2 no WE. No biosensor de glicosa (figura 15), tras unha oxidación enzimática en presenza de glicosa oxidase prodúcese H_2O_2 que é medido amperimetricamente ao oxidarse a O_2 . Tamén se poden empregar mediadores (por ex. ferroceno) para acelerar a transferencia de electróns entre eléctrodo e analito.

O biosensor de glicosa con tiras desbotables é probablemente o instrumento químico de medida máis vendido no mundo. Uns 4 μL de sangue depositáanse sobre os eléctrodos e a medida realízase en segundos.

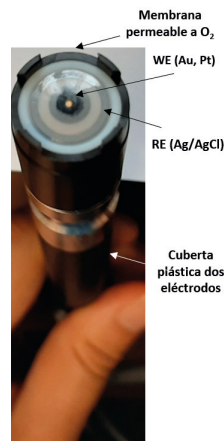


Figura 14. Extremo do eléctrodo de Clark

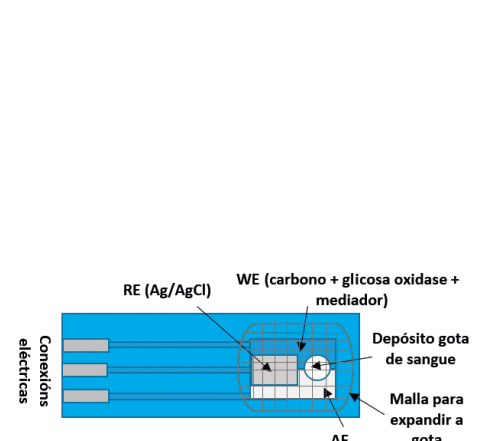


Figura 15. Tira desbotable para a medida de glicosa en sangue

Voltametría cíclica

Na voltametría cíclica (CV), aplícase unha voltaxe con forma de onda triangular nunha disolución non axitada. A voltametría cíclica proporciona información sobre os mecanismos (constantes de reacción, coeficientes de difusión, etc), e a reversibilidade das reaccións no eléctrodo (figuras 16 e 17). As variables importantes nun voltamograma cíclico son o potencial do pico catódico $E_{p,c}$ ou potencial do pico anódico $E_{p,a}$, a intensidade de corrente do pico catódico $i_{p,c}$ e a intensidade de corrente do pico anódico $i_{p,a}$. A intensidade de corrente anódica ($i_{p,a}$) resulta da oxidación do analito ao cambiar o potencial na dirección positiva. No caso dunha reacción electroquímicamente reversible, as intensidades de corrente de pico anódico e catódico son aproximadamente iguais en valor absoluto, pero de signo oposto.

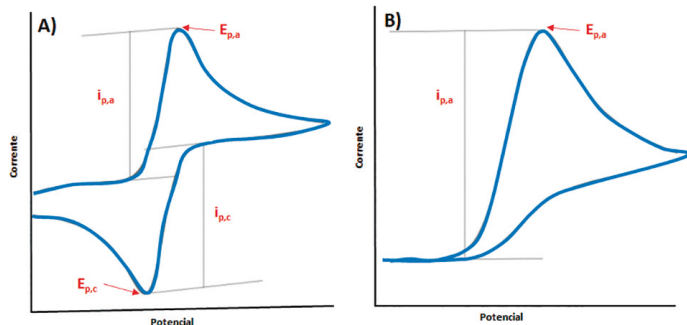


Figura 16. Avaliación do potencial e altura de pico: A) Pico anódico e catódico para un sistema redox reversible B) Pico anódico para un sistema redox irreversible

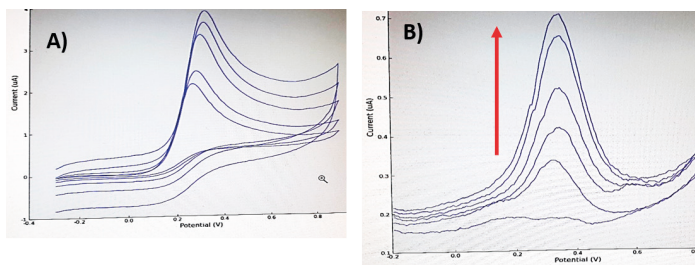


Figura 17. Voltamogramas obtidos para o ácido áscorbico a concentracións entre 0-25 mg/L. A) Voltametría cíclica (reacción irreversible) B) Voltametría diferencial de pulsos (a corrente aumenta coa concentración)

