

**IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO VOLTAMPEROMÉTRICO DE
REDISOLUCIÓN ANÓDICA CON ELECTRODO DE ORO PARA LA
DETERMINACIÓN DE MERCURIO EN AGUA POTABLE EN EL LABORATORIO
DEPARTAMENTAL DE SALUD PÚBLICA DE SANTANDER**

**EDGAR YESID ZÁRATE ACEVEDO
JORGE ARMANDO MENDOZA BOTTIA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2009

**IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO VOLTAMPEROMÉTRICO DE
REDISOLUCIÓN ANÓDICA CON ELECTRODO DE ORO PARA LA
DETERMINACIÓN DE MERCURIO EN AGUA POTABLE EN EL LABORATORIO
DEPARTAMENTAL DE SALUD PÚBLICA DE SANTANDER**

**EDGAR YESID ZÁRATE ACEVEDO
JORGE ARMANDO MENDOZA BOTTIA**

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

PRACTICA EMPRESARIAL

**DIRECTOR
FREDDY ANDRES BLANCO RIOS
QUIMICO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2009

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresamos nuestros más sinceros agradecimientos a:

Al químico Freddy Andrés Blanco Ríos, director de este proyecto, por su invaluable colaboración y compromiso en la realización del presente trabajo.

Al químico Hugo Alejandro Gualdrón, químico de soporte técnico y analítico (Polco S.A), por brindarnos su inmenso conocimiento en el área experimental y teórica de la Voltamperometría.

A la doctora Leonor Chacón de Mendieta, Directora del laboratorio departamental de salud pública de Santander, por permitirnos utilizar sus instalaciones y por la confianza prestada.

A Dora Johana Peña y Genny Zárate, por las correcciones y el apoyo en redacción.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	1
1. MARCO TEÓRICO	2
1.1. El Mercurio	2
1.1.1. Definición e Introducción	2
1.1.2. Aparición del Mercurio en el Agua Potable	2
1.1.3. Efectos en la Salud	3
1.1.4. Legislación Y Limites Prudentes de Mercurio	4
1.2. Voltamperometría de Redisolución Anódica Ventajas y Comparaciones	4
1.3. Voltamperometría de Redisolución Anódica (ASV) frente a Espectrofotometría de absorción atómica (AAS) o Espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP).	5
2. METODOLOGIA	6
2.1. Descripción del Análisis De Mercurio Por El Método Voltamperométrico	6
2.1.1. Principios Del Método	6
2.2. Descripción Del Equipo	8

2.2.1. Metrohm 746 VA Trace Analyzer	8
2.2.2. Stand VA 747	9
2.2.3. Electrodo de referencia	9
2.2.4. Electrodo de carbono vitrificado	9
2.2.5. Electrodo de Disco Rotatorio de Oro	9
2.2.6. Vessel de Perfluoralkoxy	9
2.2.7. Equipo de suministro de gas de Purga	10
2.3. Reactivos	10
2.4. Preparación de la Muestra	10
2.5. Determinación de Mercurio	11
2.5.1. Calculo de la curva de Calibración	11
2.5.2. Determinación de Mercurio Por Voltamperometría De Redisolución Anódica utilizando el Método de Adición Estándar	12
3. RESULTADOS	15
3.1. Limpieza Y Acondicionamiento Del Equipo	15
3.2. Determinación de los parámetros Voltamperométricos de Redisolución anódica	16
3.3. Determinación Del Límite De Detección Y Cuantificación	17
3.4. Exactitud y Precisión del método Voltamperométrico o Experimental	18

3.5. Determinación De Los Niveles De Mercurio En Agua Potable.	21
3.5.1. Lugar de Estudio	21
3.5.2. Toma de Muestras	22
3.5.3. Manejo de las Muestras	23
3.5.4. Determinación de Mercurio en Muestra de Vetas (Santander)	24
4. CONCLUSIONES	28
BIBLIOGRAFIA	30

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1.	Voltamperometría de Redisolución Anódica	7
Figura 2.	Esquemas de resultados obtenidos por Voltamperometría de redisolución Anódica	11
Figura 3.	Proceso Voltamperométrico para la Determinación de mercurio por Adición estándar	14
Figura 4.	Voltamperograma del programa Limpieza del electrodo de oro con hidróxido de sódico “Cleaning of Au electrode in NaOH”	16
Figura 5.	Curva de Adición con patrones de 10 µg/L, 30 µg/L, 60 µg/L y 120µg/L	17
Figura 6.	Curva característica para la determinación de Mercurio por adición estándar, concentración de la muestra 987.60µg/L.	20
Figura 7.	Zona de muestreo Municipio de Vetas (Santander).	23
Figura 8.	Concentración de Mercurio en los diferentes puntos de Análisis.	26

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1.	Parámetros para Limpieza y Acondicionamiento del Equipo	15
Tabla 2.	Límite de detección en función del tiempo de Electrodeposición	18
Tabla 3.	Valores obtenidos para 3 soluciones estándar de concentración 100µg/L	19
Tabla 4.	Determinación de la exactitud y precisión del método Voltamperométrico	19
Tabla 5.	Parámetros Voltamperométrico para la determinación de Mercurio	24
Tabla 6.	Contenido de Mercurio en las aguas analizadas por Voltamperometría de redisolución anódica	25

ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Límites máximos permisibles de metales pesados.	33
Anexo B. Equipo Metrohm 746 VA TRACE ANALYZER acoplado al instrumento de medición Stand VA 747	34
Anexo C. Electrodo utilizado en la determinación de mercurio, de izquierda a derecha: electrodo de carbono vitrificado, electrodo de disco rotatorio de oro y electrodo de referencia.	35
Anexo D. Etapas en Voltamperometría de redisolución Anódica: a) Etapa de polarización de la muestra, b) Etapa de reducción de los iones de interés y preconcentración en el electrodo de trabajo, c) Etapa de barrido para la determinación de la concentración del analito de interés.	36
Anexo E. Caracterización de las muestras provenientes de Vetas.	37
Anexo F. Localización Geográfica del Municipio de Vetas (Santander).	38

RESUMEN

TITULO:

IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO VOLTAMPEROMÉTRICO DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA CON ELECTRODO DE ORO PARA LA DETERMINACIÓN DE MERCURIO EN AGUA POTABLE EN EL LABORATORIO DEPARTAMENTAL DE SALUD PÚBLICA DE SANTANDER.*

AUTORES:

ZARATE ACEVEDO, Edgar, MENDOZA BOTTIA, Jorge.**

PALABRAS CLAVES:

Voltamperometría, Redisolución Anódica, Metrohm, Laboratorio Departamental de Salud Pública, Mercurio, Agua Potable.

DESCRIPCION:

Durante los últimos años se han venido desarrollando técnicas analíticas para la determinación de mercurio, las cuales confieren la posibilidad de disminuir el consumo tanto energético como de reactivos. Una de las mejores alternativas para la determinación de mercurio es la voltamperometría de redisolución anódica, que nos permite cuantificar mercurio alcanzando valores hasta de partes por trillón (ppt) durante tiempos de análisis relativamente cortos, sin la necesidad de pretratamientos de la muestra y utilizando cantidades de energía y reactivos mínimas.

En el presente estudio se conto con la posibilidad de trabajar en la determinación de mercurio en agua potable con la ayuda del Laboratorio Departamental de Salud Publica de Santander utilizando el equipo voltamperométrico Metrohm 746 VA Trace Analyzer acoplado al instrumento 746 VA Stand.

El objetivo principal de este proyecto es implementar un método voltamperométrico de redisolución anódico con adición de dos soluciones estándar que permita la determinación de mercurio en agua potable de una manera eficiente, por tanto se determinaron los principales parámetros (tiempo de electrodeposición, electrolito soporte, Voltaje de oxidación, volumen de la muestra, volumen de adición estándar). La metodología experimental comenzó con la selección del electrolito soporte obteniéndose la siguiente solución: 400µL de Na₂-EDTA 2H₂O de 0,1mol/L, 300µL de Acido Perclórico (HClO₄) y 1mL de Cloruro de Sodio (NaCl). Seguidamente se realizaron pruebas voltamperométricas para la determinación del Voltaje al cual el mercurio se oxida en presencia del electrolito mencionado. Posteriormente se determinó el tiempo de electrodeposición optimo prudente para el análisis de las muestras. Finalmente se obtuvo el volumen y concentración de solución estándar de mercurio a adicionar.

De los resultados se pudo obtener las siguientes características para el método voltamperométrico: Electrolito soporte 400µL de Na₂-EDTA 2H₂O de 0,1mol/L, 300µL de Acido Perclórico (HClO₄) y 1mL de Cloruro de Sodio (NaCl), voltaje de oxidación del mercurio 620mV, Volumen de la muestra de 10mL, Volumen de solución Estándar 100µL de concentración 1mg/L y tiempo de electrodeposición de 700 segundos.

