CUANTIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA DE MERCURIO (II) EN MEDIO ACUOSO SOBRE UN MICROELECTRODO DE FIBRA DE CARBONO MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS DE ORO

ELECTROCHEMICAL QUANTIFICATION OF MERCURY (II) IN A WATER MEDIA AT A MODIFIED CARBON FIBER MICROELECTRODE WITH GOLD NANOPARTICLES

Nicole Pérez U [1], Lenys Fernández, Patricio J. Espinoza-Montero [1*]

[1]Escuela de Ciencias Químicas, Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Av. 12 de Octubre 1076, Apartado:17-01-2184, Quito, Ecuador

*Correspondencia: pespinoza646@puce.edu.ec

PALABRAS CLAVE: Fibra de carbono, Mercurio, Nanopartículas de oro, Voltamperometría de pulso diferencial.

KEYWORDS: Carbon fiber, Mercury, Gold nanoparticles, Differential pulse voltammetry.

RESUMEN

El mercurio es considerado un contaminante altamente peligroso debido a su elevada toxicidad y a su carácter acumulativo. Presenta varios efectos en la salud humana, tales como: trastornos del sistema nervioso, deterioro intelectual, problemas gastrointestinales y cáncer. El uso de técnicas electroquímicas es una alternativa para la cuantificación de mercurio a niveles traza, debido a su bajo costo y buena sensibilidad. En este trabajo de investigación se evaluó un microelectrodo de fibra de carbono modificado con nanopartículas de oro para la cuantificación de mercurio (II) en medio acuoso. Se realizó la modificación superficial de la fibra de carbono electrodepositando nanopartículas de oro, a un potencial de -0,1 V durante 100 s, y se utilizó microscopía electrónica de barrido y voltamperometría cíclica para confirmar la presencia de nanopartículas de oro. Se cuantificó el mercurio (II) mediante voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial. Se obtuvo un rango lineal en la curva de calibración entre 50 - 100 µg L^{-1} de mercurio (II). Los límites de detección y de cuantificación obtenidos fueron de 38 y 46 µg L^{-1} respectivamente. La validación de la metodología se realizó mediante porcentaje de recuperación, obteniendo valores entre 94 y 104% y Desviación estándar relativa (RSD, por sus siglas en inglés) entre 3,6 y 4,7 %. El

método propuesto muestra características útiles para su implementación en el monitoreo de contaminación por mercurio.

ABSTRACT

Mercury is considered a highly dangerous pollutant due to its high toxicity and its cumulative nature. It has several effects on human health, such as: nervous system disorders, intellectual disorders, gastrointestinal problems, and cancer. The use of electrochemical techniques is an alternative for the determination of mercury due to its low cost and good sensitivity. This research evaluated a carbon fiber microelectrode modified with gold nanoparticles for the quantification of Mercury (II) in aqueous medium. The modification of the carbon fiber was carried out by electrodepositing gold nanoparticles on the surface, imposing -0.1 V for 100 s. Scanning electron microscopy and cyclic voltammetry was used to confirm the presence of gold nanoparticles. The Mercury (II) signal was measured by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV). In the calibration curve, a linear response was obtained in the range of 50 - 100 µg L^{-1}. The detection and quantification limits obtained were 38 and 46 µg L^{-1}, respectively. The validation of the methodology was performed using the recovery percentage, obtaining recovery between 94 and 104% and Relative Standard Deviation (RSD) between 3.6 and 4.7%. The proposed method shows useful characteristics for monitoring mercury.

1. INTRODUCCIÓN

Los metales pesados se caracterizan por su toxicidad, ya que no son degradables y tienden a bioacumularse en animales, plantas y seres humanos. El mercurio es considerado uno de los metales con mayor impacto ambiental y su grado de toxicidad depende de la forma en la que se encuentre (elemental, orgánico e inorgánico), este elemento puede acumularse en órganos y tejidos vitales como: corazón, hígado y cerebro, ocasionando trastornos en el sistema nervioso, cáncer, daño renal, deterioro intelectual e incluso puede llegar a causar la muerte (Abollino *et al*., 2008). Su presencia en el medio ambiente, se debe principalmente a emisiones de origen natural (liberación de gases de materiales geológicos) y emisiones de origen antropogénico (procesos industriales) (Martínez, 2004).

Las fuentes industriales, agrícolas, la escorrentía superficial y la deposición atmosférica (a través de las corrientes de aire), son las principales rutas de ingreso de mercurio al medio acuático. Los cuerpos de agua superficiales y sus sedimentos, son los medios donde ocurren los procesos de transformación del mercurio inorgánico (Hg^{2+}) a metilmercurio (CH_3Hg^+) por acción de bacterias. La forma orgánica se considera más tóxica, ya que tiende a difundirse, bioconcentrarse y biomagnificarse fuertemente a lo largo de la cadena trófica del sistema marino. Desde su ingreso a través de la acumulación en algas, llegando a peces, y finalmente a algunos mamíferos e incluso a seres humanos (Badilla, 2018; Richter, Toral, & Abbott, 2002).

