

**IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO VOLTAMPEROMETRÍA DE
REDISOLUCIÓN ANÓDICA PARA DETERMINAR PLOMO Y CADMIO EN
AGUAS DE ANÁLISIS DEL LABORATORIO DEPARTAMENTAL DE SALUD
PÚBLICA**

**CARMEN SOFÍA SILVA SÁNCHEZ
IVETTE LORAINÉ CHAPARRO JAIMES**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE FISCOQUIMICAS Y CIENCIAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA Y QUIMICA
BUCARAMANGA**

2015

**IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO VOLTAMPEROMETRIA DE
REDISOLUCIÓN ANÓDICA PARA DETERMINAR PLOMO Y CADMIO EN
AGUAS DE ANÁLISIS DEL LABORATORIO DEPARTAMENTAL DE SALUD
PÚBLICA**

**TESIS DE PROYECTO DE GRADO
MODALIDAD: PRACTICA EMPRESARIAL**

**CARMEN SOFÍA SILVA SÁNCHEZ
IVETTE LORAINE CHAPARRO JAIMES**

**Trabajo de grado presentado como requisito
Para optar el título de Ing. Química y Química**

Directores:

**Dionisio Laverde Cataño, Ing. Químico, ph. D
Marianny Yajaira Combariza Montañéz, Química, ph. D**

Codirector:

Freddy Andrés Blanco, Químico, Magister en Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE FISICOQUIMICAS Y CIENCIAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA Y QUIMICA
BUCARAMANGA**

2015

DEDICATORIA

A mis queridos padres Olga María Sánchez y Waldo Silva López, quienes me animaron a no darme por vencida y siempre me apoyaron con su dedicación y lucha incondicional para que terminara mi carrera; todo mi esfuerzo es por ustedes, ahora puedo decir... lo logramos.

A mis hermanos Waldo y Daniel que me acompañaron en este camino, juntos apoyándonos siempre.

A Juan Carlos Gutiérrez porque me brindó su ayuda incondicional, me acompañó a luchar por mi sueño y me mostró que siempre se puede.

A Carlos Andrés Zarate que con su cariño, apoyo y consejos se volvió inolvidable en mi vida, agradezco haberte conocido.

SOFIA.

A DIOS por ser la luz y guía de mi vida.

*A mis padres Hermes Chaparro y Lola Jaimes por su apoyo, amor y
confianza durante toda mi carrera.*

*A mis hermanas Eilen Karime y Lizeth Tatiana por apoyarme siempre y
en quienes espero ser su ejemplo.*

A mi tío Olgier y mi abuelita Josefa por sus oraciones y consejos.

*A Humberto por su confianza, compañía y especialmente por
permitirme ser parte de su vida.*

*A mis amigos Juan Ricardo, Sergio, Ricardo, William, Johansson, Luis,
Edwin y José Iván (Q.E.P.D) por su amistad incondicional, consejos y
enseñanzas durante mi carrera.*

AGRADECIMIENTOS

A Dios por iluminarnos y darnos la sabiduría para terminar exitosamente esta etapa de nuestras vidas.

A nuestros padres por su confianza, paciencia y apoyo incondicional en todo momento.

A los profesores Marianny Yajaira y Dionisio Laverde, directores de este proyecto por apoyarnos con sus conocimientos y enseñanzas.

Al Químico Freddy Andrés Blanco, codirector del proyecto por sus consejos, enseñanzas, apoyo incondicional y sobre todo su paciencia.

A Hugo Gualdrón, químico de soporte técnico y analítico de Polco S.A. por su asesoría y colaboración.

A la Doctora Leonor Chacón Líder del programa laboratorio departamental de salud pública por permitirnos realizar el proyecto.

A la secretaria de salud pública del municipio de Barrancabermeja por su colaboración.

