

## Sensor electroquímico para la determinación de sulfito

Laura, Méndez<sup>1</sup>; José Miguel, Ortega<sup>2</sup>; Marisela, Choy<sup>3</sup>

Laboratorio Electroquímica. Universidad de Los Andes. Venezuela-Mérida 5101.

Recibido:

**Recibido en:** 11/08/2013

| Aceptado:

**Aceptado en:** 01/12/2013

Contacto: Laura Méndez - lauramendez@ula.ve

### Resumen

En el presente trabajo se describe un nuevo dispositivo electródico que podría ser utilizado para la determinación de sulfito. Este dispositivo está basado en el uso de un electrodo de pasta de carbón modificado con p-rosanilina-formaldehído (PRA) en un buffer fosfato a pH 7. El modificador fue soportado sobre alúmina neutra. El PRA-formaldehído ha sido utilizado como un método estándar para la detección de dióxido de azufre en la atmósfera y sulfitos en alimentos usando técnicas espectroscópicas. Los resultados por voltametría cíclica y voltametría de pulso diferencial muestran que el electrodo modificado con estas especies químicas exhibe actividad cuando se sumerge en soluciones cuya concentración es del orden milimolar en sulfito. Mediante el método de adición de estándar se pudo determinar la concentración de sulfito en dos muestras de vino blanco, cuyos valores oscilaron entre 0,34 y 0,36 mM. Se observó que las muestras no presentan interferencias provenientes de la matriz para este análisis y los porcentajes de recuperación exhiben valores entre 99 y 103.

Palabras Clave: Sulfito, Aditivos en alimentos, Para-rosanilina (PRA)

### Electrochemical sensor for the determination of sulfite

#### Abstract

The present paper describes a new electrodic device which could be used for the determination of sulfite. This device is based on the use of a carbon paste electrode modified with p-rosaniline-formaldehyde (PRA) in a phosphate buffer at pH 7. The modifier was supported on neutral alumina. The pair PRA-formaldehyde has been used as a standard method for the detection of sulfur dioxide in the atmosphere and sulfites in foods by using spectroscopic techniques. The results from cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry show that the p-formaldehyde-rosaniline modified electrode exhibits activity when immersed in solutions

whose sulfite concentration is in the order of millimoles. It was observed that the samples do not show interference from the matrix for this analysis and recovery rates exhibit values ??between 99 and 103.

Keywords: Sulfite; Food additive; Para-rosaniline

## Introducción

Los sulfitos son frecuentemente usados como conservantes en los alimentos. No obstante, a pesar de la eficiencia de los sulfitos en su acción preservante, se ha determinado numerosos efectos adversos en el ser humano, relacionados principalmente a su consumo. Por tal razón, la Food and Drug Administration (FDA) requiere que la presencia de los sulfitos en cantidades iguales o superiores a 10 ppm, en alimentos procesados, deben ser declarados en la etiqueta.

La oxidación de sulfito es usualmente el primer método de detección electroquímica y ha sido estudiado con una gran variedad de electrodos, incluyendo platino (Gasana et al., 2003), oro (Li et al., 2002), varias formas de carbón (Casella et al., 1995), óxidos metálicos (Corbo et al., 2002), electrodo de platino modificado (Dadamos et al., 2009) y biosensores (Dinckaya et al., 2007). El proceso de oxidación de sulfitos, puede ser cuantificable en la mayoría de los electrodos y ofrece una simple ruta de análisis, ya que tiende a ser métodos rápidos y de bajo costos, en sustitución a los métodos de titulación (Isaac et al., 2006).