*Proyecto de Grado. Modalidad: Práctica Empresarial

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Director Freddy Andrés

SUMMARY**TITLE:**

IMPLEMENTATION OF ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY METHOD WITH GOLD ELECTRODE FOR THE MERCURY DETERMINATION IN POTABLE WATER IN DEPARTMENTAL LABORATORY OF PUBLIC HEALTH OF SANTANDER.*

AUTHORS:

ZARATE ACEVEDO, Edgar, MENDOZA BOTTIA, Jorge.**

KEY WORDS:

Voltammetry, Anodic Stripping, Metrohm, Laboratory Departmental of Health Public, Mercury, Potable water.

DESCRIPTION:

During the past few years they have come developing technical analytical for the determination of mercury, which confer the possibility to diminish the energy consumption as well as reagents. One of the best alternatives for the mercury determination is the Anodic Stripping Voltammetry, that allows us to quantify mercury reaching values to of parts per trillion (ppt) during times of relatively short analyses, without the necessity of pre-treatment of the sample and using minimum amounts of energy and reagents. The present study had the possibility of working in the mercury determination in potable water with the Departmental Public Health Laboratory of Santander using the voltammetric equipment Metrohm 746 VA Trace Analyzer connected to instrument 746 VA Stand. The primary target of this project is to implement voltammetric method of anodic stripping with addition of two standard solutions that allows the potable water mercury determination of an efficient way, therefore determined the main parameters (time of deposition, supporting electrolyte, Voltage of reduction, volume of the sample, volume of standard addition). The experimental methodology began with the selection of the supporting electrolyte what obtained the following solution: 400 μ L of Na₂-EDTA 2H₂O of 0,1mol/L, 300 μ L of Perchloric Acid (HClO₄) and 1mL of Sodium chloride (NaCl). Next voltammetric tests were realized for the determination of the Voltage to which mercury is oxidized in the presence of the mentioned electrolyte. Later the time of prudent optimum deposition for the analysis of the samples was determined. Finally was obtained the volume and concentration of mercury standard solution to add. From the results it was possible to be obtained the following characteristics for the voltammetry method: Supporting Electrolyte 400 μ L of Na₂-EDTA 2H₂O of 0,1mol/L, 300 μ L of Perchloric Acid (HClO₄) and 1mL of Sodium chloride (NaCl), voltage oxidized of mercury 620mV, sample volume of 10mL, standard solution volume 100 μ L of concentration 1mg/L and time of deposition 700 seconds.

* Degree Project. Modality: practice enterprise

** Faculty of Physic-Chemicals Engineering, School of Chemical Engineering. Director Freddy Andrés Blanco Ríos.

INTRODUCCION

La Voltamperometría ha sido uno de los métodos más antiguos utilizados en electroanalítica para la determinación de metales pesados, sin embargo, aspectos de tipo tecnológico impidieron su total desarrollo e implementación en el campo analítico. Pese a lo anterior, en los últimos veinte años han aparecido en el mercado instrumentos de propósitos múltiples que han modernizado la Voltamperometría y han reavivado el interés por la misma para analizar contaminantes y metales en concentraciones de ppb (partes por billón) y hasta ppt (partes por trillón) entre otras aplicaciones. El propósito de este proyecto es mostrar la aplicabilidad de la Voltamperometría en el análisis de mercurio en muestras de agua potable, dada la practicidad y amplia gama en la obtención de resultados, alcanzando determinaciones hasta de partes por trillón (ppt).

La necesidad de implementar un método práctico y de fácil aplicación en el Laboratorio Departamental de Santander para la determinación de Mercurio en agua potable, obedece a las exigencias establecidas en la Resolución 2115 de 2007 emitida por el ministerio de Protección Social, mediante la cual se dispuso la normatividad en relación con las cantidades permisibles de metales pesados en aguas potables, obligando a controlar su calidad y características. La Voltamperometría se ajusta a dichos requerimientos gracias a su sencillez y bajo costo, comparado con otros métodos alternativos que requieren una inversión hasta tres veces mayor como es el caso de análisis de adsorción atómica.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. EL MERCURIO

1.1.1. Definición e Introducción.

Es un metal líquido a temperatura ordinaria, de color plateado metálico. Tiene densidad alta (13,5g/cc), habilidad para alearse fácilmente y tendencia a formar compuestos muy tóxicos. Tiene símbolo Hg, su número atómico es 80 y peso molecular 200,61g/mol. Su temperatura de ebullición es 357,3°C, la de fusión es de 38,9C y su presión de vapor es de 163×10^3 . Es único entre los metales porque puede revolatilizarse después de ser precipitado.

1.1.2. Aparición del Mercurio en Agua Potable.

El mercurio, que se dispersa a través del aire y la lluvia, se encuentra en el medio ambiente principalmente a causa de: La liberación de mercurio procedente de las rocas y el suelo, por la combustión de carbón y crudo que contienen pequeñas cantidades de mercurio, procedente de fundiciones metálicas. Y por la incineración de materiales que contienen mercurio, como las baterías.

Los compuestos de mercurio inorgánico son las principales formas en las que el mercurio se encuentra en el agua potable. El mercurio puede introducirse en el agua potable por distintas vías:

- La lluvia y la nieve pueden transportar mercurio del aire a los suministros superficiales de agua, como lagos, ríos y embalses.
- El mercurio puede filtrarse a los suministros de agua subterráneos desde vertederos de sustancias peligrosas e industriales.

- Antiguas aplicaciones de pesticidas con compuestos de mercurio en zonas agrícolas, como granjas y conreos de árboles frutales, pueden llegar hasta aguas superficiales cercanas o filtrarse a través del suelo a suministros de agua subterráneos.

1.1.3. Efectos en la Salud

El mercurio puede provocar diversos efectos perjudiciales para la salud. El tipo y la gravedad de estos efectos en la salud dependen de la forma y la cantidad de mercurio a la que se esté expuesto, y de la cantidad de mercurio que se haya acumulado en el cuerpo con el tiempo. No es probable que los compuestos de mercurio inorgánico perjudiquen la salud de personas adultas con los niveles que se han encontrado a veces en los suministros de agua potable. Los niños pequeños son más sensibles que los adultos al mercurio inorgánico ya que sus cuerpos lo absorben más fácilmente. Se necesita más información sanitaria para determinar si la exposición a niveles bajos de mercurio inorgánico puede provocar efectos perjudiciales en las personas.

En niveles elevados de contaminación (que no suelen encontrarse en el agua potable), el mercurio inorgánico puede afectar el sistema nervioso provocando síntomas como irritabilidad, nerviosismo, cambios en la vista y el oído, y problemas de memoria.

En estudios realizados con animales, se ha demostrado que pequeñas cantidades de mercurio inorgánico pueden pasar del cuerpo de la madre al feto. Otros efectos sobre la salud, como daños en los riñones, ciertos tipos de tumores y cambios en el sistema inmunológico, han sido detectados en animales expuestos a niveles muy elevados de mercurio inorgánico. Se desconoce si el mercurio inorgánico puede provocar estos efectos en las personas.

Los compuestos de mercurio orgánico son las formas más perjudiciales del mercurio. La sangre los absorbe con facilidad a través del tracto digestivo y, en niveles elevados, puede llegar a dañar el sistema nervioso y los riñones. El mercurio orgánico es especialmente perjudicial para los niños pequeños puesto que puede penetrar con facilidad en el sistema nervioso e interferir en el desarrollo del cerebro. También puede pasar fácilmente de la sangre de la madre al feto y provocar daños en el cerebro.

1.1.4. Legislación y Límites Prudentes de Mercurio.

Según la legislación colombiana se establece por el ministerio de la protección social, ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial en la resolución número 2115 artículo 5º del 22 junio 2007 que las características químicas del agua para consumo humano de los elementos, compuestos químicos y mezclas de compuestos químicos diferentes a los plaguicidas y otras sustancias que al sobrepasar los valores máximos aceptables tienen reconocido efecto adverso en la salud humana, deben enmarcarse dentro de los valores máximos aceptables que se señalan en el Anexo A.

1.2. Voltamperometría de Redisolución Anódica Ventajas y Comparaciones.

La determinación de metales a niveles de trazas y de ultratrazas es una necesidad importante en ciencias ambientales y clínicas debido a su toxicidad potencial en las concentraciones sobre ciertos límites del umbral. Mucha atención se dedica al mercurio que es particularmente perjudicial, incluso en concentraciones bajas. Las técnicas analíticas preferidas para la cuantificación del mercurio son la espectroscopía de absorción atómica fría del vapor (CV-AAS), la espectrometría atómica de fluorescencia de vapor frío (CV-AFS), la espectrometría

total de plasma inducido (ICP-MS), y varias técnicas cromatográficas juntas con métodos espectrométricos. Todas estas técnicas requieren de instrumentación costosa y sofisticada y/o el uso de los instrumentos específicos (que no se pueden aplicar a la determinación de otros analitos), conjuntamente con los procesos complicados de la preparación de la muestra. Por el contrario, los métodos Voltamperométricos de redisolución presentan una alternativa interesante para la determinación del mercurio debido a su sensibilidad, flexibilidad y bajos costos.

1.3 Voltamperometría de Redisolución Anódica (ASV) frente a Espectrofotometría de absorción atómica (AAS) o Espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP).