Diversas organizaciones a nivel mundial han establecido límites máximos de concentración de mercurio con el fin no solo de preservar la salud humana sino también la integridad del medio ambiente (Sabino *et al*., 2015). En Ecuador, la Norma de Calidad Ambiental y Descarga de Efluentes: Recurso Agua, establece un límite de 0,001 mg L^{-1} para aguas de consumo y de uso agrícola; y 0,00018 mg L^{-1} para aguas subterráneas; mientras que la Norma INEN 1108:2011 ha establecido un límite máximo de 0,006 g L^{-1} para el agua potable (INEN, 2014).

Se han reportado varios estudios para la determinación de mercurio empleando técnicas convencionales como la espectrometría de absorción atómica de vapor frío, espectrometría de fluorescencia y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente; sin embargo, las técnicas electroquímicas resultan una buena alternativa debido a su bajo costo, facilidad, rapidez y buena sensibilidad. Diversos estudios han reportado, el uso de electrodos sólidos (disco de oro, película de oro, carbón vítreo) para el análisis de mercurio por diferentes técnicas voltamperométricas (Abollino *et al.*, 2008; Bonfil *et al.*, 2000). Actualmente, se propone la modificación química de la superficie de los electrodos con oro, para mejorar el efecto de preconcentración y la sensibilidad en la determinación de mercurio ya que el oro se describe en la literatura como el material con mayor afinidad por este metal (Bernalte *et al*., 2011). Autores como: Li y colaboradores (Li *et al.*, 2016), determinaron trazas de mercurio en agua mediante voltamperometría de pulso diferencial

empleando un electrodo de oro, obteniendo recuperaciones del 81% al 107% y un límite de detección de 0,05 g L^{-1}, Bernalte y colaboradores (Bernalte *et al.*, 2012) por su parte cuantificaron mercurio en muestras de agua mediante voltamperometría de redisolución anódica, utilizando electrodos de oro comerciales impresos con serigrafía. Otro ejemplo es el reportado por Abollino y colaboradores (Abollino *et al.*, 2008), donde se investigó las variables instrumentales involucradas en la determinación de Hg(II) en agua potable y muestras farmacéuticas, sobre un electrodo de oro..

Hasta el momento, en el Ecuador se tienen pocos reportes acerca del análisis de metales pesados haciendo uso de técnicas electroquímicas, como voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial, pese a su detección rápida, sensible y selectiva. Por otro lado, las fibras de carbono aparecen como un material prometedor para la elaboración de nanoelectrodos para la detección de metales como el mercurio, éste incluso podría ser mejorado en su característica electroactiva al cubrirlo con nanopartículas de oro (Carrera *et al*., 2017). Con base en los antecedentes mencionados; el objetivo de este trabajo fue utilizar un electrodo de fibra de carbono modificado con nanopartículas de oro para la determinación de mercurio (Hg(II)) en medio acuoso mediante voltamperometría de pulso diferencial (DPASV, por sus siglas en inglés).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Reactivos

Ácido clorhídrico (HCl) libre de metales (37% p/p, Merck), ácido sulfúrico (H_2SO_4) (97,00% p/p Merck), estándar de mercurio (Hg(II)) grado absorción atómica (1000 mg L^{-1}, AccuStandard), estándar de oro (Au(I)) (995 mg/L, Spectrum), metanol anhidro (99,80% Sigma-Aldrich) y agua destilada/desionizada, resistividad de 18 MΩ. Para cada ensayo electroquímico se desgasificó la solución burbujeando nitrógeno 99,99% durante 5 minutos.

2.2 Instrumentación

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un sistema de tres electrodos conformado por: un electrodo de fibra de carbono PANEX 35 de Zoltek modificado con nanopartículas de oro como electrodo de trabajo, una barra 2B de grafito marca STAEDTLER como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. El

potenciostato CH Instruments (modelo CHI1230C, serie F1603) se utilizó para la obtención de voltammogramas y espectros.

El análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó empleando un microscopio electrónico de barrido marca Tescan modelo Mira3.

2.3 Construcción del microelectrodo de fibra de carbono

Para la construcción del microelectrodo se siguió la metodología descrita por Carrera y colaboradores (Carrera *et al*., 2017). La fibra de carbono de aproximadamente 11 µm de diámetro fue sometida a enjuagues sucesivos empleando las siguientes soluciones: ácido nítrico al 5%, metanol, acetona y agua desionizada; posteriormente, se dejó secar a 40 ºC por 1 hora. La fibra se introdujo dentro de un tubo de polietileno de baja densidad (5 mm), obteniendo así una punta capilar moldeada por acción de calor, lo cual le dio al tubo una forma semejante a una pipeta. Posteriormente, la fibra se conectó a un cable de cobre eléctrico blindado usando una pintura conductora de plata y luego se colocó a la punta del tubo una gota de silicio caliente, permitiendo un sellado adecuado al solidificarse (Figura 1). Finalmente, se realizó un lavado con acetona y se dejó secar al ambiente.