Y a todas las personas que de una u otra forma colaboraron en este proyecto.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	21
1. MARCO DE REFERENCIA Y ESTADO DEL ARTE	22
1.1 PRESENTACION DE LA EMPRESA	22
1.2 PLANTEAMIENTO Y JUSTIFICACION DEL PROBLEMA	22
1.3 OBJETIVOS.....	23
1.3.2. Objetivos específicos	23
1.4. PLOMO	24
1.5 CADMIO.....	24
1.6. LEGISLACIÓN Y LÍMITES ACEPTABLES DE PLOMO Y CADMIO	25
1.7 VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA	25
1.7.1 Interferencias	27
1.7.2 Ventajas y desventajas	27
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	29
2.1 EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS.....	29
2.1.1 Equipos y materiales de laboratorio	29
2.1.2 Analizador de trazas para voltamperometria METROHM 746.	29
2.1.3 Sistema celda electroquímica (STAND VA 747).....	29
2.1.4 Electrodo de referencia (Ag/AgCl).....	29
2.1.5 Electrodo auxiliar (Pt).....	30
2.1.6 Electrodo de trabajo (Hg).	30
2.1.7. Material de vidrio.....	30
2.1.8 Reactivos	30
2.1.9 Soluciones preparadas en el laboratorio.	30
2.1.10 Manejo y disponibilidad de los residuos	30
2.2. REVISIÓN DEL PROCEDIMIENTO DEL MÉTODO A IMPLEMENTAR	30
2.3 DETERMINACIÓN DE PLOMO Y CADMIO MEDIANTE EL MÉTODO 231/2e	31

2.4 IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA DE PULSO DIFERENCIAL PARA LA CUANTIFICACIÓN DE Pb Y Cd EN EL AGUA NATURAL Y POTABLE	31
2.5 AJUSTE CONDICIONES ÓPTIMAS DE ANÁLISIS.....	32
2.6 DETERMINACIÓN DE LAS FIGURAS ANALÍTICAS DE MERITO.....	32
2.6.1 linealidad y sensibilidad del método	33
2.6.2 Determinación de los límites de detección y cuantificación del método para cada metal	33
2.6.3 Precisión	33
2.6.4 Exactitud del método.....	34
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	35
3.1 AJUSTE CONDICIONES ÓPTIMAS DE ANÁLISIS.....	35
3.1.1 Optimización de PH.....	35
3.1.2 Optimización tiempo y potencial de electrolisis.....	35
3.1.3 Optimización velocidad y tiempo de agitación	36
3.1.4 Optimizar tiempo entre pulsos	36
3.1.5 Optimizar tiempo de vida entre pulso	37
3.1.6 Optimización del tamaño de la gota de mercurio (Hg).	37
3.2 DETERMINACIÓN DE LAS FIGURAS ANALÍTICAS DE MÉRITO.....	37
3.2.1 Evaluación de la linealidad y de la sensibilidad del método.....	37
3.2.2 Determinación de límites de detección y cuantificación del método.	39
3.2.3 Evaluación de la precisión del sistema	41
3.2.4 Evaluación de la exactitud del método mediante el porcentaje de recuperación.	45
CONCLUSIONES	46
RECOMENDACIONES	48
BIBLIOGRAFÍA	49
ANEXOS.....	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Voltamperometría de redisolución anódica del Pb^{2+} y cd^{2+}	27
Figura 2. Voltamperograma estándar mixto obtenido en el equipo Metrohm 746	31
Figura 3. Procedimiento utilizado en la implementación del método voltamperométrico.....	32

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Evaluación de la linealidad y sensibilidad del método para la cuantificación de Cd.....	38
Tabla 2. Evaluación de la linealidad y sensibilidad del método para la cuantificación de Pb.....	38
Tabla 3. Evaluación de la linealidad y sensibilidad del método para la cuantificación de Cd a bajas concentraciones	39
Tabla 4. Evaluación de la linealidad y sensibilidad del método para la cuantificación de Pb a bajas concentraciones.....	40
Tabla 5. Resultados límite de detección y cuantificación del Cd	41
Tabla 6. Resultados límite de detección y cuantificación del Pb	41
Tabla 7. Resultados precisión del sistema	42
Tabla 8. Resultados precisión intermedia del sistema para las concentraciones de Cd en el estándar mixto	42
Tabla 9. Resultados precisión intermedia del sistema para las concentraciones de Pb en el estándar mixto.....	43
Tabla 10. Resultados precisión del método para cadmio	43
Tabla 11. Resultados precisión del método para Plomo.....	43
Tabla 12. Resultados precisión intermedia del método para Cd.	44
Tabla 13. Resultados precisión intermedia del método para Pb	44

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Lavado del material volumétrico u otros	52
ANEXO B. Preparación de Soluciones	53
ANEXO C. Estimación del intervalo de respuesta lineal, y de la sensibilidad del método.....	54
ANEXO D. Evaluación de los límites de detección y cuantificación	56
ANEXO E. Calculo de la precisión.....	57
ANEXO F. Evaluación de la exactitud.....	58
ANEXO G. Voltamperograma obtenido en el equipo Metrohm 746 a una velocidad de agitación de 500 rpm	59
ANEXO H. Analizador de trazas para voltamperometría Metrohm 746	60
ANEXO I. Resultados porcentajes de recuperación de Cadmio en las muestras .	61
ANEXO J. Resultados porcentajes de recuperación de Plomo en las muestras ..	62

LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

VA: Analizador Voltamperométrico

MEAS: Tiempo de Electrólisis

U. meas: Potencial de Electrólisis

Rot. Speed: Velocidad de Agitación

t. Stir: Tiempo de Homogenización

pH: Potencial de Hidrógeno

t. Step: Tiempo entre Pulsos

t. Pulso: Tiempo de vida del Pulso

Cd: Cadmio

Pb: Plomo

Cr: Cromo

Hg: Mercurio

Cu: Cobre

Zn: Zinc

Ni: Níquel

Pt: Platino

Ag: Plata

AgCl: Cloruro de Plata

KCl: Cloruro de Potasio

Pb (NO₃)₂: Nitrato de Plomo

Cd (NO₃)₂: Nitrato de Cadmio

HNO₃: Ácido Nítrico

Mⁿ⁺: Metal

e⁻: Electrón

n: Número de electrones transferidos

r: Coeficiente de Correlación

r²: Coeficiente de Determinación

CV%: Coeficientes de Variación

LCM: Límite de Cuantificación del Método

LDM: Límite de Detección del Método

%R: Porcentaje de Recuperación

S: Desviación Estándar

µg: Microgramos

µL: Microlitros

µm: Micrómetros

mL: Mililitros

°C: Grados Centígrados

mg: Miligramos

rpm: Revoluciones por Minuto

mV: Milivoltios

s: Segundos

ms: Milisegundos

mm²: Milímetros Cuadrados

L: Litro

E: Potencial de electrodo

C_{Hg}: Concentración del metal reducido en el mercurio

i_L: Corriente Límite

t_d : Tiempo de acumulación

F: Constante de Faraday

V_{Hg} : Volumen electrodo de Mercurio

t_M : Concentración del Analito en la Solución

t_{dep} : Tiempo de Deposición

HMDE: Electrodo de Gota Suspendida de Mercurio

DME: Electrodo de Gota de Mercurio

I_d : Corriente de Difusión

$E_{1/2}$: Potencial de Media Onda

ICP: Emisión Atómica con plasma por Acoplamiento Inductivo

VRA: Voltamperometría de Redisolución Anódica

APR: Análisis Potenciométrico de Redisolución

DPASV: Voltamperometría de Redisolución Anódica de Pulso Diferencial

RESUMEN

TITULO: IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA PARA DETERMINAR PLOMO Y CADMIO EN AGUAS DE ANÁLISIS DEL LABORATORIO DEPARTAMENTAL DE SALUD PÚBLICA*

AUTORES: CHAPARRO JAIMES, Ivette Loraine

SILVA SÁNCHEZ, Carmen Sofía**

PALABRAS CLAVES: voltamperometría de redisolución anódica, electrodo de gotas de mercurio, cadmio, plomo, legislación colombiana

En este trabajo se reporta la implementación de una metodología analítica basada en electroquímica para la determinación de Pb y Cd y su aplicación al análisis de muestras de agua suministradas por el laboratorio departamental de salud pública. Entre los contaminantes presentes en las aguas se encuentran metales pesados como Cd y Pb. Por lo tanto resulta pertinente que las entidades de control, como las secretarías departamentales y municipales de salud pública establecidas por la legislación Colombiana mediante la resolución **2115 del 2007**, desarrollen métodos analíticos prácticos, rápidos, eficientes y sensibles que permitan la cuantificación de estos contaminantes y el control de la calidad del agua de las fuentes hídricas afectadas.

Por tal motivo se implementó el método voltamperometría de redisolución anódica en el Laboratorio Departamental de Salud Pública para la determinación de la concentración de cadmio y plomo en muestras de agua. Para la implementación se empleó el equipo **Metrohm 746 VA Trace Analyzer**, que es un analizador de trazas voltamperométrico acoplado a un sistema de celda electroquímica **Stand VA 747**, y se ajustaron parámetros como: tiempo de electrólisis del cadmio y plomo (**MEAS**), potencial de electrólisis (**U. meas**), velocidad de agitación (**rot. Speed**), tiempo de homogenización (**t.stir**), pH óptimo de trabajo, tiempo entre pulsos (**t. step**), tiempo de vida del pulso (**t. pulso**), la precisión y exactitud de las técnicas; determinando las concentraciones de cadmio y plomo en las muestras de agua por el método de adición estándar.