Los electrodos de pasta de carbón modificado (EPCM), han presentado gran interés en el desarrollo de sensores voltamétricos para determinaciones analíticas, debido a su fácil preparación, baja corriente de fondo y amplio rango de potencial (Kalcher et al., 1995). En el presente trabajo se modificó un electrodo de pasta de carbón con p-rosanilina-formaldehído, esta especie forma complejo con el sulfito y ha sido usado como un método estándar para la detección de dióxido de azufre en la atmósfera y sulfitos en alimentos usando técnicas espectroscópicas. Estas especies fueron soportadas sobre alúmina neutra y utilizada en la determinación de sulfito en muestras de vino blanco.

## Parte experimental

Los reactivos utilizados fueron: Para-rosanilina (Aldrich), Sulfito de sodio anhídrido (J.T. Baker), Aceite mineral o nujol (Aldrich), Cloruro de potasio (Merck), Formaldehido (Merck), Grafito (Fischer Chemical), Alúmina neutra para columna (Merck), ácido tartárico (Aldrich), ácido cítrico (Fischer Chemical), ácido ascórbico (Aldrich) y todas las soluciones se prepararon con agua ultra pura (Millipore, 18 M?).

El electrodo de pasta de carbón (EPC) fue preparado al mezclar directamente polvo de grafito (G67-500) y nujol como aglomerante. Mientras que el electrodo de pasta de carbón modificado (EPCM) a la pasta de carbón se le agregó el modificador el cual está compuesto por la mezcla PRA-formaldehído (1:1) soportado sobre alúmina neutra, en una proporción 61,44% m/m carbón, 34,45% m/m nujol y 4,16% m/m modificador. La mezcla se combinó hasta obtener la mayor uniformidad. El material pastoso fue empacado en un cilindro hueco de PlexyGlass con una varilla de acero, la cual se usó como contacto eléctrico con el circuito del

potenciotato.

El electrodo con una superficie fresca, fue colocado en la celda electroanalítica en una solución acuosa de sulfito de sodio cuyas concentraciones se varió entre 3 y 50 mM. Además, se utilizó como electrolito de soporte un buffer fosfato a pH 7 y KCl a pH 7.

Para este estudio se utilizaron como técnicas de análisis voltametría cíclica y de pulso diferencial. Las medidas electroquímicas fueron realizadas en un Potenciómetro/Galvanómetro Autolab 30/PGSTAT 30, acoplado a un procesador de datos. La celda electroanalítica consistió en un sistema de tres electrodos, el electrodo de referencia (Ag/AgCl), el contraelectrodo de Pt y el electrodo de trabajo (EPC y EPCM). Todos los reactivos fueron de grado analítico

## Resultados y Discusión

### a. Preparación y caracterización de un electrodo pasta de carbón modificado con PRA-formaldehído

En la figura 1, se muestra los voltámetros cíclicos de electrodo de pasta de carbón sin modificar (EPC) y electrodo de pasta modificado (EPCM) en ausencia de alúmina como soporte. El gráfico muestra una disminución en la corriente de oxidación del sulfito cuando se modifica con PRA-formaldehído. Sin embargo, la corriente pico en el electrodo modificado aparecen a valores menos positivos (aproximadamente 0,800V) que aquellas observadas para el electrodo sin modificar (1,000V). Parece que la modificación favorece energéticamente la oxidación de sulfito a potenciales menores. La disminución de la corriente se debe a la poca estabilidad del modificador en la pasta ya que se observó cómo el PRA-formaldehído, el cual es coloreado, se escapa de la pasta por difusión hacia el seno de la solución.

mendez1.jpg

Figura 1. Oxidación del sulfito por voltametría cíclica en KCl 0.1 M a pH 7, v=50mVs-1. A) En ausencia de sulfito, usando EPCM y EPC; B) EPCM en Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 50mM; C) EPC sin modificar en Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 50mM