- La ASV no necesita caros gases ultrapuros para producir una llama.
- La ASV no necesita de ningún sistema de extracción de vapores.
- La ASV no necesita encenderse y estabilizarse durante 3 horas, antes de intentar un análisis.
- La ASV no necesita un abastecimiento de agua de enfriamiento (ICP)
- La ASV no necesita reemplazar regularmente bombillos o sistemas ópticos costosos.
- La ASV se adecúa idealmente a las aplicaciones en línea.
- La ASV puede ser portátil y operada con baterías.
- El precio de los instrumentos de ASV es la mitad del precio de un AAS equivalente y una cuarta parte del precio de la ICP.

2. METODOLOGIA

2.1. Descripción del Análisis de Mercurio por el Método de Voltamperometría

La técnica de análisis implementada se tomó del manual de procedimiento y boletines de información para el equipo de análisis de trazas y ultratrazas METROHM 746 VA Trace Analyzer de la pagina web de la compañía METROHM (www.metrohm.com.mx) referenciado como AB 96.

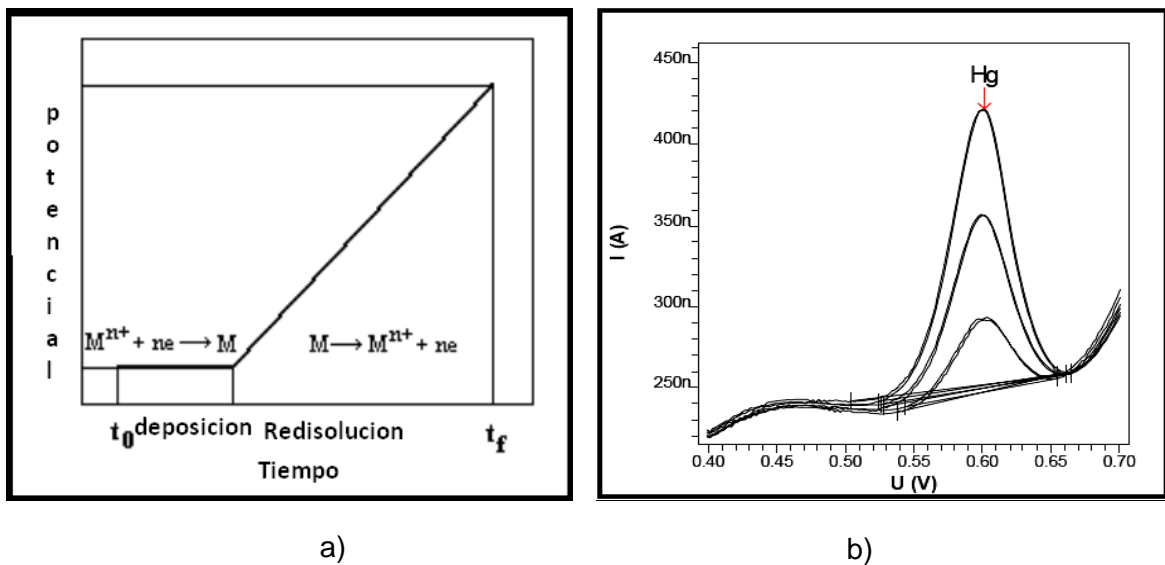
2.1.1. Principios Del Método.

La Voltamperometría se refiere a un conjunto de métodos electroquímicos en los cuales la información analítica se obtiene de medidas de intensidad de corriente en función de un potencial aplicado, en condiciones que favorezcan la polarización del electrodo indicador o electrodo de trabajo. Generalmente, en Voltamperometría, el área de la superficie de los electrodos indicadores es pequeña (unos pocos milímetros cuadrados) con el fin de favorecer la polarización.

La Voltamperometría de redisolución anódica forma parte los métodos de redisolución que engloban una variedad de procedimientos electroquímicos que tienen una etapa inicial común característica. El mercurio se deposita por reducción sobre un microelectrodo de oro en forma de Hg (metálico), normalmente desde una solución agitada, después de un tiempo perfectamente medido se detiene la electrólisis y la agitación (etapa de preconcentración del analito de interés). Luego, durante la etapa de la redisolución el mercurio se oxida a su ión más estable desprendiéndose del microelectrodo de oro a un potencial característico (el potencial al cual se convierte en su ión más estable es característico de cada metal y puede usarse para identificarlos), entonces por

barrido lineal de potencial en el momento que el electrodo alcanza el potencial de oxidación (Nerst) del ión electrodepositado, este pasa en cuestión de segundos a solución, generándose en este instante un incremento de corriente, la cual se cuantifica y por calibración se puede determinar la concentración en solución de los iones oxidados; estos resultados se registran en curvas Voltamperométricas (voltaje vs corriente) ver Figura 2.b, en las cuales la corriente obtenida es proporcional a la concentración de mercurio en el electrodo, esto quiere decir que la altura del pico (corriente máxima) o el área del pico (corriente total) se puede usar para calcular la concentración del metal en la solución. En los métodos de redisolución anódica, el microelectrodo se comporta como un cátodo (en el que se reducen los cationes) durante la etapa de deposición y como un ánodo durante la etapa de redisolución en la que el analito es reoxidado a su forma original proceso por el cual se le confiere el nombre a este método.

Figura 1. Voltamperometria de Redisolución Anódica: a) Escaneo de potencial, b) Voltamperograma.



En los procesos Voltamperométricos se suele usar una solución que acompañe la muestra llamada electrolito soporte, la cual cumple la función de aumentar la conductividad iónica y disminuir la resistencia eléctrica pues en los procesos de mediadas son altamente sensibles, alcanzando magnitudes del tamaño de nano Amperios (nA). Las características que debe cumplir el electrolito soporte para un correcto análisis son: No debe reaccionar con la muestra, no debe interferir con la difusión y con el intercambio de electrones sobre la superficie de los electrodos, debe tener una alta conductividad iónica y garantizar la menor resistencia eléctrica posible.

2.2. Descripción del Equipo

2.2.1. Metrohm 746 VA Trace Analyzer.

El Equipo Metrohm 746 VA Trace Analyzer para la determinación de mercurio cuenta con un sistema completo el cual puede determinar la presencia de mercurio hasta partes por trillón (ppt). Es un sistema robusto, dotado de un teclado piezoeléctrico claramente estructurado, garantizando un cómodo manejo y fácil acceso a las funciones del equipo. Cuenta con una pantalla LCD retro iluminada que muestra los métodos, secuencias, curvas de calibrado, voltamperogramas y resultados, mostrando así todo tipo de información actualizada.

Para todos los parámetros de medida están establecidos valores estándar. Sin embargo, los valores de los parámetros pueden variarse dentro de límites muy amplios. Además, el VA Trace Analyzer 746 ofrece sustracción de la línea de base y recálculo de resultados individuales o de series de resultados con parámetros optimizados.

2.2.2. Stand VA 747.

El Stand VA 747 es el equipo en el cual se realizan las mediadas de corriente y potencial y se llevan a cabo los procesos electroquímicos. Ver Anexo B.

2.2.3. Electrodo de Referencia

Electrodo de referencia para equipo Metrohm 746 de Ag/AgCl de material sintético con diafragma cerámico relleno de KCl de concentración 3mol/L.

2.2.4. Electrodo de Carbono Vitrificado (Electrodo Auxiliar)

Es un mango para electrodo auxiliar dotado con una varilla de carbono vitrificado de superficie inerte.

2.2.5. Electrodo de Disco Rotatorio de Oro (Electrodo de Trabajo).

Electrodo tubular de material sintético dotado en su parte inferior lateral con una superficie circular de oro de aproximadamente 2mm^2 , utilizado principalmente para la determinación de mercurio y Arsénico por Voltamperometría de redisolución anódica.

2.2.6. Vessel de Perfluoralkoxy

Recipiente fabricado de copolímero con capacidad máxima de muestra de 50mL, de forma cónica, cortado en el fondo.

2.2.7. Equipo de suministro de gas de Purga

El flujo de gas es regulado, proveniente de un cilindro con nitrógeno comprimido que trabaja a una presión máxima de 1 bar (14.7psi).

2.3. Reactivos.

Los reactivos químicos son de grado analítico y el agua utilizada debe ser destilada o del tipo ultra pura.

- Solución Estándar de mercurio β ($Hg+2$)=1000 μ g/L (MERCK).
- Solución Estándar de Acido Nítrico (HNO_3) al 65% (MERCK).
- Solución Estándar de Acido Sulfúrico (H_2SO_4) al 99,2% (MALLINCKRODT).
- Cloruro de Sodio para Análisis (MERCK).
- Solución Estándar de Na_2 -EDTA $2H_2O$ de 0,1mol/L (MERCK).
- Solución Estándar de Acido Perclórico (H_2ClO_4) al 70%.
- Hidróxido de Sodio (NaOH) granulado para Análisis (CARLO ERBA REAGENTS)
- Solución Estándar de Cloruro de Potasio (KCl) de 3mol/L (METROHM).

