

Espectroelectroquímica: una técnica analítica autovalidada

Confirme los resultados a través de dos rutas diferentes en un solo experimento

Los experimentos espectroelectroquímicos no sólo proporcionan información cualitativa excepcional sobre las muestras, sino que también ofrecen otros datos cuantitativos que pueden tenerse en cuenta al realizar análisis.

Un único conjunto de experimentos permite a los analistas obtener dos curvas de calibración: una con los datos electroquímicos y otra con la información espectroscópica. La concentración de las muestras

analizadas se calcula utilizando ambas curvas, confirmando los resultados obtenidos por dos rutas diferentes.

En esta nota de aplicación, la comparación entre determinaciones electroquímicas y espectroscópicas demuestra que los dos métodos miden el ácido úrico (UA) de forma indistinta, con una estrecha concordancia de los valores calculados con los datos empíricos.

INSTRUMENTOS Y SOFTWARE

Las mediciones tomadas en este estudio se obtuvieron con 110 electrodos, REFLECELL, RPROBE-VISUV y el instrumento SPELEC. (Figura 1) controlado con el software DropView SPELEC. Esta configuración permite a los analistas obtener información detallada, clara y concisa sobre los procesos electroquímicos que tienen lugar en la superficie del electrodo. DropView SPELEC es un software dedicado que proporciona información espectroelectroquímica e incluye herramientas para realizar un tratamiento y análisis adecuado de los datos recopilados.



Figure 1. Instrumento SPELEC utilizado en este estudio.

APLICACIÓN: DETERMINACIÓN DE ÁCIDO ÚRICO

Además de proporcionar datos cualitativos espectroelectroquímicos, esta técnica también permite determinar información cuantitativa. Para obtener la curva de calibración tanto electroquímica como óptica, se realizaron experimentos espectroelectroquímicos potenciostáticos a diferentes concentraciones de ácido úrico (UA) entre 1×10^{-5} y 1×10^{-4} mol/L en 0,1 mol/L de HCl. Se utilizó

detección amperométrica con un potencial de +0,80 V durante 60 s. Los espectros UV-Vis se registraron en configuración de reflexión (tiempo de integración de 400 ms), luego se obtuvieron una serie de 150 espectros utilizando el detector amperométrico en 60 s. La sincronización de las respuestas electroquímicas y espectroscópicas está completamente asegurada por el instrumento SPELEC.

RESULTADOS

Los perfiles electroquímicos obtenidos con diferentes concentraciones de UA se representan en **Figura 2a** mostrando que la corriente aumenta al aumentar la concentración del analito. En **Figura 2b**, Los espectros

UV-Vis a 60 segundos muestran dos bandas de absorción a 235 nm y 285 nm. Aquí, la absorbancia (valor absoluto) aumenta con la concentración de UA, siendo la banda a 285 nm la más intensa.

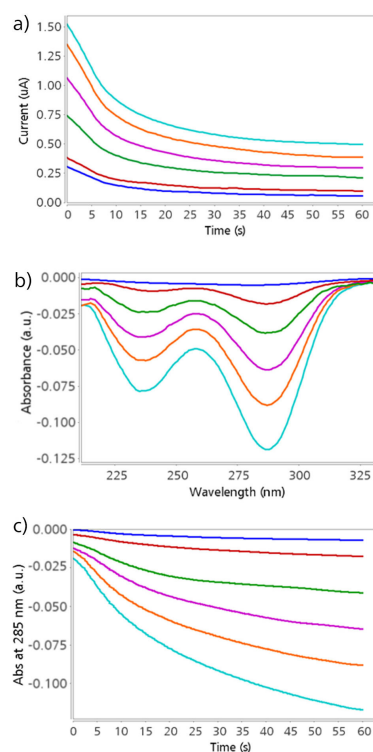


Figure 2. (a) Detección amperométrica a +0,80 V y (b) Espectros UV-Vis obtenidos a 60 s para diferentes concentraciones de UA en 0,1 mmol/L de HCl. (c) Evolución de la absorbancia a 285 nm durante 60 s obtenida con la herramienta "Spectra vs time". Concentración de UA: 0,01 mmol/L (línea azul), 0,02 mmol/L (línea roja), 0,04 mmol/L (línea verde), 0,06 mmol/L (línea rosa), 0,08 mmol/L (línea naranja) y 0,1 mmol /L (línea turquesa).

Para facilitar la comprensión de la señal óptica y garantizar la precisión de los datos seleccionados, en la figura se muestra la evolución de la banda de absorbancia a 285 nm frente al tiempo. **Figura 2c** para cada concentración de UA analizada. Esta gráfica se

obtiene con la "*Espectros vs tiempo*" herramienta implementada en el software DropView SPELEC.

Se obtuvieron dos curvas de calibración con la intensidad de corriente y absorbancia a 285 nm a 60 s versus concentración de UA. (**Figura 3**).