Voltametría de redisolución

É a forma de voltametría máis sensible, con tres técnicas relacionadas: voltametría de redisolución anódica, catódica e de adsorción. Na voltametría de redisolución o(s) analito(s) deposítanse primeiro sobre o eléctrodo e despois realízase un varrido de potencial para liberalo(s) mediante a súa redución ou oxidación. Pódese empregar un varrido de potencial lineal ou pulsado. Na voltametría de redisolución anódica, os analitos (por ex. Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+}) concéntranse nunha gota ou sobre un filme de mercurio ou noutros eléctrodos por redución a unha voltaxe e tempo fixos. Despois increméntase o potencial, os analitos son reoxidados e mídense as correntes producidas.

Referencias

- D. Harvey, Analytical Chemistry 2.1, [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.1_\(Harvey\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.1_(Harvey)) (data de consulta 13/08/2020)
 D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Principios de Análisis Instrumental, Cengage Learning, 7ª ed, México, 2018
 D.C. Harris, C.A. Lucy, Quantitative Chemical Analysis, W.H. Freeman and Company, 9ª ed, Nova York, 2016
 S. Alegret, M. del Valle, A. Merkoçi, Sensores Electroquímicos, Universidade Autónoma de Barcelona, Servei de Publicacions, Bellaterra, 2004

Coulombimetría

Método de análise baseado na medida da cantidade de electricidade (Q) necesaria para a oxidación ou redución electródica dun analito durante o tempo suficiente para asegurar a súa conversión cuantitativa a un novo estado de oxidación. A partir da lei de Faraday calcúlase a concentración do analito na mostra. Utilízase a:

- **Coulombimetría a potencial constante.** A intensidade de corrente inicialmente é elevada, diminúe rapidamente e aproxímase a cero a medida que o analito é eliminado da disolución. A carga calcúlase integrando a área debaixo da curva (figura 18)
- **Coulombimetría a intensidade constante.** Calcúlase a cantidade de corrente coñecendo a intensidade e o tempo que esta circula. É unha técnica máis rápida pero menos selectiva xa que cambia o potencial do eléctrodo de traballo. Nas valoracións coulombimétricas emprégase un axente valorante que se produce electroquímicamente mediante unha corrente constante, ata que cun indicador (ou con potenciometría) se sinala a finalización da reacción analítica. Ten a vantaxe de poder empregar reactivos para distintos tipos de reaccións (táboa 5) que doutra maneira serían inestables, e medindo cantidades pequenas de carga.
- **Electrogravimetría.** Pesando o produto da electrólise que se deposita nun dos eléctrodos pódese calcular a concentración do analito.

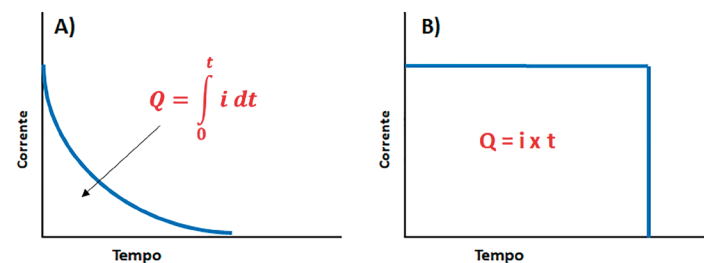


Figura 18. A) Coulombimetría a potencial constante b) Coulombimetría a intensidade constante

Táboa 5. Aplicacións das valoracións coulombimétricas

Tipo reacción	Reactivo producido electroquímicamente	Aplicación representativa
Redox	Ag^{2+}	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{Ag}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{Ag}^+ + 2\text{H}_3\text{O}^+$
	Ce^{4+}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{Ce}^{3+}$
Ácido-base	H_3O^+	$\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$
	OH^-	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$
Complexación	AEDT (HY^{3-})	$\text{Ca}^{2+} + \text{HY}^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
Precipitación	Ag^+	$\text{I}^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgI}$
	Hg_2^{2+}	$2\text{Cl}^- + \text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2$