2.4 Modificación del electrodo de trabajo

Para la deposición de nanopartículas de oro sobre la superficie de la fibra de carbono, se sumergió la fibra dentro de una solución de HCl 0,5 mol L^{-1} que contenía 10 mg L^{-1} de un estándar de oro. Se aplicó un potencial constante de -0,1 V durante 60, 100 y 120 s (Berrazueta, 2015).

2.5 Caracterización y Activación del electrodo

Se realizó la caracterización estructural colocando la fibra de carbono limpia y seca en un portamuestras y se la analizó en el SEM a un voltaje de aceleración de 15 kV en modo de alto vacío.

Se evaluó la respuesta electroquímica del electrodo de trabajo en dos etapas: antes de la electrodeposición de las nanopartículas de oro, y después de su modificación, empleando la técnica de voltamperometría cíclica (CV, por sus siglas en inglés) en una solución 0,05 mol L^{-1} de H_2SO_4. La ventana de trabajo fue de -0,20 a +1,35 V a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1}. Para la activación del electrodo modificado con nanopartículas de oro, se

utilizó una solución de HCl 0,15 mol L^{-1}, aplicando dos ciclos de voltamperometría cíclica en las mismas condiciones de trabajo mencionadas anteriormente (Figura 1).

2.6 Curva de calibración

Se construyó una curva de calibración de 50, 60, 70, 80, 90 y 100 µg L^{-1}, a partir de una disolución patrón de 1000 mg L^{-1} de Hg(II). Como electrolito de soporte se empleó una disolución de HCl 0,15 mol L^{-1}, misma que se utilizó como blanco. Se aplicó la técnica de voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial (DPASV, por sus siglas en inglés), en una ventana de trabajo de – 0,2 a 0,3 V, con un potencial de pre-acondicionamiento de -0,8 V durante 60 segundos (Figura 1).

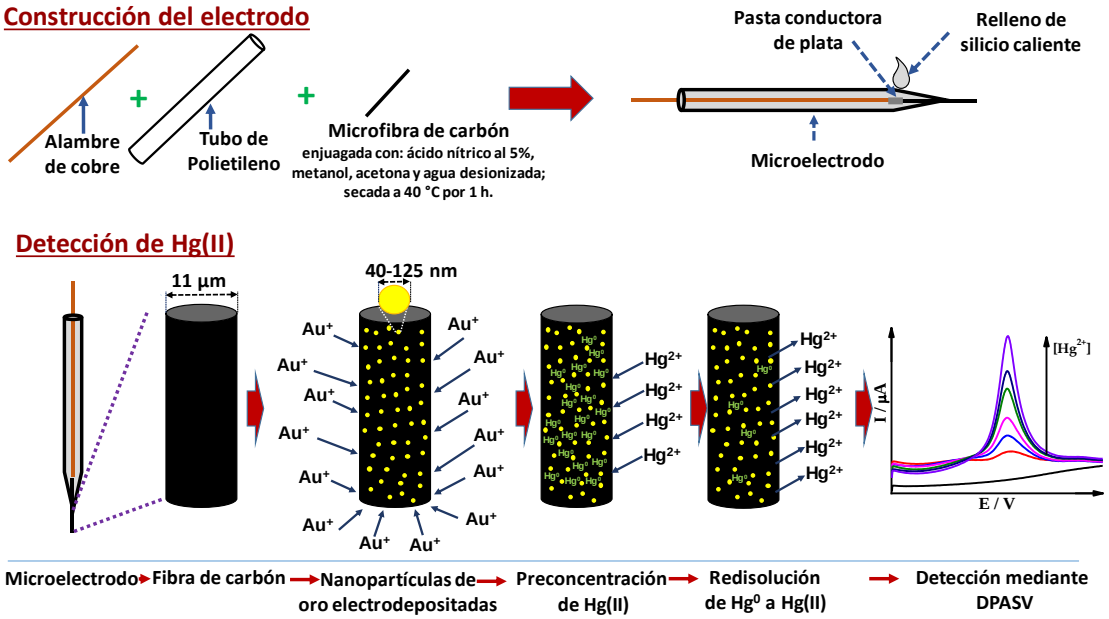


Figura 1: Esquema de Construcción del microelectrodo de fibra de carbono y detección de Hg(II) por DPASV, adaptado de Carrera *et al.*, 2017.

