

## Nuevas metodologías electroanalíticas sobre electrodos impresos para la detección de contaminantes atmosféricos. Aplicaciones en la red de vigilancia de la calidad del aire de Extremadura

Eduardo Pinilla-Gil (1) \*, Selena Carretero-Peña (1), Maria Cerrato-Alvarez (1), M<sup>a</sup> Rosario Palomo Marín (2), Lorenzo Calvo Blázquez (1), Conrado Miró Rodríguez (3), Isabel de Vega Fernández (4)

(1) *Departamento de Química Analítica – IACYS, Universidad de Extremadura. Avda. de Elvas s/n 06006, Badajoz, [epinilla@unex.es](mailto:epinilla@unex.es)*

(2) *Consorcio Promedio, Diputación de Badajoz. Av. de Pardaleras, 64, 06003 Badajoz*

(3) *Departamento de Física Aplicada, Universidad de Extremadura. Avd. de la Universidad, s/n 10071, Cáceres*

(4) *Sección de Sostenibilidad Ambiental, Servicio de Protección Ambiental, D.G. de Medio Ambiente, Consejería de Medio Ambiente y Rural, Políticas Agrarias y Territorio, Junta de Extremadura. Av. Luis Ramallo, s/n, 06800 Mérida*

### 1. Resumen

Las redes de vigilancia de la calidad del aire basan su funcionamiento en la medida de los niveles ambientales de contaminantes atmosféricos de especial relevancia tales como las partículas en suspensión (PM10, PM2,5 e inferiores), el ozono, los óxidos de nitrógeno, el dióxido de azufre, el monóxido de carbono, los compuestos orgánicos volátiles, los metales pesados o los hidrocarburos aromáticos policíclicos, mediante instrumentación sofisticada de elevados costes de adquisición y de mantenimiento. Se instalan analizadores automáticos y sistemas de toma de muestras en cabinas acondicionadas de gran tamaño localizadas en ubicaciones cuidadosamente seleccionadas por su representatividad, con servidumbres adicionales como conexión eléctrica de alta potencia y seguridad ante vandalismo. Las muestras se llevan al laboratorio para su análisis mediante técnicas instrumentales estandarizadas. Se garantiza así, aunque a un alto precio, la fiabilidad y la disponibilidad continua de los resultados, a efectos del cumplimiento de las obligaciones legales de protección de la salud humana y de los ecosistemas naturales. Una línea de investigación actual de gran interés se orienta hacia el desarrollo de tecnologías alternativas portátiles de bajo coste para la medida de la contaminación atmosférica, que permiten la obtención de información analítica más representativa (generando datos en un mayor número de puntos), y abriendo la opción a la participación ciudadana en la generación y distribución de datos ambientales. En esta comunicación presentaremos algunos de los resultados de investigación generados por el grupo “Análisis Químico del Medio Ambiente” de la Universidad de Extremadura, sobre la medida de contaminantes atmosféricos mediante tecnologías voltamperométricas basadas en el uso de electrodos impresos, y su asociación con técnicas pasivas de muestreo y técnicas de pretratamiento de muestras. Se describen aspectos relacionados con la cuantificación de los niveles de metales pesados en partículas atmosféricas en suspensión, con la detección de ozono troposférico en aire ambiente, y con la estimación del potencial oxidante del material particulado. Algunas de las metodologías desarrolladas han sido aplicadas con éxito en la red de vigilancia de la calidad del aire de Extremadura (REPICA, Red Extremeña de Protección e Investigación de la Calidad del Aire), en la que existe una dilatada

colaboración científico-técnica entre la Dirección General de Medio Ambiente de la Junta de Extremadura (gestora de la red) y la Universidad de Extremadura. Las conclusiones de estos trabajos indican que las metodologías electroanalíticas basadas en electrodos impresos constituyen una alternativa ventajosa en algunas circunstancias para la medida eficiente de la concentración de contaminantes atmosféricos en redes de vigilancia.

## 2. Introducción

En España, la vigilancia de la calidad del aire corresponde a las Comunidades Autónomas, que son coordinadas y asistidas en esa tarea por el Gobierno Central a través del Ministerio con competencias en Medio Ambiente. Las grandes ciudades tienen además sistemas de vigilancia propios, que dependen del ayuntamiento correspondiente. Por otra parte, las industrias más contaminantes están obligadas a tener sistemas de vigilancias específicos para controlar el impacto ambiental de sus emisiones atmosféricas, en función de lo estipulado en sus correspondientes autorizaciones ambientales integradas o unificadas.