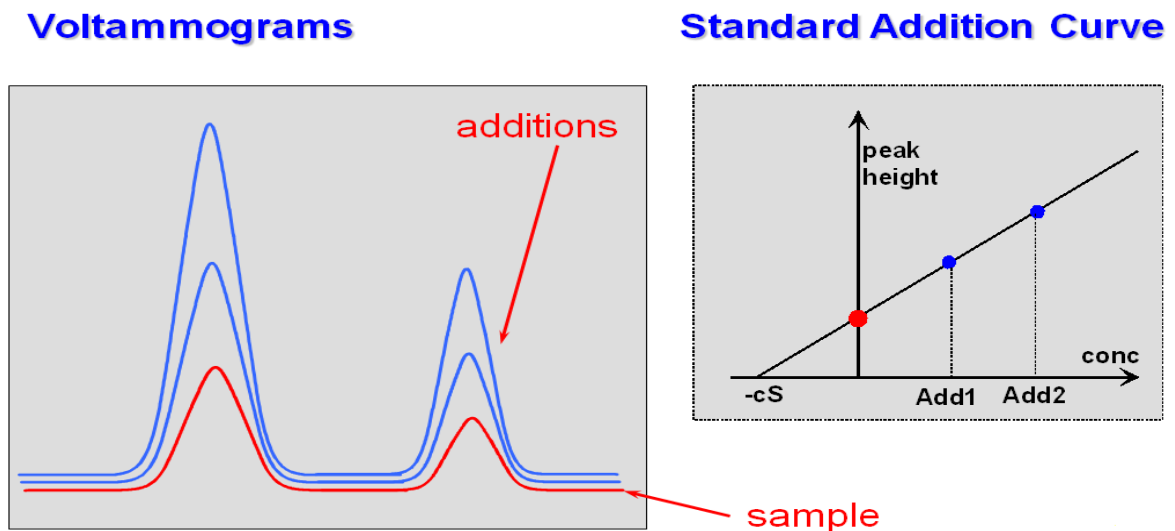
2.4. Preparación de la Muestra

Las muestras de agua potable deben estar a temperatura ambiente y no requieren ningún tratamiento previo, excepto la filtración de partículas sólidas que puedan alterar el flujo de corriente.

2.5. Determinación de Mercurio

La determinación de mercurio se realizó por Voltamperometría de Redisolución Anódica (ASV) con adición estándar de mercurio (Hg^{+2}) de concentración 1mg/L. Este método analiza la muestra y después agrega a la muestra una concentración conocida del estándar, y la vuelve a analizar. Usualmente, se lleva a cabo una segunda adición del estándar. Se construye una curva de calibración usando los resultados de las adiciones del estándar y los resultados de la muestra comparados con esta curva. Este método permite compensar los efectos de matriz.

Figura 2. Esquemas de resultados obtenidos por Voltamperometría de redisolución Anódica.



2.5.1. Calculo de la Curva de Calibración

La curva de calibración se utiliza para determinar el Potencial al cual el Mercurio se oxida a su ion más estable después de estar concentrado en el electrodo de

Oro; Adicionalmente también puede ser utilizada para determinar el límite máximo de detección posible con el método.

- Se agregó en el vessel sucesivamente: el electrolito soporte (400µL de Na₂-EDTA 2H₂O de 0,1mol/L, 300µL de Acido Perclórico (HClO₄), 1mL de Cloruro de Sodio (NaCl)) y 10ml de mercurio con concentración 10 µg/L. Se corrió el programa **Determinación de Mercurio con curva de calibración (CRVCALHg.mth)** en modo calibración.

Puesto en marcha el método con el botón “**STAR**” se espero hasta que el equipo arrojara el siguiente mensaje Cambie el Vessel de Medida “Change measuring Vessel”. Entonces se vació el vessel y se limpio con abundante agua, puesto el vessel en su lugar se agrego la segunda muestra que para este caso sería 10mL de la solución estándar 30µg/L con el electrolito soporte, se oprimió “**Enter**” y transcurrido el tiempo del proceso se hizo lo mismo con las dos muestras estándar restantes. Una vez completado el proceso voltamperométrico de medición se obtuvieron las curvas Voltamperométricas en donde se puede concluir finalmente el potencial al cual el mercurio se reduce en su ion más estable en presencia del electrolito soporte escogido.

Para la determinación del límite de detección se utiliza el mismo programa solo que se paso al modo prueba “**Test**”, en el cual se fueron agregando soluciones de 30µg/L, 15µg/L, 5µg/L , 5µg/L 3µg/L, 1µg/L, 0.5µg/L y una solución blanco con agua ultrapura tipo HPLC

2.5.2. Determinación de Mercurio Por Voltamperometría De Redisolución Anódica utilizando el método de Adición Estándar.

Se utilizaron 9 muestra provenientes del Municipio de Vetas (Santander) de diferentes quebradas y puntos de muestreo determinadas con anterioridad por representar puntos críticos en lugares de extracción minera.

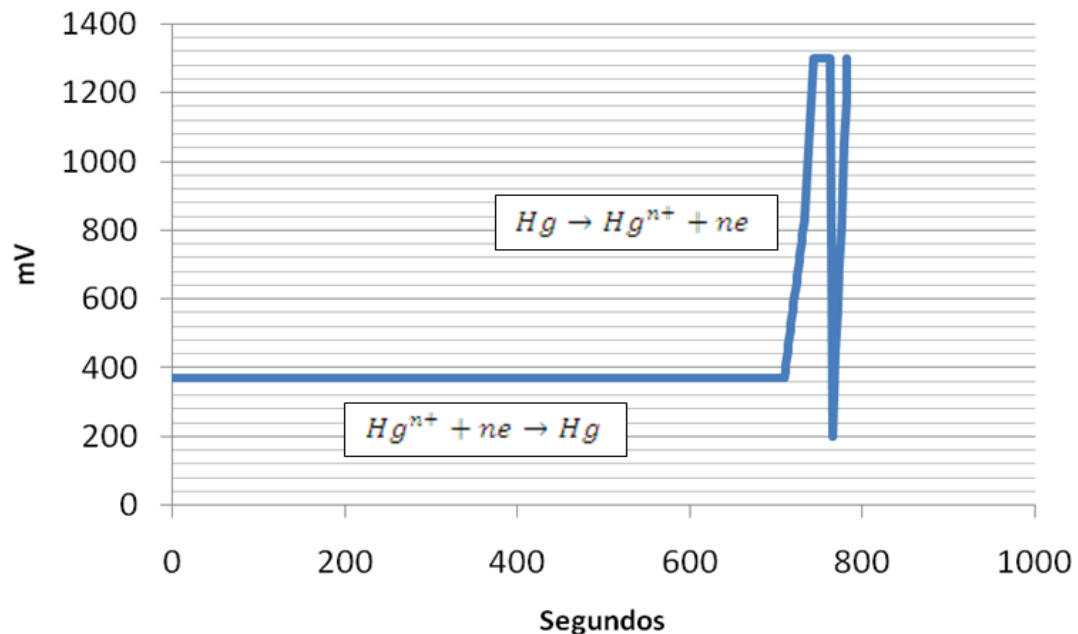
La determinación se realizó tomando una solución estándar de 1mg/L con un volumen de adición de 50µL. El programa que se implementó para las determinaciones fue **EDGAR ZARATE-JORGE MENDOZA DETERM Hg CON ELE Au (AB961.mth)** en modo determinación.

El programa **EDGAR ZARATE-JORGE MENDOZA DETERM Hg CON ELE Au (AB961.mth)** al ejecutarse pidió inicialmente la adición del electrolito soporte que consta de 400µL de Na₂-EDTA 2H₂O de 0,1mol/L, 300µL de Acido Perclórico (HClO₄), 1mL de Cloruro de Sodio (NaCl) mas 10mL de agua. Luego que el equipo realizó el análisis del electrolito soporte, arroja el siguiente mensaje SMPL 10.000MI, entonces se retiro el vessel, se lavó con abundante agua y se puso nuevamente en su lugar, seguidamente se agrego 10mL de la muestra más 1.7mL del electrolito soporte.

Pasado el tiempo de análisis de la muestra el equipo mostro el mensaje, ADD Hg-Std: 100.000µL, se agregó esta cantidad y finalmente al desarrollarse el estudio de la primer adición estándar nuevamente mostro el mensaje ADD Hg-Std: 100.000µL

Llevado a cabo el proceso Voltamperométrico de redisolución anódica con adición estándar de dos soluciones de 1mg/L se obtuvieron las curvas Voltamperométricas y las curvas de adición, en donde se pudieron hacer los análisis pertinentes para validar la determinación.

Figura 3. Proceso Voltamperométrico para la Determinación de Mercurio por Adición estándar.