* Proyecto de grado. Modalidad: Practica empresarial

** Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio Departamental de Salud Pública, Directores: Yajaira Combariza, Dionisio Laverde.

ABSTRACT

TITLE: IMPLEMENTATION OF ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY METHOD TO DETERMINE LEAD AND CADMIUM IN WATERS OF ANALYSIS OF DEPARTMENTAL PUBLIC HEALTH LABORATORY*

AUTHORS: CHAPARRO JAIMES, Ivette Loraine
SILVA SÁNCHEZ, Carmen Sofia**

KEY WORDS: Anodic stripping voltammetry, hanging mercury drop electrode, cadmium, lead, Colombian law

This work reports the implementation of an electrochemical based analytics methodology used for determining the presence of lead (Pb) and cadmium (Cd); and its application in the water analysis on samples provided by departmental public health laboratory. Some heavy metals like Cd and Pb are found among the contaminants in the water. Because of that, it is necessary that the governmental control offices, such departmental and municipal public health secretaries, established by Colombian Law on the resolution **2115 of 2007**; to accomplish practical, fast, efficient, and sensitive analytical methods that allow the measurement of these contaminants and the water quality control on the affected resources.

Due to the above reasons the anodic stripping voltammetry method was implemented in the Public Health Departmental Laboratory in order to determine of the cadmium and lead present in water samples. For the implementation the equipment **Metrohm 746 VA Trace Analyzer** was used, which is a trace voltammetric analyzer coupled to an electrochemical cell system VA Stand 747, and several parameters such as cadmium and lead electrolysis time (**MEAS**), electrolysis voltage (**U. meas**), homogenization time (**t. stir**), homogenization sweep (**rot. speed**), optimal pH at work, time interval for voltage step (**t. step**), pulse time (**t. pulse**), the precision and accuracy of the techniques, were set; determining the concentrations of cadmium and lead in water samples by standard addition method.

* Degree project. Modality: Practice enterprise

** School of chemical engineering, Departmental Public Health Laboratory, Directed by: Yajaira Combariza, Dionisio Laverde.

INTRODUCCIÓN

Uno de los principales problemas que enfrenta hoy la humanidad es la escasez de agua potable debido a la contaminación, el aumento de la población humana y el calentamiento global. Como consecuencia de esta situación se generan problemas de salud se impacta negativamente las condiciones económicas, el entorno social, el medio ambiente y se disminuye la calidad de vida^{1 2}

Sumado a esto solo el 0,62% del agua del planeta es apta para el consumo humano, y esta pequeña fracción está amenazada debido al incontrolado vertimiento de desechos generados como producto de las actividades diarias del ser humano, aumentando así las aguas negras y residuales.³

Entre los contaminantes que se están vertiendo en las fuentes hídricas se encuentran metales tóxicos como el plomo, cadmio, plata, mercurio etc., los cuales son nocivos para el medio ambiente y causan graves efectos en la salud pública debido a su bioacumulación en órganos como el hígado, riñón y corazón

Por estas razones la determinación de la concentración de metales en el agua es de vital importancia. Desde el punto de vista analítico resulta atractivo el desarrollo de nuevos métodos de cuantificación que sean sensibles, eficientes y rápidos, cuando se comparan con los ya establecidos.

La voltamperometría de redisolución anódica es una buena alternativa para el análisis de trazas de metales en el agua, gracias a su velocidad, simplicidad, bajo costo, alta sensibilidad y capacidad para determinar simultáneamente varios analitos⁴.

¹ Food and Agriculture Organization of the United Nations. Review of World Water Resources by Country. Rome 2003. pp. 3-7.

² Instituto de Hidrología, Meteorología y estudios ambientales, IDEAM. Estudio Nacional del Agua. Bogotá, 2010. pp. 4-29.