Las redes de vigilancia de la calidad del aire constituyen la herramienta más generalizada y estándar para medir los niveles de concentración de los contaminantes atmosféricos en el aire ambiente en el marco de los sistemas de protección de la salud humana y de los ecosistemas naturales frente a dichos agentes contaminantes. Su sistema de funcionamiento estándar, que se muestra en la Figura 1, se apoya en la operación de unidades de superficie (ancladas al terreno o móviles), que contienen analizadores automáticos y sistemas de muestreo mantenidos según los requerimientos de los sistemas de calidad de ensayos (generalmente ISO 17025). Las medidas se realizan mediante métodos normalizados (recogidos en normas ISO-EN-UNE) que producen resultados exactos y representativos. La mayoría de las medidas de concentración de contaminantes, así como de los parámetros meteorológicos relevantes, se realizan de forma continua en línea, aunque se expresan como promedios (diezminutal, horario, diario, etc.) para su almacenamiento e interpretación. La medida de otros parámetros, como los metales pesados o los hidrocarburos aromáticos policíclicos, requiere aplicar metodologías de toma de muestras y análisis de laboratorio, registrándose habitualmente los datos en forma de medias diarias. Los datos son validados y empleados para generar información pública y de gestión, así como información científica.

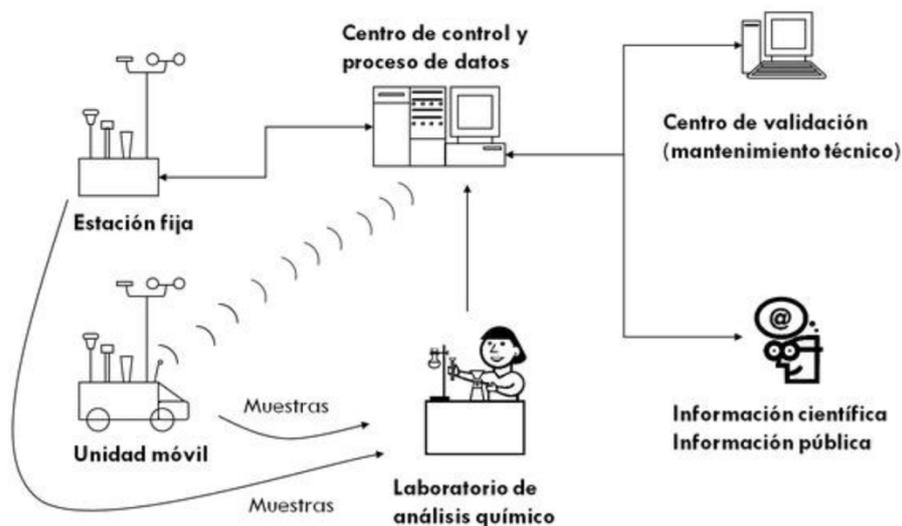


Figura 1. Funcionamiento de las redes de vigilancia de la calidad del aire

En Extremadura, la vigilancia y gestión de la calidad del aire corresponde a la Consejería de Medio Ambiente y Rural, Políticas Agrarias y Territorio, que opera la red de vigilancia de la calidad del aire denominada REPICA (Red Extremeña de Protección e Investigación de la Calidad del Aire). REPICA es un instrumento para la protección de la población y del entorno natural de Extremadura frente a posibles fenómenos de contaminación atmosférica que pudieran amenazar la calidad del aire ambiente. Sus objetivos específicos son:

- Evaluar la calidad del aire, a partir de la medida de parámetros meteorológicos y físico químicos.
- Informar a la población sobre el estado de la calidad del aire.
- Mantener un sistema de alerta y reacción ante potenciales episodios de contaminación atmosférica.
- Prevenir evoluciones negativas del estado de calidad del aire.
- Investigar las tendencias del estado de la calidad de la atmósfera en el entorno regional, en función de la evolución temporal y espacial de los parámetros en estudios.