Se procedió a mejorar la estabilidad de EPCM mediante la adición de alúmina. La alúmina retiene por adsorción al PRA-formaldehído en la pasta. El porcentaje de modificador, PRA-formaldehído-alúmina, fue incrementándose a medida que se registraba la respuesta del electrodo en una solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 3mM. La figura 2 resume los resultados. La corriente de pico alcanzó un máximo para una composición grafito-nujol-modificador de 61,44% m/m, 34,45% m/m y 4,16% m/m, respectivamente. Para valores mayores del modificador (alúmina + PRA-formaldehído) la corriente decrece debido a la disminución de la coherencia mecánica de la pasta del electrodo. La corriente también disminuye a porcentajes menores a 4,16 debido probablemente a la disminución del PRA-formaldehído en la composición de la pasta.

mendez2.jpg

Figura 2. Ip en función al % de modificador en un EPCM en buffer de fosfato pH 7 en Na2SO3 3mM. v = 8mVs-1. ?E= 75mV.

El efecto de la incorporación de la alúmina a la pasta de carbón sobre la oxidación de sulfito puede ser observado en la figura 3. En este caso no se observó la difusión del modificador hacia el seno de la solución. La incorporación de la alúmina como soporte origina mayores corrientes en el EPCM que en el EPC. Sin embargo, el potencial pico cuando se usó EPCM de la figura 3 aparece desplazado a valores más positivos en el observado en la figura 1, donde no se usó alúmina. Posiblemente, la resistencia del electrodo se incrementó con el aumento de la proporción de alúmina. La oxidación de sulfito en el electrodo modificado ocurre siempre a menor potencial que en los electrodos sin modificar. El efecto del modificador es claro en presencia y en ausencia de la alúmina, pues favorece energéticamente la oxidación del analito. La presencia de la alúmina en la composición de la pasta del electrodo no afecta significativamente la magnitud de la corriente, pero mejora la estabilidad del electrodo, haciéndolo útil para determinaciones analíticas.

En los voltáramos de pulso diferencial para el SO3-2 de la figura 4.A, se observa que la corriente pico aumenta linealmente con la concentración de sulfito, siendo este comportamiento estable y reproducible. En la figura 4.B se muestra la curva de calibración correspondiente, la cual exhibe una zona lineal en el intervalo de concentración comprendido 0,22 y 0,73mM SO3-2, obteniéndose un coeficiente de correlación  $r = 0,9976$ , con una desviación estándar (SY/X) de 0,55692. La ecuación de regresión es  $I = 20,57682 [SO3-2] - 0,49896$ , determinándose un límite de detección de 0,08 mM y el límite de cuantificación 0,27 mM.

mendez3.jpg

Figura 3. Oxidación del sulfito por voltametría cíclica en KCl 0.1 M a pH 7, v=50mVs-1. A) buffer fosfato pH 7; B) EPC con alúmina en Na2SO3 50mM; C) EPCM en Na2SO3 50mM

El límite de detección alcanzado para este sistema electroquímico fue 0,08mM, el cual es comparable con el reportado por García et al (2005) en la determinación de sulfito sobre carbón vítreo modificado con películas de hexacianoferrato de hierro (80  $\mu$ M), pero más bajo que el correspondiente al electrodo de aluminio modificado con hexacianoferrato de níquel ( $3 \times 10^{-6}$ M) (Pournaghi- Azar, 2003).

Sin embargo, la modificación del presente trabajo del electrodo de pasta de carbón es de fácil construcción, el electrodo es muy económico y fácil de operar que el electrodo de aluminio o carbón vítreo y tiene ventaja

de tener superficies totalmente renovadas para cada medida.

mendez4.jpg

Figura 4. A) Voltogramas de pulso diferencial, para varias concentraciones de SO<sub>3</sub>-2 en buffer fosfato a pH 8, v=8mVs-1. B) Curva de calibración para SO<sub>3</sub>-2 construida a partir de los voltogramas de pulso diferencial.