En la Figura 3. Se puede observar que para la determinación de mercurio se tiene inicialmente un proceso de deposición donde el mercurio se reduce sobre la superficie del electrodo de oro durante un tiempo de 700 segundos, tiempo que se considera prudentemente suficiente para capturar, reducir y retener el mercurio presente en la muestra. Trascurrido el tiempo de deposición se procede a hacer un barrido lineal desde 370mV hasta 840mV para oxidar todo el mercurio presente en la superficie del electrodo de trabajo midiendo la corriente que se genera tras este proceso de oxidación del metal. Las etapas subsecuentes a la medida son parte de un proceso de limpieza del electrodo donde se aumenta el potencial hasta 1300mV para asegurar que no quede depositado ningún metal en la superficie del electrodo.

3. RESULTADOS.

3.1. Limpieza y Acondicionamiento del Equipo

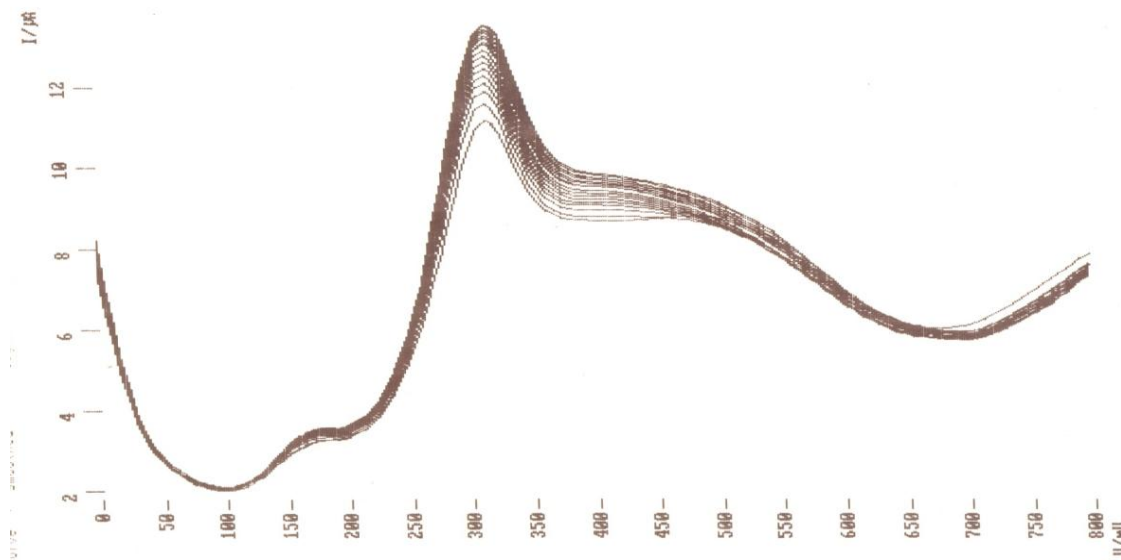
Con el propósito de establecer el estado del equipo y las condiciones de funcionamiento se procedió a realizar el análisis del método limpieza del electrodo de oro con Hidróxido e Sodio "Cleaning of Au electrode in NaOH" (AB96_cle.mth) utilizando para este fin 20mL de NaOH 0.1M. Y aplicando los siguientes parámetros en el método.

Tabla 1. Parámetros Para Limpieza Y Acondicionamiento Del Equipo.

Electrodo de Trabajo	RDE		
Velocidad del Agitador	200 rpm	Paso Voltaje De Barrido	+0.8 V
Modo de Trabajo	DPMODE	Velocidad De Barrido	0.006 V
Tiempo de Purga	30s	Finalización Barrido	+0.8 V
Potencial de Limpieza	-1.5 V	Inicio barrido	0 V
Potencial de Deposición	+0.7 V	Tiempo de Deposición	30 s

Los resultados obtenidos tras la corrida de este programa muestran en el Figura 4 satisfactoriamente la calidad en la reproducibilidad de las mediciones y el perfecto funcionamiento del equipo Metrohm 747 y 746 VA Trace Analyzer.

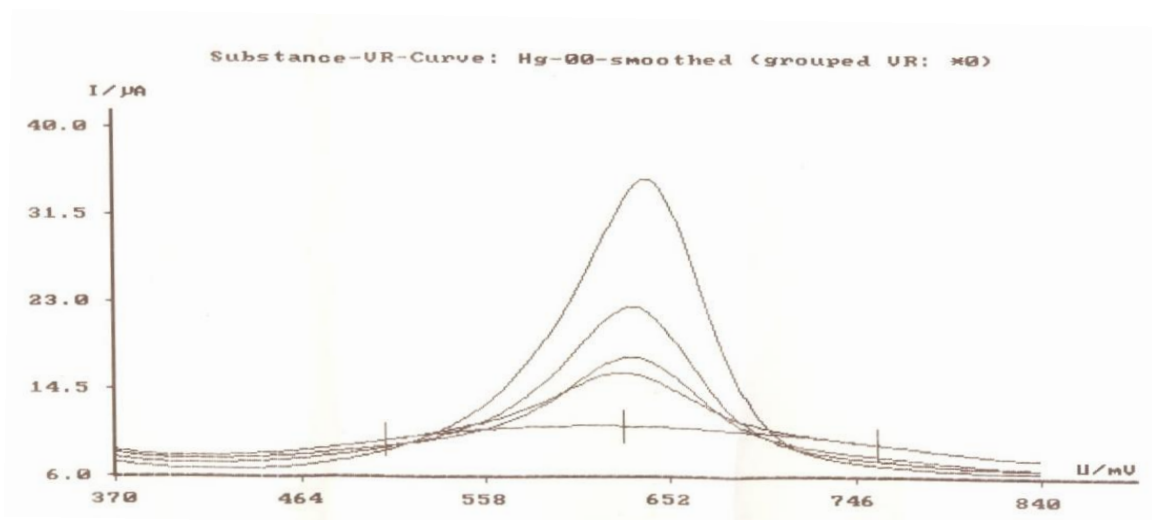
Figura 4. Voltamperograma del programa Limpieza del electrodo de oro con hidróxido de Sodio "Cleaning of Au electrode in NaOH".



3.2. Determinación de los parámetros Voltamperométricos de redisolución anódica.

Inicialmente se procedió a realizar la curva de calibración con soluciones estándar de 10 µg/L, 30 µg/L, 60 µg/L y 120 µg/L con el propósito de obtener experimentalmente el valor de potencial al cual el mercurio se oxida en su ion más estable después de estar preconcentrado en un electrodo de oro de área aproximada de 2mm², utilizando como electrolito soporte Na₂-EDTA 2H₂O, Acido Perclórico (HClO₄) y Cloruro de Sodio (NaCl). El valor obtenido fue de 620mV como lo corrobora la Figura 12 y es un valor aceptable debido a que en presencia del electrolito soporte mencionado se espera conseguir una respuesta de oxidación para el mercurio entre los 580mV a 680mV.

Figura 5. Curva de Adición, patrones de 10 µg/L, 30 µg/L, 60 µg/L y 120 µg/L.



Con los voltamperogramas obtenidos de las curvas de Adición se puede constatar la alta sensibilidad del equipo y la resolución para diferenciar entre cantidades muy semejantes.

El cálculo de la curva de calibración es realizado automáticamente por el equipo VA 746 Trace Analyzer, teniendo en cuenta la corriente producida en el intervalo de potencial determinado y los parámetros de la solución estándar agregada (volumen, concentración).

3.3. Determinación del Límite de Detección y Cuantificación.

Debido a la influencia de diferentes variables en la determinación por Voltamperometría de redisolución anódica, como los son la concentración de la solución estándar, el tiempo de electrodeposición, el volumen de la muestra y el volumen de la solución estándar, se prefirió hacer el análisis del límite de detección experimentalmente variando solo los parámetros del tiempo de electrodeposición y manteniendo constantes las otras variables, El volumen de

solución estándar agregado en estas determinaciones fue de 50µL a una concentración de 1mg/L, a continuación se muestra los resultados obtenidos tras varias pruebas realizadas:

Tabla 2. Limite de detección en función del tiempo de electrodeposición.

	Tiempo de Electrodeposición			
	30s	90s	180s	2400s
Limite Detección	2µg/L	0.4µg/L	0.2 µg/L	22 ng/L

El límite de la detección fue calculado como $LOD = 3 * \text{Desviación estándar}$. Cabe resaltar que el límite de detección de 22ng/L fue tomado de la literatura ya que en el laboratorio no se contaba con la instrumentación necesaria para la preparación de soluciones de dicha concentración.

3.4. Exactitud y Precisión del método Voltamperométrico o Experimental.

Para establecer la exactitud y la precisión de la técnica se empleo el cálculo del error relativo (Er) con respecto a la concentración conocida de cada uno de los patrones y por la determinación de la desviación estándar (S.D) y la desviación estándar relativa (R.S.D) de las mediciones, las cuales se realizaron por triplicado. Se prepararon tres (3) soluciones de mercurio 1mg/L y a cada una de estas se le realizó tres análisis con el método EDGAR ZARATE-JORGE MENDOZA DETERM Hg CON ELE Au respectivamente, los resultados se muestran a continuación:

Tabla 3. Valores obtenidos para 3 soluciones estándar de concentración 100µg/L.