En Extremadura hay seis unidades de campos fijas y dos unidades de campo móviles, cinco de las unidades fijas están ubicadas en entornos urbanos (Badajoz, Cáceres, Mérida, Zafra y Plasencia), y una en un entorno rural (Parque Nacional de Monfragüe). Además, existen centros de proceso de datos y laboratorios en Mérida (Dirección General de Medio Ambiente y en Badajoz (Departamento de Química Analítica de la UEx). En la Figura 2 se muestra la ubicación geográfica de las infraestructuras de la red.



Figura 2. mapa de ubicación de la infraestructuras de la red de vigilancia de la calidad del aire de extremadura

Si bien las metodologías analíticas aplicadas en las redes de vigilancia de calidad del aire garantizan la fiabilidad y la disponibilidad continua de los resultados, a efectos del cumplimiento de las obligaciones legales de protección de la salud humana y de los ecosistemas naturales, el objetivo se consigue a un alto coste, mediante instrumentación sofisticada de elevados costes de adquisición y de mantenimiento. Los analizadores automáticos y los sistemas de toma de muestras han de ser instalados en cabinas acondicionadas de gran tamaño localizadas en ubicaciones cuidadosamente seleccionadas por su representatividad, con servidumbres adicionales como conexión eléctrica de alta potencia y seguridad ante vandalismo. Las muestras que se llevan al laboratorio para su análisis se procesan mediante técnicas instrumentales estandarizadas de alto coste, que requieren instalaciones acondicionadas y personal de alta cualificación.

En este contexto, una línea de investigación actual de gran interés se orienta hacia el desarrollo de tecnologías alternativas portátiles de bajo coste para la medida de la contaminación atmosférica, que permiten la obtención de la información analítica de forma más asequible y más representativa, y abriendo la opción a la participación ciudadana en la generación y distribución de datos ambientales. Esta línea se orienta hacia el cumplimiento de los 12 principios que definen el concepto de Química Verde (Anastas and Warner, 1998), el cual está íntimamente asociado con la prevención de la contaminación mediante el diseño de procesos y productos que no posean propiedades dañinas para el medioambiente. En particular, el principio 11 reconoce *“la necesidad de desarrollar metodologías analíticas para la monitorización y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas”*. Es aquí donde adquiere singular importancia el desarrollo de sensores químicos, entre los que se incluyen los electroquímicos, que traduzcan las interacciones químicas de los analitos detectados en

señales eléctricas medibles (Brett, 2007).

Así pues, las técnicas electroquímicas pueden ser utilizadas para el desarrollo de sensores capaces de monitorizar contaminantes en el medioambiente, especialmente las técnicas electroanalíticas de redisolución, que por su elevada sensibilidad y versatilidad han demostrado ser muy apropiadas para su uso en este campo (Giacomino et al., 2008) (Gong et al., 2010). La característica etapa inicial de preconcentración, en la que los analitos se acumulan en la superficie del electrodo de trabajo, es lo que justifica la elevada sensibilidad de estas técnicas. Son además muy útiles tanto para análisis de contenidos totales de los elementos como para la caracterización de sus distintas especies químicas (Palchetti et al., 2005) (Güell et al., 2008) (Jena and Raj, 2008).

El desarrollo de métodos electroanalíticos que puedan dar respuesta a la creciente necesidad de realizar análisis rápidos *in situ*, ha motivado la sustitución de los electrodos convencionales por unos nuevos dispositivos conocidos como electrodos serigrafiados o impresos (SPE) (Renedo et al., 2007) ha abierto nuevas oportunidades para aplicar las técnicas electroquímicas en laboratorios descentralizados (Li et al., 2012). Independientemente de la naturaleza química de las matrices, los SPE están demostrando ser sensores electroquímicos apropiados para el análisis *in situ* debido a su respuesta lineal y rápida, baja demanda de energía, alta sensibilidad, bajo coste y capacidad de funcionar a temperatura ambiente. Estos electrodos impresos son dispositivos fabricados sobre varios tipos de bases cerámica o plástica donde se serigrafían el electrodo de trabajo, el electrodo auxiliar y el electrodo de referencia (Figura 3). La composición de dichos electrodos determina la sensibilidad y selectividad necesaria para cada análisis.

