



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Aplicació de tècniques voltamperomètriques i cronopotenciomètriques de redissolució a l'especiació d'ions metàl·lics

Núria Serrano i Plana



Departament de Química Analítica
Barcelona, 2007

PRÒLEG

L'objectiu principal de la Tesi és aprofundir en l'estudi de la complexació de metalls pesants amb lligands que formen diferents tipus de complexos (senzills i macromoleculars, làbils i inerts) mitjançant tècniques voltamperomètriques i cronopotenciomètriques de redissolució.

En primer terme, s'han comparat les prestacions de la voltamperometria de redissolució anòdica (ASV) i de la cronopotenciometria de redissolució (SCP) en l'estudi de la complexació de sistemes metàl·lics amb lligands de complexitat creixent i en sistemes multi-metall, amb el propòsit de determinar si la SCP constitueix una alternativa raonable a la ASV en el camp de l'especiació de metalls pesants.

En segon lloc, s'ha contribuït al desenvolupament d'una metodologia d'anàlisi de les corbes obtingudes per cronopotenciometria de redissolució per escombratge (SSCP). Aquesta metodologia pretén facilitar el càlcul dels paràmetres de complexació en el cas de valoracions per SSCP amb un nombre limitat de relacions metall-ligand.

Finalment, s'ha realitzat l'estudi de la complexació amb pèptids amb un contingut elevat de grups tiol. La forta adsorció d'aquests i especialment el caràcter irreversible dels senyals de reducció dels complexos metàl·lics amb el pèptid fan necessària, l'aplicació de la cronopotenciometria de redissolució amb acumulació per adsorció a intensitat constant (AdSCP).

PRESENTACIÓ DELS TREBALLS

L'estudi de la complexació dels metalls pesants amb els lligands presents en els medis naturals té un interès especial a nivell biològic i mediambiental, ja que proporciona les pautes per a entendre la mobilitat i toxicitat dels metalls en aquests medis.

En aquesta Tesi s'ha estudiat la complexació del Cd(II) amb lligands senzills com la glicina, el ftalat i el iodur, amb lligands macromoleculars com el PMA i amb una mescla de lligands formada per EDTA i PMA. A més a més, s'ha considerat la complexació d'una mescla de Cd(II) i de Pb(II) amb el ftalat. Finalment s'ha estudiat la complexació del Zn(II) amb el glutatió i amb una fitoquelatina sintètica ((γ -Glu-Cys)₂Gly) i la competència del Zn(II) i del Cd(II) en la complexació amb una metal·lotioneïna que conté zinc (Zn-MT II) i amb una metal·lotioneïna que conté cadmi i zinc (Cd-Zn-MT).

L'estudi de la complexació d'aquests sistemes s'ha realitzat mitjançant tècniques electroanalítiques, entre les quals principalment s'han emprat tècniques de redissolució voltamperomètriques (ASV) i cronopotenciomètriques (SCP, AdSCP i SSCP) utilitzant com a elèctrodes de treball l'elèctrode de gota penjant (HMDE), l'elèctrode de disc rotatori de carboni vitrificat sobre el qual es diposita una fina pel·lícula de mercuri (MF-GCRDE), l'elèctrode de carboni vitrificat sobre el qual es diposita una fina pel·lícula de mercuri (MF-GC) i l'elèctrode d'amalgama sòlida de plata on s'hi diposita una fina pel·lícula de mercuri (MF-AgSAE).

Els treballs on es recullen els resultats obtinguts en aquesta Tesi, s'organitzen en tres blocs.

- ❖ En el primer bloc (capítol 8) s'analitzen les possibilitats de la cronopotenciometria de redissolució (SCP) respecte a la voltamperometria per redissolució anòdica (ASV) en l'estudi de diferents sistemes complexants. Es mostren, en primer lloc, dos treballs sobre l'estudi de la complexació de metalls amb lligands senzills i macromoleculars amb els que formen complexos làbils (treball 1) i amb una mescla de lligands amb els que es formen complexos inerts i làbils (treball 2). A més, en el treball (treball 1) s'estima el règim de

redissolució per SCP en funció de la intensitat d'oxidació aplicada i en el treball (treball 2) es busca l'oxidant químic òptim. Finalment, en el darrer treball d'aquest bloc, es presenta l'estudi dels problemes propis de sistemes multi-metall, on es considera el cas particular del sistema Cd(II)-Pb(II)-ftalat (treball 3). En aquest sistema ambdós metalls formen complexos làbils amb el lligand.