2.7 Figuras de Mérito

Para el cálculo de los límites de detección (LD) y cuantificación (LC), se utilizó la estimación de la mínima señal detectable descrita en la Guía de la EURACHEM (Magnusson & Örnemark, 2014; Alonso *et al.*, 2009) realizado a partir de 10 mediciones en el electrolito (solución blanco) con el electrodo modificado. Se determinó la señal correspondiente a LD empleando la ecuación 1 y LC empleando la ecuación 2. El valor de estas señales se interpoló en la curva de calibración.

$$LD_{i/A} = X + 3S \qquad (1)$$

$$LC_{i/A} = X + 10S \qquad (2)$$

Donde:

X: señal promedio de los blancos

S: desviación estándar de los blancos

Para la determinación de exactitud y precisión se realizaron dos medidas por día (repetibilidad) de dos soluciones preparadas a partir del estándar de mercurio (II) (50 µg L^{-1} y 80 µg L^{-1}) en tres días diferentes (reproducibilidad).

2.8 Determinación de Hg(II) en muestra de agua contaminada

Se utilizó una muestra de agua de consumo (embotellada) a la cual se le fortificó a un nivel de 65 µg L^{-1} con la solución estándar de Hg(II). Se llevó a cabo el método de adición estándar para la construcción de la curva de calibración. En la celda, se colocó 5 mL de la muestra fortificada junto con 5 mL de HCl 0,3 mol L^{-1} y se midió con DPASV. Después se añadió a la misma celda 50 µL de una solución de Hg(II) de 1000 µg L^{-1} y se aplicó nuevamente DPASV. Se repitió este último procedimiento 5 veces más (Bader, 1980; Berrazueta, 2015; Tafur *et al.*, 2018). La cantidad de Hg(II) se comprobó empleando la ecuación 3.

$$\mathrm{CM} = \frac{\mathrm{b}}{\mathrm{m}} \times \frac{\mathrm{Cs}}{\mathrm{Vm}} \qquad (3)$$

Donde:

CM: concentración de la muestra

b: ordenada al origen

Cs: concentración de la solución de adición

m: pendiente

Vm: volumen de muestra

3. RESULTADOS

3.1 Respuesta electroquímica de la microfibra de carbono modificada

La Figura 2 muestra la respuesta de la microfibra de carbono modificada con nanopartículas de oro frente a una muestra de 80 µg L^{-1} de Hg(II), mediante DPASV, a diferentes tiempos de preconcentración, utilizando un potencial constante de 0,1 V.

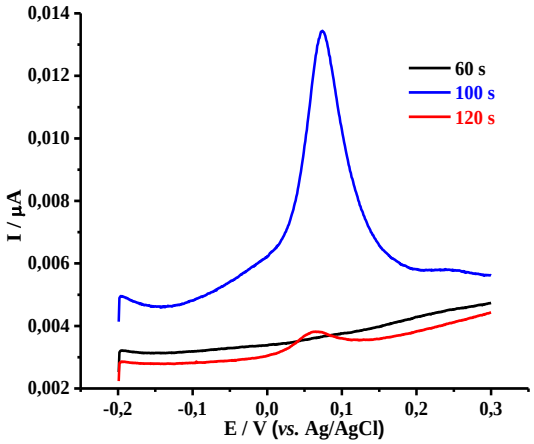


Figura 2: Detección de 80 µg L^{-1} Hg(II), mediante DPASV, en la microfibra de carbono modificado con oro electrodepositado a diferentes tiempos.

3.2 Caracterización del electrodo de microfibra de carbono modificado con nanopartículas de oro, mediante SEM

La Figura 3 muestra las imágenes SEM a diferentes ampliaciones, lo cual permite evidenciar gracias al detector de electrones retrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés) la presencia de las nanopartículas electrodepositadas en la superficie de la microfibra de carbono.

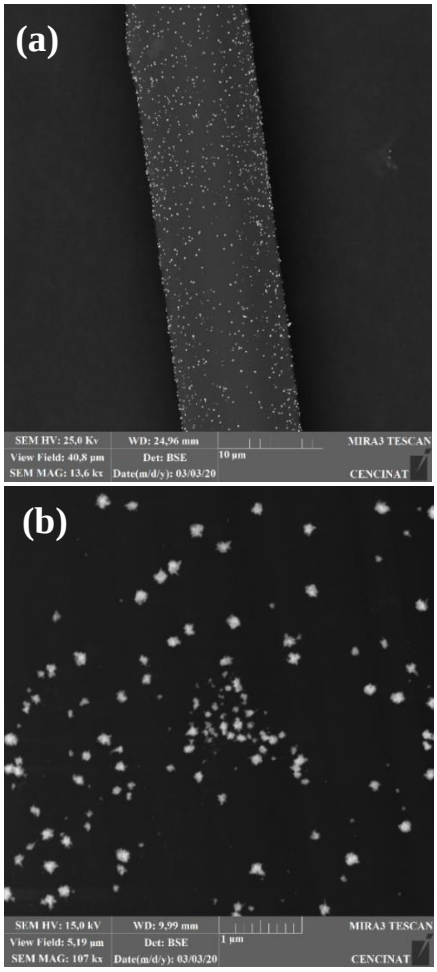


Figura 3: Imagen SEM de la microfibra de carbono modificada con nanopartículas de oro: (a) a 13,6 kx de ampliación, (b) a 107 kx.