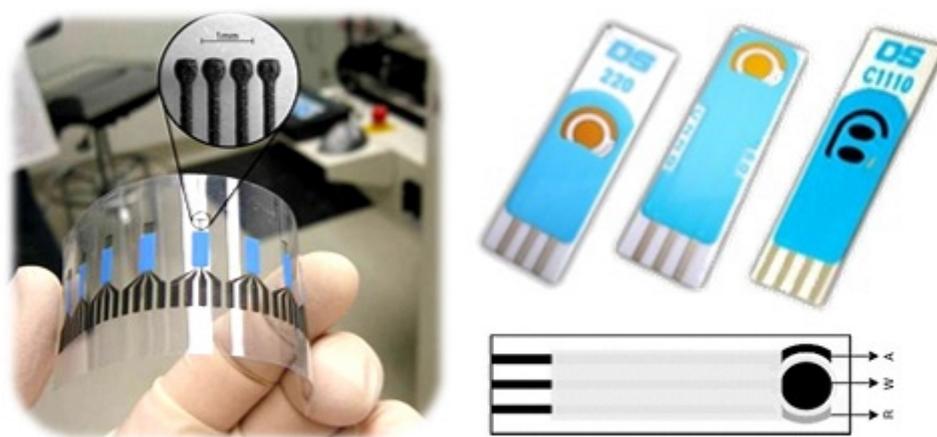


Figura 3. Electrodos impresos

Así, los SPE pueden ser fabricados en el laboratorio o pueden adquirirse comercialmente con alguna de las diferentes configuraciones que existen. Son dispositivos baratos y muy versátiles ya que pueden modificarse, incluso fabricarse modificados, en función de su aplicación o para introducir mejoras en la detección. Se

conectan a un potenciostato portátil y pueden utilizarse en modo estático (sensor en gota), modo hidrodinámico (celda electroquímica convencional) o dentro de sistemas en flujo (Masawat et al., 2003) (García-González et al., 2008).

En esta comunicación presentaremos algunos de los resultados de investigación generados por el grupo “Análisis Químico del Medio Ambiente” de la Universidad de Extremadura, sobre la medida de contaminantes atmosféricos mediante tecnologías voltamperométricas basadas en el uso de electrodos impresos, y su asociación con técnicas pasivas de muestreo y técnicas de pretratamiento de muestras. Se describen aspectos relacionados con la cuantificación de los niveles de metales pesados en partículas atmosféricas en suspensión, con la detección de ozono troposférico en aire ambiente, y con la estimación del potencial oxidante del material particulado. Algunas de las metodologías desarrolladas han sido aplicadas en aire ambiente real con éxito, correlacionándose bien los resultados con los producidos por la red de vigilancia de la calidad del aire de Extremadura mediante metodologías estándar.

### 3. Materiales y métodos

#### Metales pesados en partículas atmosféricas en suspensión

Las muestras de PM<sub>10</sub> se captaron en filtros de fibra de cuarzo de 150 mm de diámetro (Whatman™ GE Healthcare Life Science, United Kingdom) mediante captadores de alto volumen Digitel DAH-80 (Digitel Elektronik AG, Hegnau, Switzerland) ubicados en Badajoz, Cáceres, Mérida y Plasencia. Se plegaron los filtros muestreados y se transfirieron al laboratorio en bolsas de plástico cerradas para evitar la contaminación. Un cuarto de filtro fue colocado en un vaso de PFA alta densidad (Savillex Corporation, Minnetonka, MN, USA). Después de agregar 1,25 mL HNO<sub>3</sub> y 2,5 mL HF, la mezcla se dejó reaccionar durante unos minutos y los vasos se cerraron y se calentaron a 90 ° C en una placa caliente durante 8 horas. Después de enfriar, se añadieron 1,25 mL HClO<sub>4</sub> y 1 mL HNO<sub>3</sub> y la solución se evaporó a sequedad. Las muestras fueron recogidas finalmente con HNO<sub>3</sub> (5% v/v) en matraces de 25 mL para la determinación por ICP-MS. Para la determinación electroquímica se siguió el mismo protocolo, pero se recogieron las muestras secas finales con HCl 0,1 M a un volumen total de 10 mL. Las muestras de los materiales de referencia certificados ERM®-CZ120 y ERM® 1648a fueron tratadas de la misma manera. Los detalles experimentales de la determinación voltamperométrica están descritos en (Palomo-Marin et al., 2017).