#### b. Estudio de interferencias

El estudio de interferencias fue realizado para evaluar el efecto interferente del ácido tartárico, ácido cítrico, ácido ascórbico, glucosa y sacarosa en el sistema utilizado. Estas sustancias fueron analizadas porque acompaña al sulfito en las muestras reales, como es el caso de bebidas y alimentos. Para poner a prueba el efecto de las sustancias interferentes mencionadas anteriormente, se prepararon soluciones de igual concentración de sulfito y del interferente. La concentración de sulfito se mantiene constante y se le fue adicionando alícuota o pequeños volúmenes de la especie interferente, lo que implica el aumento de la concentración del interferente. Así, determinar el rango de concentración donde estas especies interferentes, no interfieren con la señal de oxidación del sulfito, y poder detectar la concentración de sulfito en muestras reales, sin necesidad de realizar un pretratamiento previo a la muestra; para ello, se graficaron las Ip en función de la concentración de la especie interferente.

En la figura 5 y 6, se observa que en un rango de concentración 0,0 – 0,5 mM las especies interferentes como el ácido tartárico y el ácido cítrico, no interfieren con la señal de oxidación sulfito, porque permanece constante. Se puede inferir que a partir de 0,58 mM, el ácido tartárico y el ácido cítrico puede comenzar a influir en la determinación del sulfito en muestras reales.

mendez5.jpg

Figura 5. Efecto de la concentración ácido tartárico sobre la corriente de pico en el EPCM con alúmina en buffer fosfato a pH 8. = 8mVs-1. ?E= 75mV.

mendez6.jpg

Figura 6. Efecto de la concentración ácido cítrico sobre la corriente de pico en el EPCM con alúmina en buffer fosfato a pH 8. = 8mVs-1. ?E= 75mV.

Mientras, en el análisis realizado para la especie interferente, como el ácido ascórbico, se revela que esta especie estudiada interfiere seriamente en la respuesta de oxidación del sulfito cuando está presente en una concentración mayor a 0,32 mM, como se muestra en la figura 7. Esto concuerda con lo reportado por Pournaghi- Azar, 2003 y Dadamos et al, 2009; sin embargo, las muestras de alimentos no poseen

generalmente concentraciones tan elevadas de ácidos ascórbico por lo que no debería ser un problema en la determinación de sulfitos (García et al, 2005).

En la figura 8 y 9 se observa que los azúcares (glucosa y sacarosa) no interfieren en la determinación de sulfito, sino cuando está presente en exceso con respecto al sulfito (Pournaghi- Azar, 2003)

mendez7.jpg

Figura 7. Efecto de la concentración ácido ascórbico sobre la corriente de pico en el EPCM con alúmina en buffer fosfato a pH 8. = 8mVs-1. ?E= 75mV.

mendez8.jpg

Figura 8. Efecto de la concentración glucosa sobre la corriente de pico en el EPCM con alúmina en buffer fosfato a pH 8. = 8mVs-1. ?E= 75mV.

mendez9.jpg

Figura 9. Efecto de la concentración sacarosa sobre la corriente de pico en el EPCM con alúmina en buffer fosfato a pH 8. = 8mVs-1. ?E= 75mV.

En el estudio de interferencia se puede concluir, que en una rango de concentración de 0,0 – 0,5 mM las especies interferente estudiadas no afecta significativamente la determinación de sulfito, a excepción, del ácido ascórbico, cuando se encuentra en concentraciones elevadas.

c. Determinación de sulfito usando un electrodo modificado con PRA-formaldehído en muestra de vino

Con el fin de examinar la aplicabilidad del EPCM, el dispositivo se usó para la determinación de sulfito en muestra reales de vino blanco. Para ello se aplicó el método de adición estándar y la curva de calibración sencilla, tomando en consideración que las interferencias más comunes que pueda presentar el vino no son significativas para el intervalo concentraciones entre 0,0-0,5 mM de las interferentes.

Las muestras de vino blanco que se analizaron de dos vinos provienen de dos marcas comerciales diferentes, el vino 1 el “Frontera” y el vino 2 de “Las Condes”, ambos de procedencia chilena. Se tomaron alícuotas de 10 ml, las cuales se ajustaron a pH 8 y sucesivamente se realizaron las medidas por VPD.