³ Informe de las Naciones Unidas Sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo: Agua para Todos Agua Para la Vida. (2003) p.4-8

⁴ MORENO, M.; HOYOS, O.L.; CUERVO, G. Determinación Simultánea de Cadmio y Plomo por Voltamperometría de Redisolución Anódica de Pulso Diferencial en Lixiviados del Relleno Sanitario de Popayán. En: innovación año 19. Vol. 2. (2007) p. 7-14

1. MARCO DE REFERENCIA Y ESTADO DEL ARTE

1.1 PRESENTACION DE LA EMPRESA

El Laboratorio departamental de salud pública de Santander hace parte de la red nacional de laboratorios es el encargado de apoyar actividades de vigilancia epidemiológica en términos de enfermedades que sean de interés en salud pública. De igual manera, presta servicios de análisis diagnósticos, control de calidad de muestras que hacen llegar otros laboratorios clínicos así como las que provienen de las Instituciones Prestadoras de Servicios de Salud (IPS).

El laboratorio trabaja en diferentes áreas tales como: virología, parasitología, micobacterias, toxicología, entomología, aguas y alimentos, entre otras.

Para el caso de Aguas, se trabaja en el análisis del agua y monitoreo en el departamento desde lo microbiológico y sus características físicas químicas.

El LDSP, Aunado a lo anterior brinda capacitación y asesoría especializada en temas de investigación, como también se encarga de supervisar a los bancos de sangre, laboratorios clínicos y de alimentos⁵.

1.2 PLANTEAMIENTO Y JUSTIFICACION DEL PROBLEMA

La necesidad de implementar un método práctico y de fácil aplicación en el Laboratorio Departamental de salud pública, obedece al alto crecimiento del uso indiscriminado de sustancias químicas en algunos sectores industriales a nivel regional. Por otra parte, la legislación colombiana hace referente a este caso, dando a conocer una resolución que obliga a controlar la calidad del agua y sus

⁵ [Online]: <http://www.observatorio.saludsantander.gov.co/> [consultado el 25 de enero del 2015]

características. La Voltamperometría surge como un método práctico debido a su sencillez y a su bajo costo de inversión, comparado con otros métodos que requieren tratamientos previos de las muestras y que vienen siendo usados por el laboratorio departamental de salud pública.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo general. Implementar un método Voltamperométrico para la identificación y cuantificación de plomo y cadmio presente en aguas analizadas en el LABORATORIO DEPARTAMENTAL DE SALUD PÚBLICA DE SANTANDER.

1.3.2. Objetivos específicos. Implementar el método de voltamperometría de redisolución anódica con electrodo de gota de mercurio en el modo HMDE (Hanging Mercury Drop Electrode).

Identificar los diferentes parámetros de medición que influyen en el adecuado funcionamiento del equipo para la determinación de plomo y cadmio.

Programar la secuencia de operación de las etapas y procedimientos a seguir en la determinación de plomo y cadmio en el equipo Voltamperométrico METROHM 746 VA TRACE ANALYZER.

Determinar la repetitividad y reproducibilidad del método por adición estándar y calcular la concentración de las muestras problema.

Verificar que las concentraciones de plomo y cadmio en el agua analizada no excedan los límites establecidos por la legislación colombiana.

1.4. PLOMO

Es un metal pesado tóxico, bioacumulable, sin ninguna función biológica, del que actualmente se producen industrialmente 43 millones de toneladas/año. El plomo forma complejos con baja solubilidad con sustancias como los carbonatos, sulfatos e hidróxidos.

La contaminación por plomo en el agua es debida a procesos como la combustión de la gasolina, vertimientos provenientes de industrias, de construcción, la automotriz, la metalmecánica, la minería, la fundición, la corrosión de tuberías, los perdigones de cartuchos utilizados en la caza, entre otras^{6 7}.

Un nivel elevado en la concentración de plomo en el agua es peligroso para la salud humana debido a que afecta el sistema nervioso y cardiovascular, la reproducción, la síntesis de la hemoglobina, se acumula en los huesos, sustituye al calcio y el zinc, causa neurotoxicidad e hipertensión e inhibe distintas enzimas, además de tener efectos carcinogénicos.

1.5 CADMIO

Es un metal pesado tóxico, bioacumulable y sin ninguna función biológica, la contaminación por cadmio en el agua es debida a los efluentes generados por la fundición de Cu, Zn, Pb y Ni, vertimientos provenientes de industrias de acabado de metales, de electrónica, de fabricación de pigmentos, de baterías, de plaguicidas, de la combustión de plásticos y del humo del tabaco. Adicionalmente es emitido por fuentes naturales como los volcanes y las rocas.