3.3 Caracterización electroquímica mediante CV de la microfibra de carbono modificada con nanopartículas de oro

En la Figura 4 se muestra la respuesta electroquímica mediante CV de la microfibra de carbono sin modificar, y modificada con nanopartículas de oro en H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 100 mV s^{-1}.

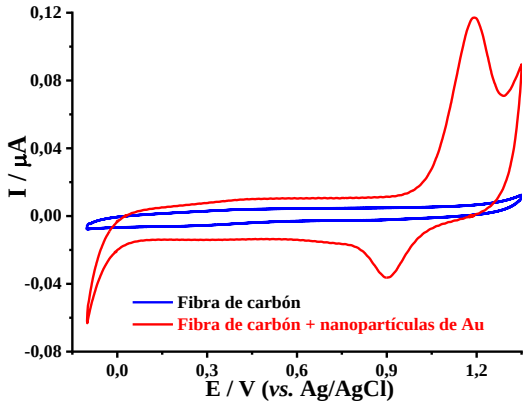


Figura 4: Voltamperograma de la microfibra de carbono sin modificar y modificada con nanopartículas de oro, en 0,05 mol L^{-1} de H_2SO_4, a v = 100 mV s^{-1}.

3.4 Curva de calibración

En la Figura 5 se muestran las señales obtenidas mediante DPASV para diferentes concentraciones de Hg(II), utilizando como electrodo de trabajo la microfibra de carbono modificado con nanopartículas de oro. En la Figura 6 se ilustra la curva de calibración construida a partir de la Figura 5, se tomó como

referencia la intensidad de corriente máxima.

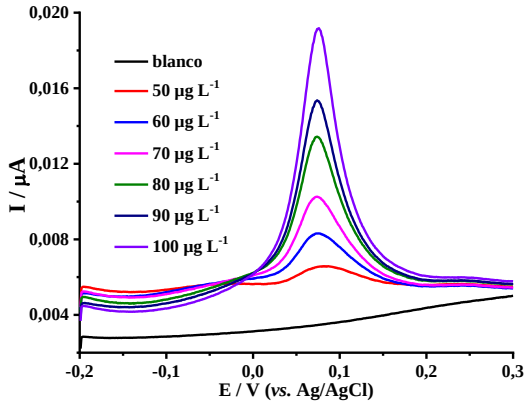


Figura 5: DPASV para diferentes concentraciones de Hg(II). A 10 mV s^{-1}, 0,8 V en la preconcentración de Hg(II) y - 0,1 V de electrodeposición de oro.

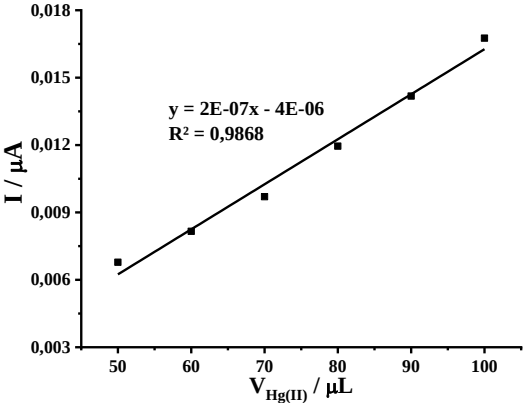


Figura 6: Curva de calibración lineal de Hg(II) correspondiente a las corrientes pico de las curvas de DPASV.

3.5 Figuras de mérito

El resultado obtenido de la estimación del límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Límite de detección y Límite de cuantificación del método

	Disolución de electrolito	
Compuesto	**LD (µg L^{-1})**	**LC (µg L^{-1})**
Hg(II)	38	46

Se determinó una recuperación media de 104% para la concentración de 50 µg L^{-1} y una recuperación media de 94% para la concentración de 80 µg L^{-1} con una desviación estándar relativa (RSD %) de 3,6 y 4,0 respectivamente. En condiciones de repetibilidad, se determinó RSD (%) entre 0,3 y 3,6%; mientras que en condiciones de reproducibilidad se determinó RSD entre 3,7 y 4,7% (Tabla 2).