El método de adición estándar se realizó con la finalidad de verificar si existen interferencias provenientes de la matriz de las muestras de vino blanco. Se realizaron curvas de adición estándar, variando el volumen del estándar y manteniendo el volumen fijo de la muestra, que se deseé analizar. Cada curva de calibrado incluyó al menos una serie de cuatro puntos, y se midieron un mínimo de tres veces cada uno. En la figura 11.A y 11.B se muestra las gráficas de adición estándar obtenida para ambas muestra de vino de blanco, obteniéndose la concentración del sulfito en las muestras de vino blanco por extrapolación de la línea segmentada. Los valores se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Determinación de sulfito en muestras de vino blanco usando un electrodo modificado con PRA-formaldehído  
mendez10.jpg

De los resultados obtenidos en la tabla 1 se puede inferir que la cantidad de sulfito encontrada en las muestras de vino 1 y 2 están por encima de los valores encontrados por Cardwell y Christophersen (2000) para vino blanco, donde usaron un electrodo de platino acoplado a un sistema de inyección de flujo. Mientras que la cantidad de sulfito establecida en muestra de vino blanco oscila en un rango de 0,3 -1,8mM según García et al (2005) y los valores encontrados usando el EPCM están dentro de los niveles permitidos. Al comparar el valor de la pendiente de la curva de calibración sencilla que fue de 20,57  $\mu\text{A}/\text{mM}$ , con los valores obtenidos de la pendiente para las diferentes curvas del método de adición estándar de las diferentes muestras de vino blanco (20,18  $\mu\text{A}/\text{mM}$  y 20,20  $\mu\text{A}/\text{mM}$ ), se observa que son muy reproducibles y no muestran diferencias significativas para las dos muestras de vino blanco. Este comportamiento permite concluir que no existen interferencias de matriz, en la metodología aplicada para la determinación de sulfito en diferentes tipos de muestras de vino blanco.

A

mendez12.jpgmendez11.jpg

B

Figura 11. A) Curva de calibración por adición estándar, para el vino 1 (Frontera) en buffer fosfato a pH 8,  $v=8\text{mVs-1}$ . B) Curva de calibración por adición estándar, para el vino 2 (Las Condes) en buffer fosfato a pH 8,  $v=8\text{mVs-1}$ .

d. Estudio de recuperación para diferentes muestras de vino blanco

Para validar el procedimiento analítico se prepararon tres soluciones con una concentración de sulfito conocida de 0,5 mM. Estos resultados se muestran en la tabla 2 donde se puede observar que la recuperación oscila entre 98,92 y 102,95 %, con un  $CV < 3\%$ , lo que nos sugiere una exactitud aceptable del procedimiento analítico, sin interferencias de la matriz.

Tabla 2. Porcentaje de recuperación encontrada en SO<sub>3</sub>-2 en diferentes muestras de vino blanco  
mendez13.jpg

Conclusiones

Se ha diseñado un nuevo electrodo para la determinación de sulfito basado en el uso de pasta carbón

modificada con PRA-formaldehído, encontrándose que la composición óptima para la elaboración de los electrodos de pasta de carbón modificados fueron de 61,44% m/m carbón, 34,45% m/m nujol y 4,16% m/m modificador. La modificación favorece energéticamente la oxidación de sulfito a potenciales menores. La presencia de alúmina en la composición de la pasta del electrodo mejora la estabilidad del sistema, de manera tal que este electrodo podría ser utilizado en determinaciones analíticas. Este sensor exhibe una zona lineal en el intervalo de concentración comprendido 0,22 y 0,73 mM SO<sub>3</sub>-2 con un coeficiente de correlación  $r = 0,9976$ , donde el límite de detección es 0,08 mM y el límite de cuantificación es 0,27 mM. Mediante el método de adición de estándar se determinó la concentración de sulfito en dos muestras de vino blanco que oscila en un rango de 0,34 y 0,36 mM y a su vez se demostró que las muestras no presentan interferencias proveniente de la matriz y pueden utilizarse sin tratamiento previo. El estudio realizado con diferentes muestras de vino blanco, empleando electrodo de pasta de carbón modificado con PRA-formaldehído, mostraron en todos los casos una recuperación cuantitativa de 98,92 - 102,95 % y con un CV < 3%. La validación del método mostró que el nuevo dispositivo tiene un rango lineal de 0,22-0,73 mM para el sulfito en vino blanco, con un límite de detección y cuantificación comparable a los reportados en la bibliografía.