#### Ozono en aire ambiente

Para el muestreo pasivo se emplearon captadores Radiello® (Sigma-Aldrich) de uso general, modificados para alojar los electrodos impresos (DropSens, España, modelo DRP-110 de SPCE). Se preparó una disolución acuosa 7,3 x 10<sup>-3</sup> M de ITS, de la que se prepararon diariamente disoluciones diluidas 2,3 x 10<sup>-4</sup> M. 50 µL de esta disolución fue depositado en el electrodo de trabajo de carbono, que tras un proceso de secado se insertó en el captador Radiello. Se expusieron los captadores al aire durante 5 horas dentro de una cabina meteorológica para proteger a los muestreadores de la lluvia y del viento excesivo, mientras se mantiene la ventilación libre. Después del muestreo, los muestreadores pasivos fueron transferidos al laboratorio para la determinación

voltamperométricas de ITS no degradado por el ozono en el electrodo de trabajo. Los detalles de la determinación voltamperométrica se describen en (Cerrato-Alvarez et al., 2018). La cantidad molar de ozono que ha reaccionado durante el período de muestreo (Q) equivale a la cantidad molar de ITS según su reacción (1:1).

#### Potencial oxidante del material particulado

El comportamiento electroquímico del ditiotreitol (DTT) como indicador del potencial oxidante del aerosol se investigó sobre un electrodo impreso comercial de carbono (DropSens, España) modificado con cobalto (II) ftalcocianina, insertado en una celda de flujo que se conectó a un sistema de análisis de inyección de flujo con detección amperométrica. El voltamperograma hidrodinámico de DTT se exploró en solución tampón fosfato 0,1 M (pH 7,4) conteniendo  $10^{-3}$  M DTT, variando el potencial del electrodo de trabajo entre -200 mV y 200 mV, empleando un caudal de 2,3 mL/min y 20  $\mu$  L de inyección ( $n = 2$ ). El medio y las variables se seleccionaron basándose en investigaciones voltamperométricas previas de detección de DTT con electrodos de pasta de carbono modificados con Co-ftalcocianina.

## 4. Resultados y discusión

#### Metales pesados en partículas atmosféricas en suspensión

Se efectuó en primer lugar una caracterización superficial de los electrodos impresos de Bi. Los electrodos se caracterizan por una estructura granular que proporciona al electrodo una superficie rugosa, como se muestra en los datos del microscopio electrónico de barrido (SEM). El análisis dispersivo de energías EDX demostró un porcentaje superficial de Bi sobre 90% (90,18%) con menores contenidos de C (4,31%) O (1,84%), F (1,87%) y al (1,79%). A continuación, se realizó una exploración más detallada de los perfiles de profundidad elemental mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) utilizando tiempos de pulverización de 0 a 700 s, confirmando que el contenido de C disminuye bruscamente con la profundidad, por lo que contenido superficial se derive probablemente de un tratamiento superficial durante la fabricación y/o la contaminación durante el envío/el transporte. Es recomendable limpiar la superficie del electrodo después de extraer los sensores individuales de su funda para el trabajo analítico.

Se optimizaron los parámetros químicos y electroquímicos de la determinación por voltamperometría de onda cuadrada de redisolución anódica, encontrándose los siguientes valores óptimos: medio 0.1 M HCl; frecuencia de la onda cuadrada 25 mHz; potencial de paso  $E_{\text{step}}$  7 mV; amplitud del pulso  $E_{\text{amp}}$  25 mV; velocidad de agitación durante la acumulación 640 rpm; potencial de acumulación -1.0 V; tiempo de acumulación 180 s. Los datos de calibración para Cd(II) y Pb(II) se obtuvieron analizando, por triplicado, soluciones estándar de concentraciones crecientes de 20-80  $\text{ng mL}^{-1}$  para Cd(II) y 20-150  $\text{ng mL}^{-1}$  para Pd(II). Los límites de detección obtenidos son suficientes para la determinación de Cd y Pb en varios tipos de muestras medioambientales donde el Cd y Pb están en niveles de  $\text{ng mL}^{-1}$  o superior.