Tabla 2. Recuperaciones medias (%) y RSD (%) para soluciones de Hg(II)

	Disolución Acuosa		
Compuesto	**Conc. (µg L^{-1})**	**R (%)**	**RSD (%)**
Hg(II)	50	104	3,6
	80	94	4,0

4. DISCUSIÓN

4.1 Modificación del electrodo de trabajo

Durante la modificación del electrodo se realizaron algunas pruebas, variando el tiempo de electrodeposición de oro sobre la superficie de la fibra de carbono con el fin de determinar el tiempo óptimo de deposición que permitiera obtener la cantidad de oro necesaria, y así lograr la mejor señal de mercurio en el rango de trabajo deseado. Para esto, en una solución de HCl 0,5 mol L^{-1} + 10 mg L^{-1} de oro (III) se realizó una cronoamperometría donde se aplicó una diferencia de potencial constante en función del tiempo. Es durante este proceso, donde ocurre la reducción del Au(III) a Au^0, lo cual induce la deposición de las nanopartículas de oro en la superficie del electrodo (Hezard *et al.*, 2012).

El tiempo óptimo determinado para que el oro se deposite sobre la superficie del electrodo ordenadamente en forma de nanopartículas fue de 100 s, ya que se obtuvo la señal de respuesta de corriente de detección de Hg(II) con mayor intensidad y mejor definición (Figura 2). Por otro lado, en tiempos inferiores a 100 s, no se visualizó ningún pico y a un tiempo mayor se obtienen señales de corriente del mercurio poco definidas, lo cual podría ser asociado a una saturación de oro en la superficie de la microfibra de carbono.

4.2 Caracterización del electrodo de microfibra de carbono modificado con nanopartículas de oro

La microscopía electrónica de barrido (SEM), se utilizó para confirmar la electrodeposición de las nanopartículas de oro sobre la superficie de la microfibra de carbono. En la Figura 3, se evidencia la presencia de las nanopartículas de oro en toda la superficie de la microfibra (las partes más brillosas); las cuales presentaron un tamaño entre 40 - 125 nm, similar a lo reportado en la literatura (Carrera *et al.,* 2017; Berrazueta, 2015).

Adicionalmente, se observaron sitios en la superficie de la microfibra con aglomeraciones de las nanopartículas de oro, que pueden afectar la sensibilidad en las mediciones debido a que esto corresponde a electrodepósitos poco ordenados. Sin embargo, se estima que su efecto es insignificante debido a que estas aglomeraciones ocupan un área despreciable en comparación con el área total del electrodo (Carrera *et al*., 2017).

La caracterización por CV evidencia que el electrodo sin modificar (desnudo), no presenta picos en el voltamperograma en solución de H_2SO_4 (Figura 4), lo que indica que el electrodo está limpio y libre de interferencias. En contraste, el electrodo modificado con nanopartículas de oro presenta un incremento de corriente capacitiva, atribuido al aumento del área de superficie electroactiva por la presencia de la nanopartículas de oro (Carrera *et al*., 2017).

Los picos característicos de oxidación y reducción del oro en el electrodo modificado confirman la presencia de nanopartículas de oro depositadas en la superficie de la microfibra. La señal de corriente a 1,2 V es característica de la formación de óxido de oro, de acuerdo con la reacción (1) (Carrera et al., 2017; Hezard et al., 2012):

$$Au + H_2O \rightleftarrows AuO + 2H^+ + 2e^- \quad (1)$$

Por otro lado, el pico de reducción a 0,9 V se atribuye a la reducción de la capa de óxido formada en el barrido directo de potencial (Carrera *et al*., 2017; Hezard *et al*., 2012).

4.3 Curva de calibración

Las señales de la intensidad de corriente, Figura 5, son directamente proporcional a la concentración de Hg(II) en medio acuoso. La técnica empleada para la determinación de Hg(II) implica dos pasos: en primer lugar, el Hg(II) se preconcentra en la superficie del electrodo al aplicar un potencial de reducción (reacción 2), seguido de una etapa de redisolución (reacción 3) (Hezard *et al.*, 2012) que tiene lugar al aplicar un barrido de potencial con la técnica de pulso diferencial en sentido oxidación (contrario al inicial) (Borja, 2019; Carrera *et al.*, 2017; Tafur *et al.*, 2018). La señal de corriente de oxidación del mercurio aparece a 0,067 V.

$$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Hg^0 \quad (2)$$

$$Hg^0 + 2Cl^- \rightleftarrows \downarrow HgCl_2 + 2e^- \quad (3)$$

Guan y colaboradores (Guan *et al*., 2018), obtuvieron resultados muy similares respecto a la sensibilidad del método al aplicar DPASV y usar un electrodo de tela de carbono modificado con nanopartículas de oro. En su estudio, las señales correspondientes a valores de concentración inferiores a 50 µg L^{-1} no eran distinguibles.