- ❖ En el segon bloc (capítol 9) es presenta una metodologia (SSCP-Analyzer) per a la determinació de constants d'estabilitat a partir de l'anàlisi de les corbes obtingudes per cronopotenciometria de redissolució per escombratge (SSCP). Aquesta metodologia s'ha aplicat als sistemes Cd(II)-ftalat i Cd(II)-iodur (treball 4).
- ❖ Per últim, el tercer bloc (capítol 10) mostra dos treballs relacionats amb l'estudi dels complexos metàl·lics amb pèptids amb un nombre elevat de grups tiol per cronopotenciometria de redissolució amb acumulació per adsorció a intensitat constant (AdSCP). El primer treball, presenta l'estudi de la competència entre el Cd(II) i el Zn(II) en les dues metal·lotioneïnes (MT): la Cd-Zn-MT i la Zn-MT II (treball 5). Mentre que, el segon treball d'aquest bloc, mostra la complexació del Zn(II) amb al glutatió (GSH) i amb la fitoquelatina sintètica (γ -Glu-Cys)₂Gly (treball 6). En aquest treball l'anàlisi de les dades s'ha realitzat utilitzant el mètode de resolució multivariant de corbes per mínims quadrats alternats (MCR-ALS).

Els treballs presentats en la memòria de Tesi són els següents:

- (1) *Comparison of constant-current stripping chronopotentiometry and anodic stripping voltammetry in metal speciation studies using mercury drop and film electrodes.*

Autors: N. Serrano, J.M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban.

Journal of Electroanalytical Chemistry 560 (2003) 105-116.

- (2) *Suitability of stripping chronopotentiometry for heavy metal speciation using hydrogen peroxyde as oxidant: application to the Cd(II)-EDTA-PMA system.*

Autors: N. Serrano, M.M. Gómez-Boadas, J.M. Díaz-Cruz, F. Berbel, C. Ariño, M. Esteban.

Electroanalysis 17 (2005) 2201-2207.

- (3) *Stripping chronopotentiometry and stripping voltammetry of mixtures of heavy metal ions producing close signals: The Cd(II)-Pb(II)-phthalate system.*

Autors: N. Serrano, J.M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban.

Electroanalysis 18 (2006) 955-964.

- (4) *Full-wave analysis of stripping chronopotentiograms at scanned deposition potential (SSCP) as a tool for heavy metal speciation: theoretical development and application to Cd(II)-phthalate and Cd(II)-iodide systems.*

Autors: N. Serrano, J.M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban, J. Puy, E. Companys, J. Galceran, J. Cecilia.

Journal of Electroanalytical Chemistry 600 (2007) 275-284.

- (5) *Constant current stripping chronopotentiometry for the study of adsorbing inert and electrochemically nonreversible metal complexes at low concentrations: application to Cd and Zn metallothioneins.*

Autors: N. Serrano, I. Šestáková, J.M. Díaz-Cruz.

Electroanalysis 18 (2006) 169-176.

- (6) *Adsorptive accumulation in constant current stripping chronopotentiometry as an alternative for the electrochemical study of metal complexation by thiol-containing peptides.*

Autors: N. Serrano, I. Šestáková, J.M. Díaz-Cruz, C. Ariño.

Journal of Electroanalytical Chemistry 591 (2006) 105-117.

ABREVIATURES

AdSCP	<i>Stripping Chronopotentiometry with Adsorptive Accumulation.</i> Cronopotenciometria de redissolució amb acumulació per adsorció
AdSV	<i>Adsorptive Stripping Voltammetry.</i> Voltamperometria de redissolució adsortiva
ALS	<i>Alternating Least Squares.</i> Mínims quadrats alternats
ASV	<i>Anodic Stripping Voltammetry.</i> Voltamperometria de redissolució anòdica
CCSCP	<i>Constant-Current Stripping Chronopotentiometry.</i> Cronopotenciometria de redissolució amb intensitat constant d'oxidació
CSV	<i>Cathodic Stripping Voltammetry.</i> Voltamperometria de redissolució catòdica
DCP	<i>Direct Current Polarography.</i> Polarografia de corrent continu
DC_tP	<i>Tast Polarography.</i> Polarografia de corrent continu de "tast"
DCV	<i>Direct Current Voltammetry.</i> Voltamperometria de corrent continu
DME	<i>Dropping Mercury Electrode.</i> Elèctrode de gotes de mercuri
DPASV	<i>Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry.</i> Voltamperometria de redissolució anòdica en la variant d'impulsos diferencial
DPP	<i>Differential Pulse Polarography.</i> Polarografia diferencial d'impulsos
DPV	<i>Differential Pulse Voltammetry.</i> Voltamperometria diferencial d'impulsos
EDTA	<i>Ethylendiaminetetraacetic acid.</i> Àcid etilendiaminatetraacètic
EFA	<i>Evolving Factor Analysis.</i> Anàlisi de factors emergents
EGTA	<i>Ethylene Glycol Bis-2-Aminoethyl Ether-N,N,N',N'-Tetraacetic Acid.</i> Àcid etilenglicol-bis-(2-aminoetilèter)-N,N,N',N'-tetraacètic
en	<i>Ethylenediamine.</i> Etilendiamina