Se analizaron muestras del material de referencia de partículas atmosféricas urbanas ERM ®-CZ120 (PM10-like) y ERM ® 1648a, por triplicado, con el fin de ensayar la aplicabilidad del método voltamperométrico propuesto para la determinación de Cd (II) y

Pb (II) en esta matriz. En el caso ERM ®-CZ120 (PM10-like) el método ASV dio una concentración de Pb de  $88,8 \pm 6,7 \mu\text{g g}^{-1}$  Pb (valor certificado  $113 \pm 17 \mu\text{g g}^{-1}$  Pb). La concentración del Cd estaba debajo de límite de detección. Para las muestras de ERM ® 1648a, la concentración medida del Pb fue  $0,593 \pm 0,02\%$  (valor certificado  $0,655 \pm 0,033\%$ ) y la concentración medida del Cd fue  $70,4 \pm 6,6 \mu\text{g g}^{-1}$  Cd (valor certificado  $73,7 \pm 2,3 \mu\text{g g}^{-1}$  Cd). Estos resultados demuestran la aplicabilidad potencial del electrodo y del método para la determinación de Cd y Pb en muestras atmosféricas.

Finalmente, se aplicó el método voltamperométrico SWASV propuesto al análisis de Cd y Pb en muestras de materia particulada real (fracción PM10) tomadas de la red de calidad del aire de Extremadura. Todas las muestras se analizaron por triplicado. Los resultados de SWASV se compararon con un protocolo ICP-MS estándar como método de análisis de referencia. Se obtuvieron resultados satisfactorios, con valores de recuperación promedio de 97% para Cd y 85% para Pb. Hay que tener en cuenta que la concentración de Cd y Pb en las muestras recogidas en las localidades de muestreo están muy por debajo de los límites legales ( $6 \text{ ng m}^{-3}$  y  $500 \text{ ng m}^{-3}$  para Cd y Pb respectivamente). Además, la cuantificación de Zn y Cu por ICP-MS mostró concentraciones muy altas de estos elementos que son interferencias típicas en los métodos voltamperométricos para Cd y Pb. La determinación de Cd y Pb en estas muestras reales se consideró satisfactoria, demostrando por primera vez la aplicabilidad del método desarrollado para la determinación de Cd y Pb en este tipo de muestras medioambientales.

## Ozono en aire ambiente

En primer lugar, se exploró la respuesta voltamperométrica global del ITS sobre los electrodos impresos de carbono mediante voltamperometría cíclica, en un medio  $0,1 \text{ M HClO}_4$ , aplicando un barrido de potencial entre  $-0,5 \text{ V}$  y  $+ 1,0 \text{ V}$ . El ITS mostró dos procesos de oxidación, atribuidos a la oxidación de leuco-Indigo/Indigo seguida por la oxidación del indigo/dehidro-Indigo. Seguidamente se optimizaron las variables instrumentales (frecuencia, amplitud e incremento potencial) que afectan a la voltamperometría de onda cuadrada. Seleccionando las mejores condiciones experimentales, los valores optimizados fueron:  $10 \text{ Hz}$ ,  $70 \text{ mV}$  y  $2 \text{ mV}$ , respectivamente. Finalmente, se obtuvo una recta de calibración válida desde  $0,7$  a  $46,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Se obtuvo buen coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de  $0,9984$  y la linealidad fue del 99%. El límite de detección, calculado según la definición de IUPAC, fue  $0,71 \mu\text{mol L}^{-1}$ . La repetibilidad de las medidas voltamperométricas fue del 6% (desviación estándar relativa) estimada a partir de 10 medidas repetitivas sobre una disolución patrón  $7,3 \times 10^{-5} \text{ M}$ . La reproducibilidad fue del 7% (desviación estándar relativa) Los valores de repetibilidad y reproducibilidad fueron aceptables teniendo en cuenta la naturaleza desechable de estos electrodos de bajo costo.

Una vez optimizado, el método de detección de ozono combinando muestreo pasivo y detección voltamperométrica se aplicó a la determinación de los niveles de ozono en el aire ambiente en el campus universitario de Badajoz durante un período de un mes, de octubre a noviembre de 2017. En este período la temperatura y la humedad relativa variaron entre  $16\text{-}29 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $18\text{-}73\%$ , respectivamente. La correlación entre los niveles de concentración de ozono obtenidas por el método propuesto y el analizador fotométrico de ozono de referencia (perteneciente a la unidad de vigilancia de Badajoz de la red REPICA fue evaluado mediante mediciones experimentales de niveles de ozono en siete días diferentes (5 horas de muestreo cada día. Se encontró una buena correlación con  $R^2$  es igual a  $0,896$ . La correlación se probó mediante análisis de regresión y se