Al construir la curva de trabajo en el rango de concentración de 50 µg L^{-1} a 100 µg L^{-1} se obtuvo una linealidad con un coeficiente de correlación (R^2) de 0,9868. Cada punto de la curva de calibración corresponde al valor medio obtenido de tres mediciones independientes de la corriente máxima de la señal.

4.4 Figuras de mérito

Estudios realizados previamente en condiciones similares (Bernalte *et al*., 2012; Guan *et al*., 2018), donde se usó voltamperometría de onda cuadrada, reportan límites de cuantificación más bajos (0,6 y 5 µg L^{-1}) que los obtenidos en este estudio. Estas diferencias se podrían atribuir al uso de electrodos con tamaño de partícula de oro menores, lo que puede dar una mayor sensibilidad y reproducibilidad en la detección. Adicionalmente, la limitación del método para la detección de Hg(II) en concentraciones bajas podría deberse a cambios estructurales de la superficie de la microfibra de carbono al realizar electrodeposiciones sucesivas de las nanopartículas de oro. Cambios en la estructura de la microfibra y la influencia de la electrodeposición de nanopartículas de oro sobre su superficie han sido poco estudiados y tiene alta incidencia en la robustez del método. De acuerdo con Guan y colaboradores (Guan *et al*., 2018), un inconveniente que puede presentarse durante el análisis es la formación de amalgama Hg-Au que contamina la superficie del electrodo, principalmente a concentraciones altas, afectando la reproducibilidad del método.

Métodos instrumentales avanzados como la espectroscopía de absorción atómica de generación de hidruros, espectrometría de absorción atómica de horno de grafito y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (AAS-HG, AAS-GF e ICP-MS, por sus siglas en inglés) presentan límites de detección de: 0,009; 0,6 y 0,016 µg L^{-1} respectivamente (Robinson *et al.*,2014). Estos límites son varios órdenes de magnitud inferiores en comparación con el reportado en nuestro método; sin embargo, es posible alcanzar valores más bajos realizando más estudios que permitan mejorar la señal de respuesta variando el potencial y tiempo de electrodeposición de nanopartículas de oro sobre la superficie de la fibra y ajustando las condiciones de DPASV. Cabe resaltar que la baja complejidad del método desarrollado supondría una ventaja frente a los métodos instrumentales mencionados

al ser capaz de realizar mediciones más rápidas e “in situ” a un bajo costo.

En cuanto a exactitud y precisión, Guan y colaboradores (Guan *et al*., 2018) obtuvieron recuperaciones medias entre 92,4 y 108,9% y RSD (%) entre 2,01 y 3,22% en dos matrices de agua distintas utilizando voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWSV, por sus siglas en inglés). Al aplicar nuestro método a una muestra de agua de consumo fortificada con 65 µg L^{-1} de mercurio (II), se obtuvo una recuperación de 104%.

5. CONCLUSIONES

El electrodo de microfibra de carbón modificado con nanopartículas de Au aplicando un tiempo de 100 s, presentó una mayor corriente de pico en la determinación de Hg(II). A través del análisis SEM se comprobó el recubrimiento superficial de la microfibra de carbón con nanopartículas de Au.

Mediante voltamperometría cíclica se corroboró la presencia de nanopartículas de oro electrodepositadas sobre la superficie de las microfibras de carbono; los picos de oxidación y reducción del oro a 1,2 V y 0,9 V respectivamente. El desarrollo del electrodo permitió alcanzar límites de detección de Hg(II) de 38 µg L^{-1}.y de cuantificación de 46 µg L^{-1} respectivamente, el rango lineal de trabajo se encontró entre 50 - 100 µg L^{-1} de Hg(II), con un coeficiente de correlación de 0,987. La microfibra de carbono modificada con nanopartículas de oro resultó ser útil para la determinación de Hg(II) a partir de una concentración de 50 µg L^{-1}. El desempeño del método obtenido para el rango lineal estudiado, en cuanto a exactitud y precisión se considera aceptable, al ser comparable con el reportado en la literatura por varios autores. El método propuesto en este estudio, es confiable para la cuantificación de mercurio. Sin embargo, se sugiere realizar más estudios a profundidad, ya que es una forma barata de medir iones inorgánicos en medio acuoso.

AGRADECIMIENTOS: Los autores desean agradecer a la Ing. Karla Vizuete del Centro de Nanociencia y Nanotecnología, Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, por los análisis SEM de las muestras

6. BIBLIOGRAFÍA

Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M., Piscionieri, G., & Mentasti, E.

(2008). Determination of mercury by anodic stripping voltammetry with a gold nanoparticle-modified glassy carbon electrode. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, *20*(1), 75-83. https://doi.org/10.1002/elan.200704044

Alonso, I. S. & Ruiz, S. G. (2009). *Análisis instrumental* (Vol. 1). España: Netbiblo.