Muestra Estándar		Concentración (µg/L)
1	Replica 1	987.6
	Replica 2	989.93
	Replica 3	991
2	Replica 1	986.45
	Replica 2	989.43
	Replica 3	991.45
3	Replica 1	995.32
	Replica 2	989.34
	Replica 3	988.76

Las expresiones utilizadas para el cálculo son:

$$E_r = \frac{(|\mu - x|)}{\mu} * 100$$

$$R.S.D = \frac{(S.D)}{x} * 100$$

Donde μ es el valor conocido de la solución estándar.

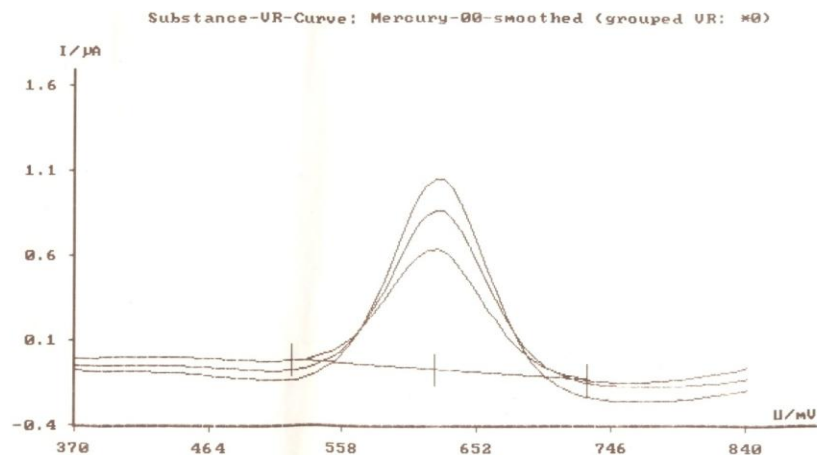
Tabla 4. Determinación de la exactitud y precisión del método Voltamperométrico.

Patrones	Concentración Nominal, µg/L	Concentración de Hg, µg/L (n=2)	R.S.D (%)	Er (%)
1	1000	989.51 ± 1.27	1.06	1.05

2	1000	989.11 ± 1.77	1.10	1.09
3	1000	990.14 ± 1.45	0.89	0.87

De los resultados obtenidos se puede observar que la R.S.D para todas las mediciones realizadas se encuentra por debajo del 2% lo que hace constatar que el método Voltamperométrico empleado para la determinación de mercurio en aguas es bastante reproducible y debido a que el error es menor al 1.5% se puede asegurar que la exactitud el método es considerablemente bueno

Figura 6. Curva característica para la determinación de Mercurio por adición estándar, concentración de la muestra 987.60µg/L.



Cabe resaltar que para la determinación de concentraciones más pequeñas el R.S.D. aumenta progresivamente hasta un valor no poco mayor al 12%.

De acuerdo con estudios previos, el mercurio es depositado en el electrodo de oro y no se difunde profundamente en el oro, por lo menos a escala del experimento:

por lo tanto, en concentraciones bajas el área pequeña de la superficie del electrodo asegura una deposición más eficiente y una sensibilidad más alta. También la pérdida de linealidad en las concentraciones más alta que 100 g /L es presumible a una saturación parcial con mercurio en la superficie de electrodo. Este cambio en la sensibilidad debe ser tenido en cuenta cuando se analiza muestras reales y es conveniente llevar a cabo la calibración con soluciones estándar cercanas al valor de la muestra para determinar los factores influyentes.

3.5. Determinación de los Niveles de Mercurio en Agua Potable.

3.5.1. Lugar de Estudio

El Municipio de Vetas (Santander) es uno de los municipios con un alto predominio de la actividad minera, su economía se sustenta básicamente en la explotación de oro, pues cuenta con grandes reservas auríferas. Actualmente en Vetas existen trece compañías dedicadas a la explotación aurífera: Reina de Oro, Tajo Abierto, Potosí, Real Minera, Trompetero, La Elsy, Providencia, San Bartolo, Delirios, La Peter, El Dorado, Mármol de San Turban y El Guane.

Es evidente que el proceso de extracción de oro requiere de la utilización de ciertos compuestos químicos para la obtención de metales, tales como el mercurio; teniendo en cuenta que desde hace algunas décadas se viene trabajando en la reducción de mercurio en las vertientes del río Surata, se planteó la necesidad por parte del laboratorio departamental de salud de realizar un estudio sobre el impacto ambiental de las diferentes compañías mineras sobre los principales ríos y quebradas presentes en el municipio de Vetas.

Localización del Municipio de Vetas (Santander).

Vetas, municipio Santandereano enclavado en la cordillera oriental, localizado en el nor-oriente de la cuenca superior del río Lebrija en la Provincia de Soto, a una distancia de aproximadamente 90 Km. de la ciudad de Bucaramanga, se encuentra ubicado entre las altitudes de 2.150 a 4.250 m.s.n.m, aproximadamente. La cabecera municipal está localizado a los 07 ° 18' 41" de latitud norte y 72° 52' 20" de longitud a una altura de 3.350 msnm.¹ El municipio presenta una gran cantidad de área con pendientes mayores del 50%. Limita al norte con el municipio de California, por el Oriente y el Sur con el departamento de Norte de Santander y por Occidente con los municipios de Tona, Charta, Suratá y California. Pertenece a la jurisdicción de la Corporación Autónoma para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga CDMB. (Ver Anexo F.)

3.5.2. Toma De Muestras

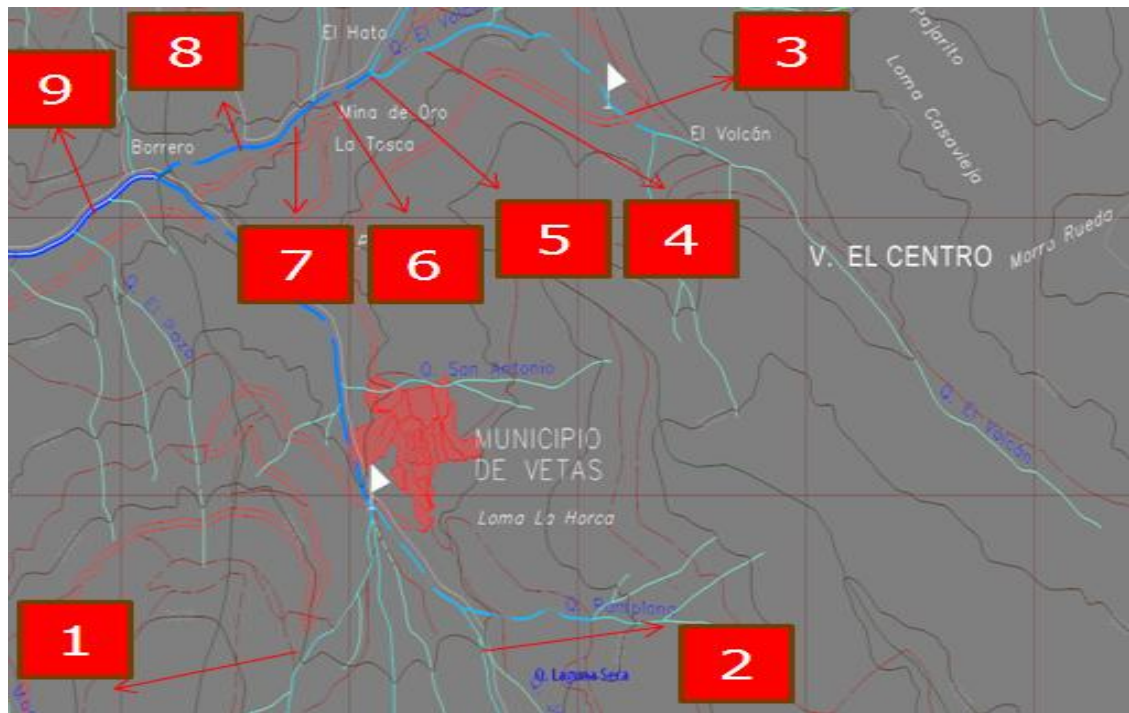
Las muestras fueron tomadas en nueve puntos estratégicos del municipio de Vetas el 12 de Junio de 2009. La elección de los puntos de muestreo se realizó por dos motivos, el primero de ellos se estableció con base a la ubicación de las compañías extractoras de oro, en segundo lugar, zonas de relativa distancia al centro urbano que posibilitan un mayor contacto de la población con metales pesados provenientes de los procesos de extracción de oro.

La muestra 1 está localizada en la quebrada que cruza la vereda El Mortiño que se encuentra a 7 kilómetros del casco urbano del municipio. La muestra 2 está localizada en la quebrada La Laguna Seca, principal efluente del acueducto municipal ubicada en la parte sur oriental del casco urbano. Las muestras 3, 4, 5, 6,7 y 8 fueron tomadas durante el trayecto, a lo largo del río Volcán ubicado en el

¹ Fuente IGAC.

costado este del casco urbano que recorre las principales empresas extractoras de oro del municipio, por tanto, la muestra 3 se encuentra ubicada a tres metros del ingreso a la empresa reina de Oro, la muestra 4 localizada escasos siete metros de los efluentes de la empresa Reina de Oro, la muestra 5 se ubico entre las compañías Los Delirios y Trompeteros, La muestra 6 localizada entre las empresas Peter y Delirios, la muestra 7 tomada a tres metros de los efluentes de la compañía Providencia, la muestra ocho en la compañía providencia entre las plantas de trituración y cianuración. Y finalmente la muestra 9 fue tomada a un kilómetro de la unión de las quebradas el Volcán y Laguna Seca.