encontró que era significativa en el nivel de confianza del 95% ( $p < 10^{-4}$ ). Los intervalos de confianza del 95% para la pendiente (0,781 a 1,331) y para el intercepto (-24,604 a 20,304) contiene los valores 1 y 0 respectivamente. Se realizó una evaluación estadística adicional para probar la incertidumbre de medición del método propuesto en condiciones de campo, de acuerdo con la norma ISO 13752 (calidad del aire: evaluación de la incertidumbre de un método de medición en condiciones de campo utilizando un segundo método como referencia). Los resultados de las incertidumbres estimadas en el rango de niveles de concentración de ozono medidos durante la campaña experimental variaron desde 26,2% a niveles de ozono bajos hasta 25,6% a niveles de ozono más altos. Los valores de incertidumbre son relativamente elevados, pero se encuentran dentro de un rango aceptable considerando la simplicidad del método propuesto, basado en electrodos serigrafados desechables y de bajo costo. Los desarrollos futuros probablemente mejorarán el rendimiento analítico de este enfoque para la medición del ozono y otros contaminantes gaseosos en el aire ambiente.

## Potencial oxidante del material particulado

Esta parte del trabajo se encuentra aún en sus etapas preliminares por lo que se presentan tan sólo resultados de los análisis exploratorios realizados hasta el momento. El voltamperograma hidrodinámico de DTT, obtenido según lo descrito en materiales y métodos, mostró una morfología adecuada con un máximo a partir de + 100 mV, por lo que este parece ser el potencial de trabajo óptimo de la celda amperométrica instalada en el sistema de inyección en flujo. El caudal de la fase móvil se optimizó en el intervalo de 0,4 mL/min a 2,50 mL/min. Se encontró un caudal óptimo de 0,5 ml/min, al cual se obtuvieron los picos de señal más altos y mejor definidos. Bajo estas condiciones optimizadas, se está trabajando para explotar la señal en el rango de concentración de 1  $\mu$  M a 100  $\mu$  M de DTT, y explorar su aplicabilidad para determinar el potencial oxidativo de muestras reales de PM recolectadas sobre filtros o generadas en cámaras de combustión.

## 5. Conclusiones

Se ha demostrado la aplicabilidad de los electrodos impresos de bismuto chapado (BispSPE) para la medida voltamperométricas de Cd (II) y de Pb (II) por SWASV en medio HCl 0,1 M. El rendimiento del método propuesto se demostró para estos dos metales pesados con materiales de referencia certificados y muestras de material particulado atmosférico real procedentes de la red de vigilancia de la calidad del aire de Extremadura, siendo la primera aplicación de este tipo que se publica. Estos resultados son muy prometedores para el desarrollo de aplicaciones analíticas basadas en este enfoque y diseñadas para realizar mediciones analíticas descentralizadas de metales pesados en muestras atmosféricas, mediante instrumentación electroanalítica portátil.

Se ha desarrollado una nueva estrategia analítica para el control descentralizado y de bajo costo del ozono troposférico en el aire ambiente, basado en el uso de electrodos serigrafados modificados químicamente para el muestreo pasivo y la determinación voltamperométrica. El método ha sido validado en condiciones de laboratorio y de campo, mostrando su potencial como una nueva herramienta analítica para la monitorización de contaminantes atmosféricos. La medición indirecta del ozono troposférico se basa en su reacción con indigotrisulfonate sobre la superficie del electrodo serigrafado, protegido por una barrera difusiva durante la etapa de muestreo.

La metodología proporciona un límite de detección de  $1,6 \mu\text{g m}^{-3}$ , con una incertidumbre estimada alrededor del 25% en el rango de niveles de ozono  $20 - 125 \mu\text{g m}^{-3}$ . La gama lineal cubre los niveles esperados de ozono para una monitorización adecuada en la mayoría de las áreas urbanas y rurales. El equipo necesario para el muestreo y el análisis es portátil y fácilmente desplegable en condiciones de campo, por lo que la metodología propuesta abre un nuevo campo prometedor de aplicaciones para la detección de voltamperométricas basada en los dispositivos electroquímicos impresos, modificados químicamente.