Bader, M. (1980). A systematic approach to standard addition methods in instrumental analysis. *Journal of Chemical Education*, 57(10), 703

Badilla Méndez, C. (2018). *Evaluación del grado de contaminación con mercurio (Hg) en Laguna La Señoraza agua, sedimentos y biota* (Doctoral dissertation, Universidad de Concepción. Facultad de Ciencias Ambientales).

Bernalte, E., Sánchez, C. M., & Gil, E. P. (2011). Determination of mercury in ambient water samples by anodic stripping voltammetry on screen-printed gold electrodes. *Analytica Chimica Acta*, *689*(1), 60–64. https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.01.042

Bernalte, E., Marín Sánchez, C., & Pinilla Gil, E. (2012). Gold nanoparticles-modified screen-printed carbon electrodes for anodic stripping voltammetric determination of mercury in ambient water samples. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, *161*(1), 669–674. https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.10.088

Berrazueta Lanas, M. E. (2015). *Desarrollo y validación de un método para la determinación de mercurio en aguas residuales, por voltamperometría* (Master's thesis, Quito: UCE.)

Bonfil, Y., Brand, M., & Kirowa-Eisner, E. (2000). Trace determination of mercury by anodic stripping voltammetry at the rotating gold electrode. *Analytica Chimica Acta*, *424*(1), 65–76. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01074-6

Borja Vera, R. A. (2019). *Determinación de Pb(II), Zn(II) en cervezas artesanales de Quito, mediante Voltametría de Redisolución Anódica. Pontificia Universidad Católica del Ecuador*. Pontificia

Universidad Católica del Ecuador. https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004

Carrera, P., Espinoza-Montero, P. J., Fernández, L., Romero, H., & Alvarado, J. (2017). Electrochemical determination of arsenic in natural waters using carbon fiber ultra-microelectrodes modified with gold nanoparticles. *Talanta*, *166*(November 2016), 198–206. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.01.056

Guan, P., Guo, P. R., Liu, N., Zhang, F., & Lei, Y. Q. (2018). The preparation of a flexible AuNP modified carbon cloth electrode and its application in electrochemical detection of Hg(ii) by continuous flow in environmental water. *Analyst*, *143*(18), 4436–4441. https://doi.org/10.1039/c8an01284a

Hezard, T., Fajerwerg, K., Evrard, D., Collière, V., Behra, P., & Gros, P. (2012). Influence of the gold nanoparticles electrodeposition method on Hg(II) trace electrochemical detection. *Electrochimica Acta*, *73*(Ii), 15–22. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.101

INEN. (2014). Agua Potable. Requisitos. Nte Inen 1108. Retrieved from https://bibliotecapromocion.msp.gob.ec/greenstone/collect/promocin/index/assoc/HASH01a4.dir/doc.pdf%0Ahttp://normaspdf.inen.gob.ec/pdf/nte/1108-5.pdf

Li, Z., Xia, S., Wang, J., Bian, C., & Tong, J. (2016). Determination of trace mercury in water based on N-octylpyridinium ionic liquids preconcentration and stripping voltammetry. *Journal of Hazardous Materials*, *301*, 206–213. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.061

Magnusson, B and Örnemark, U (eds.) Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, (2nd ed. 2014). ISBN 978-91-87461-59-0. Available from www.eurachem.org

Martínez, X. G. (2004). El mercurio como contaminante global: Desarrollo de metodologías para su determinación en suelos contaminados y estrategias para la reducción de su liberación al medio ambiente. *Universitat Autònoma de Barcelona*, *0*, 246.

https://doi.org/http://hdl.handle.net/10803/3174

Richter, P., Toral, M. I., & Abbott, B. (2002). Anodic stripping voltammetric determination of mercury in water by using a new electrochemical flow through cell. *Electroanalysis*, *14*(18), 1288–1293. https://doi.org/10.1002/1521-4109(200210)14:18<1288::AID-ELAN1288>3.0.CO;2-5

Robinson, J. W., Frame, E. S., & Frame II, G. M. (2014). *Undergraduate instrumental analysis*. CRC press.

Sabino, J. F. P., Valladares, B., Hernández, E., Oliva, B., Del Cid, M., & Reyes, P. J. (2015). Determinación de arsénico y mercurio en agua superficial del lago de Atitlán. *Ciencia, Tecnología y Salud*, 2(2), 37-44.

Tafur, J., Espinoza-Montero, P., Manciati, C., Fierro-Naranjo, C., Swain, G. M., & Fernández, L. (2018). Evaluation of BDD electrode in the determination of Cd(II), Pb(II) and Hg(II) in wastewater mining (Portovelo – Zaruma, Provincia de El Oro, Ecuador). *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, *41*(2). Retrieved from http://produccioncientificaluz.org/index.php/tecnica/article/view/23484