## Referencias

- Casella, I. y Marchese R. (1995). Sulfite oxidation at a platinum glassy carbon electrode. Determination of sulfite by ion exclusion chromatography with amperometric detection. *Anal. Chim. Acta.* 311:199-208.
- Cardwell, T y Christoffersen, M. (2000). Determination of sulfur dioxide and ascorbic acid in beverages using a dual channel flow injection electrochemical detection system. *Anal. Chim. Acta.* 416: 105-110
- Corbo, D y Bertotti, M. (2002). Use of a copper electrode in alkaline medium as an amperometric sensor for sulphite in a flow-through configuration. *Anal. Bional. Chem.*, 374:416-420.
- Dadamos, T y Teixeira, M. (2009). Electrochemical sensor for sulfite determination based on a nanostructured copper-salen film modified electrode. *Electrochimica Acta.* 54:4552.
- Dinckaya, E, Sezginturk, M, Akyilmaz, E, Nil, F. (2007). Sulfite determination using sulfite oxidase biosensor based glassy carbon electrode coated with thin mercury film. *Food Chemistry.* 101: 1540-1544.
- Gasana, E, Westbroek, P., Tommerman, E., Thum H.P. y Kickens, P. (2003). A wall-jet disc electrode for simultaneous and continuous on-line measurement of sodium dithionite, sulfite and indigo concentrations by means of multistep chronoamperometry. *Anal. Chim. Acta.* 486:73.
- García, T, Casero, E, Lorenzo, E, Pariente, F. (2005). Electrochemical sensor for sulfite determination based on iron hexacyanoferrate film modified electrodes. *Sensors and Actuators B.* 106:803-809

Isaac, A., Livingstone, C., Wain, A.C., Compton, R. G., y Davis, J. (2006). Electroanalytical methods for the determination of sulfite in food and beverages. *Trends in Analytical Chemistry*. 25:589 -598.

Kalcher, K., Kauffman, J.M., Svancara, I., Vytras, K., Neuhold, C., y Yang, Z. (1995). Sensors based on carbon paste in electrochemical analysis: A review with particular emphasis on the period 1990-1993. *Electroanalysis*. 7:5-22.

Li, H., Wang, J.Q., Xu, J.M., Zhang, W y Jin, L, T. (2002). A novel nano-Au-assembled amperometric SO<sub>2</sub> gas sensor: preparation, characterization and sensing behavior. *Sensor Actuators B.*, 87:18.

Li, Y y Zhao, M. (2006). Simple methods for rapid determination of sulfite in food products. *Food Control*. 17: 975-980.

Pournaghi- Azar, M.H., Hydarpour, M., Dastangoo, H. (2003). Voltametric and amperometric determination sulfite using an aluminum electrode modified by nickel pentacyanonitrosylferrate film. Application to the analysis of some real samples. 497:133.

**QuímicaViva**

ISSN 1666-7948

[www.quimicaviva.qb.fcen.uba.ar](http://www.quimicaviva.qb.fcen.uba.ar)

Revista QuímicaViva

Volumen 12, Número 3, Diciembre de 2013

ID artículo:F0179

DOI: no disponible

[Versión online](#)