Se está desarrollando una metodología voltamperométrica para la estimación del potencial oxidante de las partículas atmosféricas en suspensión, mediante el empleo del ditiotreitol (DTT) como indicador. El sensor consiste en una plataforma electroquímica impresa cuyo electrodo de trabajo es de pasta de carbono modificada con cobalto (II)-ftalocianina, insertado en una celda de flujo para detección de amperométrica en régimen de inyección en flujo. Los resultados preliminares muestran la potencialidad del sistema, que se encuentra en proceso de optimización para su validación y aplicación a muestras reales de material particulado.

## Agradecimientos

Este trabajo está financiado por la Junta de Extremadura, mediante la red de vigilancia de la calidad del aire de Extremadura (REPICA), y mediante los proyectos PRI IB16114 y GR18068, todos parcialmente financiados por los Fondos de la Unión Europea para el Desarrollo Regional (FEDER).

## 6. Bibliografía

- Anastas, P.T., Warner, J.C., 1998. Green chemistry : theory and practice. Oxford University Press.
- Brett, C.M. a., 2007. Novel sensor devices and monitoring strategies for green and sustainable chemistry processes. Pure Appl. Chem. 79, 1969–1980. doi:10.1351/pac200779111969
- Cerrato-Alvarez, M., Miró-Rodríguez, C., Pinilla-Gil, E., 2018. A passive sampling – voltammetric detection approach based on screen-printed electrodes modified with indigotrisulfonate for the determination of ozone in ambient air. Sensors Actuators B Chem. 273, 735–741. doi:10.1016/j.snb.2018.06.114
- García-González, R., Fernández-Abedul, M.T., Pernía, A., Costa-García, A., 2008. Electrochemical characterization of different screen-printed gold electrodes. Electrochim. Acta 53, 3242–3249. doi:10.1016/j.electacta.2007.07.059
- Giacomino, A., Abollino, O., Malandrino, M., Mentasti, E., 2008. Parameters affecting the determination of mercury by anodic stripping voltammetry using a gold electrode. Talanta 75, 266–273. doi:10.1016/j.talanta.2007.11.015
- Gong, J., Zhou, T., Song, D., Zhang, L., 2010. Monodispersed Au nanoparticles decorated graphene as an enhanced sensing platform for ultrasensitive stripping

voltammetric detection of mercury(II). *Sensors Actuators, B Chem.* 150, 491–497.  
doi:10.1016/j.snb.2010.09.014

Güell, R., Aragay, G., Fontàs, C., Anticó, E., Merkoçi, A., 2008. Sensitive and stable monitoring of lead and cadmium in seawater using screen-printed electrode and electrochemical stripping analysis. *Anal. Chim. Acta* 627, 219–224.  
doi:10.1016/j.aca.2008.08.017

Jena, B.K., Raj, C.R., 2008. Highly sensitive and selective electrochemical detection of sub-ppb level chromium(VI) using nano-sized gold particle. *Talanta* 76, 161–165.  
doi:10.1016/j.talanta.2008.02.027

Li, M., Li, Y.T., Li, D.W., Long, Y.T., 2012. Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays-A review. *Anal. Chim. Acta* 734, 31–44. doi:10.1016/j.aca.2012.05.018

Masawat, P., Liawruangrath, S., Slater, J.M., 2003. Flow injection measurement of lead using mercury-free disposable gold-sputtered screen-printed carbon electrodes (SPCE). *Sensors Actuators, B Chem.* 91, 52–59. doi:10.1016/S0925-4005(03)00066-2

Palchetti, I., Laschi, S., Mascini, M., 2005. Miniaturised stripping-based carbon modified sensor for in field analysis of heavy metals. *Anal. Chim. Acta* 530, 61–67.  
doi:10.1016/j.aca.2004.08.065

Palomo-Marin, M.R., Rueda-Holgado, F., Marin-Exposito, J., Pinilla-Gil, E., 2017. Disposable sputtered-bismuth screen-printed sensors for voltammetric monitoring of cadmium and lead in atmospheric particulate matter samples. *Talanta* 175, 313–317. doi:10.1016/j.talanta.2017.07.060

Renedo, O.D., Alonso-Lomillo, M.A., Martínez, M.J.A., 2007. Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications. *Talanta* 73, 202–219. doi:10.1016/j.talanta.2007.03.050