EP	<i>Elimination Polarography.</i> Polarografia d'eliminació
EVLS	<i>Elimination Voltammetry with Linear Scan.</i> Voltamperometria d'eliminació amb escombratge lineal
GC	<i>Glassy Carbon.</i> Carboni vitrificat
GFAAS	<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy.</i> Espectroscòpia d'absorció atòmica en forn de grafit
GSH	<i>Glutathione.</i> Glutatió
HMDE	<i>Hanging Mercury Drop Electrode.</i> Elèctrode de gota penjant de mercuri
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography.</i> Cromatografia de líquids d'alta resolució
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.</i> Espectrometria de masses amb plasma acoblat inductivament
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry.</i> Espectrometria d'emissió òptica amb plasma acoblat inductivament
ISE	<i>Ion Selective Electrode.</i> Elèctrode d'ió selectiu
LOD	<i>Limit of Detection.</i> Límit de detecció
lof	<i>Lack of Fit.</i> Manca d'ajust
LSV	<i>Linear Sweep Voltammetry.</i> Voltamperometria amb escombratge lineal
MCR	<i>Multivariate Curve Resolution.</i> Resolució multivariant de corbes
MCR-ALS	<i>Multivariate Curve Resolution with Alternating Least Squares.</i> Mètode de resolució multivariant de corbes per mínims quadrats alternats
MF-AgSAE	<i>Mercury Film on Silver Solid Amalgam Electrode.</i> Elèctrode d'amalgama sòlida de plata on s'hi diposita una pel·lícula de mercuri
MFE	<i>Mercury Film Electrode.</i> Elèctrode de pel·lícula de mercuri
MFE-RDE	<i>Rotating Disk Mercury Film Electrode.</i> Elèctrode de disc rotatori on s'hi diposita una pel·lícula de mercuri
MF-GC	<i>Mercury Film on Glassy Carbon Disk.</i> Elèctrode de carboni vitrificat on s'hi diposita una pel·lícula de mercuri

MF-GCRDE	<i>Mercury Film on Glassy Carbon Rotating Disk Electrode.</i> Elèctrode de disc rotatori de carboni vitrificat on s'hi diposita una pel·lícula de mercuri
MT	<i>Metallothionein.</i> Metal·lotioneïna
NPP	<i>Normal Pulse Polarography.</i> Polarografia d'impulsos normal
NTA	<i>Nitrilotriacetic acid.</i> Àcid nitrilotriacètic
PC	<i>Phytochelatin.</i> Fitoquelatina
PCA	<i>Principal Component Analysis.</i> Anàlisi de components principals
PMA	<i>Polymethacrylic acid.</i> Àcid polimetacrílic
PSA	<i>Potentiometric Stripping Analysis.</i> Anàlisi potenciomètrica per redissolució
RDE	<i>Rotating Disk Electrode.</i> Elèctrode de disc rotatori
RPP	<i>Reverse Pulse Polarography.</i> Polarografia d'impulsos inversa
SCP	<i>Stripping Chronopotentiometry.</i> Cronopotenciometria de redissolució
SMDE	<i>Static Mercury Drop Electrode.</i> Elèctrode de gotes de mercuri estacionari
SSCP	<i>Stripping Chronopotentiometry at Scanned Deposition Potential.</i> Cronopotenciometria de redissolució per escombratge
SSV	<i>Scanned Stripping Voltammetry.</i> Voltamperometria de redissolució per escombratge
SVD	<i>Singular Value Decomposition.</i> Descomposició en valors singulars
SWP	<i>Square Wave Polarography.</i> Polarografia d'ona quadrada
TRIS	<i>Tris(hydroxymethyl)aminomethane.</i> Tris(hidroximetil)-aminometà
UV	<i>Ultraviolet.</i> Ultraviolat