Figura 7. Zona de muestreo Municipio de Vetas (Santander).



3.5.3. Manejo de las Muestras.

Las muestras fueron recolectadas en frascos de vidrio de 500mL limpios y fijados con ácido nítrico concentrado, a una concentración de 0.1M.

A las muestras tomadas inmediatamente se les fue agregado 5 mL de ácido nítrico para su conservación, el análisis se realizó dentro de los siete subsiguientes días al muestreo.

3.5.4. Determinación de Mercurio en Muestras de Vetas (Santander).

Tras realizar análisis preliminares con diferentes soluciones estándar de mercurio y muestras de aguas de Bucaramanga, se logró determinar los parámetros óptimos más influyentes para el análisis Voltamperométrico de redisolución Anódica, los cuales se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Parámetros Voltamperométrico para la determinación de Mercurio

Volumen de la Muestra	10mL
Volumen de solución Estándar	50 μ L
Concentración Solución Estándar	1mg/L
Tiempo de Deposición	700s

La determinación de estos parámetros se realizó individualmente teniendo las siguientes consideraciones: A mayor Volumen de muestra mayor será la cantidad de mercurio presente (si es que lo hay), si el tiempo de electrodeposición aumenta entonces aumenta la posibilidad de reducir más mercurio sobre la superficie del electrodo de oro, el volumen de la solución estándar y su concentración permiten aproximarnos a los valores de las muestras y obtener valores más fiables solo si la cantidad de mercurio agregado es de la misma magnitud que la muestra.

Tabla 6. Contenido de Mercurio en las aguas analizadas por Voltamperometría de redisolución anódica.

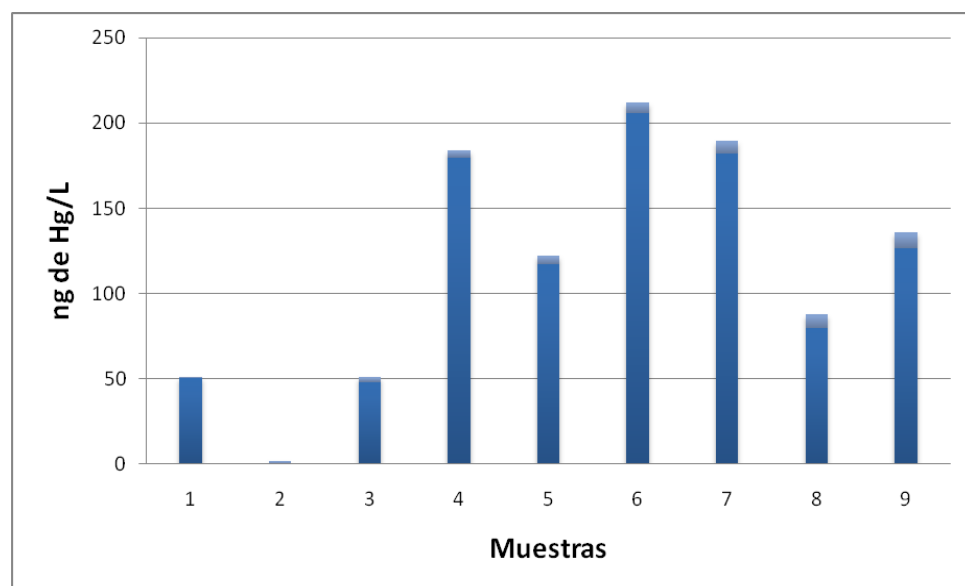
Muestra	Concentración (ng de Hg/L)	R.S.D (%)
1	50.3 ± 2,3	0.3
2	Missing Evaluation Values	
3	197.2 ± 2.9	6.1
4	413.175 ± 4.283	2.383
5	187.952 ± 0.787	0.673
6	487.799± 11.048	5.365
7	300.134 ± 2.016	1.105
8	160.543 ± 2.516	3.151
9	451.33 ± 0.604	0.476

Los resultados mostrados en la tabla 6 son el producto promedio de tres análisis consecutivos de cada muestra, utilizando limpieza entre cada determinación de los electrodos y la celda en una solución de ácido nítrico/agua en una relación de 1:1 durante un tiempo de cinco minutos. El término valores de evaluación no encontrados “missing evaluations values” es causado porque el equipo no encontró ninguna señal de corriente en el intervalo de potencial donde se presenta el mercurio, La obtención de este tipo de respuesta del equipo se da principalmente a que la solución no contiene este metal o porque su valor se encuentra por debajo del límite de detección del equipo.

Los resultados obtenidos muestran que las concentraciones en todos los puntos de análisis se encuentra por debajo de lo establecido en las normas, con lo cual se puede dar fe de el alcance de los proyectos practicados en el municipio de Vetas y el compromiso de las empresas extractoras de Oro para disminuir el uso mercurio y el cuidado de los efluentes hídricos de la región.

En la Figura 8 se presentan los análisis realizados ubicados de mayor a menor concentración de mercurio. En las muestras estudiadas las concentraciones de mercurio son muy variables de acuerdo a cada sitio, cambiando en un rango de 241ng/L hasta 48.067ng/L. Al comparar estos resultados con las leyes y decretos que regulan la concentración permisible donde estipula para aguas potables un contenido de mercurio no mayor a los 0.001mg/L, se obtiene que todas las muestras presentan niveles que no superan los valores establecidos, esto es producto y consecuencia de que la gran mayoría de empresas se han acoplado a los diferentes proyectos por la conservación del rio Suratá y sus efluentes.

Figura 8. Concentración de Mercurio en los diferentes puntos de Análisis.



Cabe resaltar que durante todo el recorrido del río el Volcán se puede apreciar un aumento considerable en la concentración de Mercurio durante el paso de la mina La Reina de Oro, causado principalmente por los procesos de amalgamación que aun continúa realizando dicha empresa. La cantidad de mercurio permanece presente en su curso hasta presentar nuevamente un leve aumento al pasar por la empresa Peter y Delirios y disminuye su concentración paulatinamente, pues es adsorbido por el medio ambiente.

4. CONCLUSIONES

En el desarrollo del proyecto se pudo dar a conocer las diferentes variables en el proceso Voltamperométrico de redisolución anódica identificando la función que cumplen en la cuantificación de mercurio.

Entre las variables más importantes cabe resaltar el tiempo de electrodeposición, esta nos permite obtener la calidad cuantitativa de los resultados ya que al aumentar el tiempo de deposición aumenta la cantidad de analito en la superficie del electrodo de trabajo, por ello se realizaron varias pruebas con unas soluciones de concentraciones pequeñas (ppb) y se obtuvo un valor óptimo prudente de electrodeposición que pudiera satisfacer tanto las necesidades cualitativas del proceso como la versatilidad y practicidad del análisis.

Por otra parte, para este trabajo no se realizaron determinaciones con el fin de obtener el electrolito soporte más representativo, pues en la literatura se encuentran incontables estudios sobre las características de soluciones electrolito en la determinación de mercurio; sin embargo, se tomó como electrolito soporte una solución que contenía 400 μ L de Na₂-EDTA 2H₂O de 0,1mol/L, 300 μ L de Acido Perclórico (HClO₄) y 1mL de Cloruro de Sodio (NaCl) a la cual se le realizó análisis Voltamperométrico, donde se observó que esta solución se mantenía estable durante los procesos de determinación y ayudaba notablemente a disminuir la resistencia eléctrica y a favorecer la migración de iones metálicos para la oxido-reducción del proceso.

Los resultados obtenidos se lograron bajo un estricto protocolo de limpieza asegurando la calidad de los datos y la fiabilidad de los resultados. Uno de los factores poco apreciables en la determinación de mercurio por Voltamperometría de redisolución anódica es la agitación de la muestra, no obstante, se realizó un

pequeño análisis donde se pudo determinar que al aplicar agitación bajo un tiempo considerablemente largo se logra obtener curvas Voltamperométricas más geométricas, mientras que para tiempos de agitación cortos las curvas tienden a distorsionarse, principalmente a la falta de homogeneidad en la concentración de la muestra y del electrolito soporte.

Otro de los aspectos más interesantes de la implementación de la Voltamperometría por redisolución anódica con adición estándar es su bajo costo en los equipos pues comparado con otros métodos de análisis como los de adsorción atómica su valor puede ser hasta cuatro veces menor. Así mismo este método Voltamperométrico en el análisis de aguas crudas y potables no requiere de preparación de la muestra implicando ahorro de tiempo, reactivos y evitando también la pérdida de analito por complejos procesos de extracción para el análisis de la sustancia de interés.