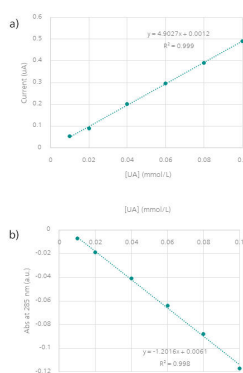


Figure 3. Curvas de calibración obtenidas a partir de (a) datos electroquímicos y (b) espectroscópicos.

El carácter autovalidado de la espectroelectroquímica se demostró trazando las concentraciones previstas con la curva de calibración electroquímica frente a las concentraciones previstas con la curva de calibración espectroscópica. (Figura 4). Este carácter autovalidado está relacionado con las dos respuestas independientes obtenidas simultáneamente para cada muestra, lo que resulta de gran utilidad para

finés analíticos. Una pendiente de 0,999 y una intersección de 7×10^{-5} se obtuvieron aquí. En consecuencia, siendo la pendiente igual a la unidad y la intersección igual a cero, tanto las señales electroquímicas como las espectroscópicas determinaron UA sin distinción, demostrando que La espectroelectroquímica UV-Vis es un método autovalidado para análisis cuantitativo.

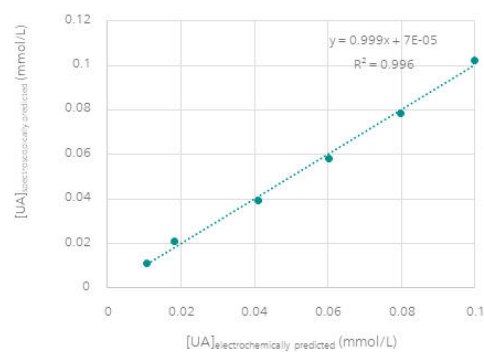


Figure 4. Concentración prevista con la curva de calibración electroquímica versus las concentraciones previstas con la curva de calibración espectroscópica.

Finalmente, la concentración de UA de dos muestras (tabla 1) se estimó utilizando ambas curvas de calibración. Los resultados espectroelectroquímicos muestran una corriente de 0,092 uA durante 60 s y una absorbancia de -0,018 au a 285 nm para la

muestra 1, y una corriente de 0,297 uA y una absorbancia de -0,066 au a 285 nm para la muestra 2. La concordancia entre lo real y lo previsto concentraciones demuestra las características analíticas de esta técnica.

Tabla 1. Concentraciones (en mmol/L) estimadas a partir de curvas de calibración construidas a partir de datos electroquímicos y espectroscópicos.

Muestra	[UA]	[UA] _{electroquímico}	[UA] _{espectroscópico}
1	0,020	0,019	0,020
2	0,060	0,060	0,060

CONCLUSIÓN

La espectroelectroquímica de absorción UV-Vis no sólo es una muy buena técnica para comprender los mecanismos de reacción, sino también una excelente técnica para fines cuantitativos. Este estudio demuestra la utilidad de esta técnica analítica con la determinación de ácido úrico. Además, se ha demostrado el carácter autovalidado de la

espectroelectroquímica ya que las curvas de calibración electroquímica y espectroscópica permiten determinar la concentración de ácido úrico sin distinción, proporcionando resultados que coinciden exactamente con la concentración real de las muestras.

DOCUMENTOS RELACIONADOS

[Instrumento espectroelectroquímico - Instrumento SPELEC](#)

[Espectroelectroquímica al alcance de todos - Cuando](#)

[combinar dos técnicas se convirtió en la solución perfecta para tu investigación](#)

AGRADECIMIENTOS

Este estudio se realizó en colaboración con el Grupo de Análisis Instrumental (Andrea Santiuste, Lydia

García, Cristina Moreno, Aránzazu Heras y Álvaro Colina) de la Universidad de Burgos (España).

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



Aparato UV-VIS SPELEC (200-900 nm)

SPELEC es un aparato para realizar medidas espectroelectroquímicas. Combina en un solo instrumento una fuente de luz, un bipotenciostato-galvanostato y un espectrómetro (gama de longitud de onda de UV/VIS: 200-900 nm) e incluye un software específico para espectroelectroquímica que permite la sincronización de experimentos electroquímicos y ópticos.



Celda de reflexión para electrodos serigrafiados

Celda de teflonfluoretileno apta para realizar experimentos de reflexión con electrodos serigrafiados de formato estándar con la celda electroquímica en el medio de la tira. Sistema de cierre con potentes imanes.



Sonda de reflexión VIS-UV

Sonda de reflexión VIS-UV diseñada para realizar experimentos de reflexión y apta para trabajar con nuestra celda de reflexión para nuestros electrodos serigrafiados o con cualquier celda convencional.



Electrodo serigrafiado de carbono

Electrodo serigrafiado de carbono (aux.: C; ref.: Ag). Apto para el uso con microvolúmenes, para ensayos descentralizados o para desarrollar sensores específicos.