Los equipos de análisis Voltamperométrico como el Metrohm 746 VA Trace Analyzer muestran importantes características como lo son fácil transporte y mantenimiento así como su amplio rango de análisis que se encuentra hasta en partes por trillón (ppt) mostrando una vez más preeminencias sobre otros equipos en los cuales sus características robustas los hacen complejos para el transporte y poco sensibles para determinación de concentraciones pequeñas.

Finalmente podemos destacar, entre otras ventajas del análisis Voltamperométricos, los requerimientos bajos de seguridad y consumo de energía mínimos, que no produce llamas, ni altas temperaturas, ni gases inflamables ni peligro de explosión. Por todo lo anterior, para el desarrollo de este trabajo se decidió utilizar la técnica voltamperométrica de redisolución anódica en la determinación de mercurio en agua potable.

BIBLIOGRAFIA

1. COLOMBIA. MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución Número 2115. Bogotá: El Ministerio, 2007.
2. COLOMBIA. MINISTERIO DE LA PROTECCION SOCIAL, Grupo De Atención De Emergencias Y Desastres. Guías Para El Manejo De Urgencias Toxicológicas. Bogotá: Imprenta Nacional de Colombia, 2008.
3. DOMINGO, Félix .Aplicación De Métodos De Preconcentración /Determinación De Metales Pesados En Sedimentos Y Aguas: Membranas Líquidas-Espectroscopía Atómica Y Voltametría De Redisolución, 2006.Tesis Doctoral (Doctor en Ciencias y Tecnologías Químicas).Universidad de Cádiz de Cuba. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Analítica.
4. GOODMAN Y GILMAN. Las bases Farmacológicas de la Terapéutica. ed. medica panamericana. octava edición.1995
5. GREEN, Danielle. El Mercurio y sus ompuestos. UNited Satates Enviromental Protection Agen 19 Hime Page. Revisado marzo 7 de 2008
6. J. Bard, Allen, L.R., Faulkner. Electrochemical Methods Fundamentals and applications, 2 ed. Wiley, New York, 1990
7. JACKMAN, Mike. Capacitación en voltametría de arranque anódico, Unicef, 2002.

8. JAYARATNA, H. G. Determination of Trace Mercury by Anodic Stripping Voltammetry, Current Separations, vol. 16, N° 3, 1997.
9. ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD. Criterio de salud ambiental sinopsis y recomendaciones sobre nuevas investigaciones. n 362, 1998
10. METROHM. 746 VA Trace Analyzer/746 Stand Manual. Suiza.2009. www.metrohm.ch.
11. METROHM .Application Bulletin #96/4 e, Stripping Voltammetry Analysis of Mercury.Suiza 2009.www.metrohm.ch.
12. METROHM. Application Bulletin #96/5 e, Determination of Mercury at the rotating gold electrode by Anodic Stripping Voltammetry .Suiza www.metrohm.ch.
13. METROHM. Application Bulletin Note V-89Mercury in Waste Water2009. www.metrohm.ch.
14. PROTTI, Pierpaolo. Introduction to Modern Voltammetric and Polarographic Analysis Techniques, 4^o ed., Amel Electrochemistry, 2001.
15. SKOOG, Douglas A., HOLLER, James, NIEMAN, Timothy. Análisis Instrumental. 5^o ed. Mc. Graw-Hill / Interamericana, 1994.
16. ZOLOTOV, Y.A., KUZMIN, N.M. Preconcentration of Trace Elements. 1 ed. Elsevier. Amsterdam.1990.

ANEXOS

Anexo A. Límites máximos permisibles de metales pesados.

Elementos, compuestos químicos y mezclas de compuestos químicos diferentes a los plaguicidas y otras sustancias	Expresados como	Valor máximo aceptable (mg/L)
Antimonio	Sb	0,02
Arsénico	As	0,01
Bario	Ba	0,7
Cadmio	Cd	0,003
Cianuro libre y disociable	CN ⁻	0,05
Cobre	Cu	1,0
Cromo total	Cr	0,05
Mercurio	Hg	0,001
Níquel	Ni	0,02
Plomo	Pb	0,01
Selenio	Se	0,01
Trihalometanos Totales	THMs	0,2
Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)	HAP	0,01

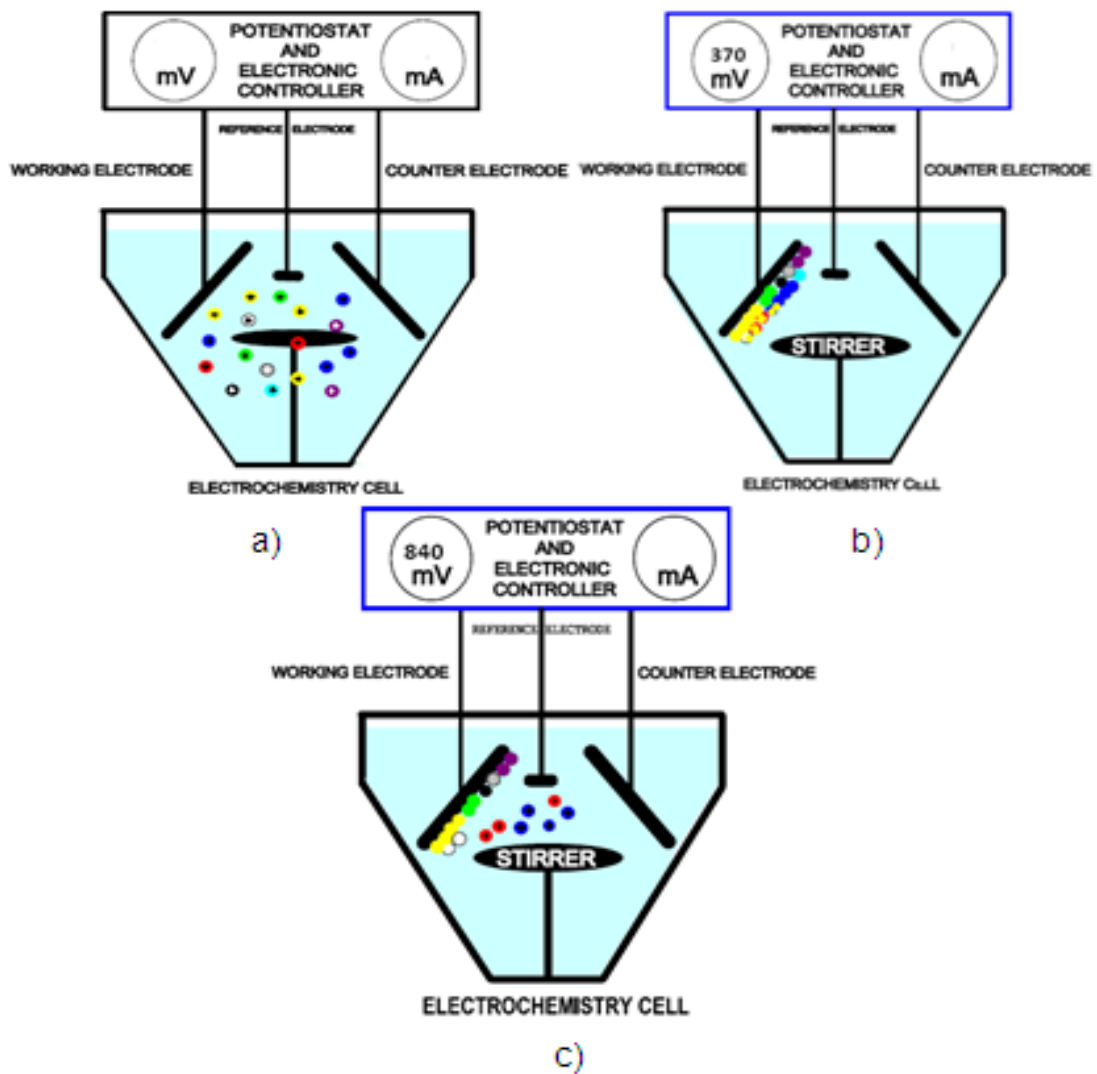
Anexo B. Equipo Metrohm 746 VA TRACE ANALYZER acoplado al instrumento de medición Stand VA 747.



Anexo C. Electrodo utilizado en la determinación de mercurio, de izquierda a derecha: electrodo de carbono vitrificado, electrodo de disco rotatorio de oro y electrodo de referencia.



Anexo D. Etapas en Voltamperometría de redisolución Anódica: a) Etapa de polarización de la muestra, b) Etapa de reducción de los iones de interés y preconcentración en el electrodo de trabajo, c) Etapa de barrido para la determinación de la concentración del analito de interés.



Anexo E. Caracterización de las muestras provenientes de Vetas.

	Conductividad	PH	Temperatura (C)
Muestra1	42.6	7.58	11
Muestra 2	23.9	7.62	11.3
Muestra 3	21.7	7.71	12
Muestra 4	23.6	7.4	12.5
Muestra 5	23.8	7.3	12.8
Muestra 6	22.5	7.5	13.6
Muestra 7	22.9	7.4	14.6
Muestra 8	24.3	7.5	14.2
Muestra 9	24.5	5.1	14.1