Un nivel elevado en la concentración de cadmio en el agua es peligroso para la salud humana debido a que induce daños en el aparato digestivo, en los riñones, en los huesos produciendo descalcificación, osteoporosis y lesiones en la medula

⁶ COREY, G. Efectos para la Salud del Plomo. [On-line]: www.cepis.org

⁷ GARCÍA, JP. Estado Actual de la Contaminación por Metales Pesados y Pesticidas Organoclorados en el Parque Natural de Monfrague. (2002) trabajo de grado (Veterinaria) Universidad de Extremadura

ósea, inhibe procesos enzimáticos sustituyendo metales esenciales como el Zn, forma proteínas cortas debido a su afinidad con el grupo sulfhidril, afecta el pulmón y favorece la formación de cáncer en este órgano⁸.

1.6. LEGISLACIÓN Y LÍMITES ACEPTABLES DE PLOMO Y CADMIO

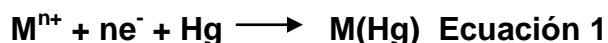
La legislación Colombiana mediante el ministerio de la protección social, ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial en la resolución número **2115 artículo 5º del 22 junio 2007** establece dentro de las características químicas del agua para consumo humano niveles de *0.003 mg/L para el cadmio y 0,01 mg/L para el plomo*⁹.

Por otra parte, el decreto Colombiano **1594 de 1984** establece que las concentraciones permitidas en el agua destinada al uso humano y doméstico son de *0.01 mg/L para el cadmio y 0,05 mg/L para el plomo*¹⁰.

1.7 VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA

El proceso se realiza mediante las siguientes etapas:

En la primera etapa se depositan o acumulan los analitos de interés mediante su reducción a un potencial negativo controlado, y se forma una amalgama cuando se trabaja con un electrodo de mercurio o un depósito metálico si es un electrodo sólido¹¹.



⁸ GARCÍA, JP. Estado Actual de la Contaminación por Metales Pesados y Pesticidas Organoclorados en el Parque Natural de Monfrague. (2002) trabajo de grado (Veterinaria) Universidad de Extremadura

⁹ COLOMBIA. MINISTERIO DE PROTECCIÓN. Resolución 2115 del 2007

¹⁰ COLOMBIA. MINISTERIO DE SALUD. Decreto Reglamentario No. 1594 del 26 de junio de 1984. Bogotá: El ministerio, 1984.

¹¹ SKOOG, D.; HOLLER, F.; NIEMAN, T. Principios de Análisis Instrumental. Ed. Mc Graw Hill, España, 2001. 5 edición. p. 691-724

Durante este paso para mejorar la reproducibilidad y repetitividad es importante controlar el potencial del electrodo, el tamaño de la gota, el tiempo de electrolisis, el tiempo de acumulación, la temperatura, y la velocidad de agitación.

La concentración del metal reducido en el mercurio, C_{Hg} , viene dada por la ley de Faraday:

$$C_{\text{Hg}} = \frac{i_L t_d}{nFV_{\text{Hg}}} \quad \text{Ecuación 2}$$

i_L es la corriente límite para la deposición del metal, t_d es la duración del período de acumulación, n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday y V_{Hg} el volumen del electrodo de mercurio¹².

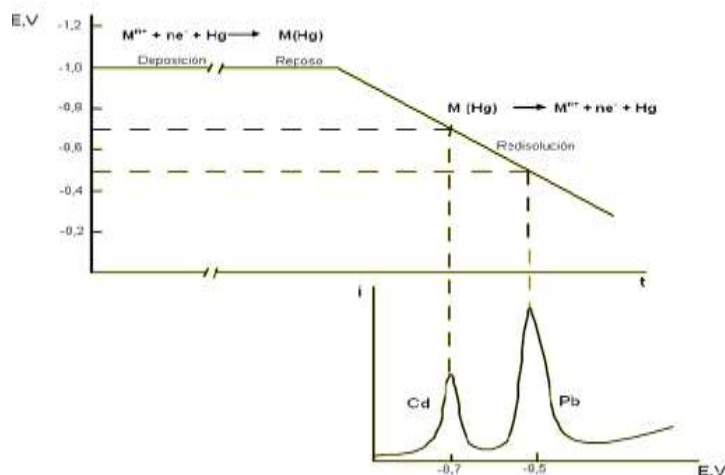
Posteriormente se establece un tiempo de reposo de 30 segundos para permitir que el sistema se estabilice y equilibre, después comienza la etapa de redisolución aplicándose una onda de potencial en la dirección positiva. Al alcanzar el valor de potencial estándar de oxidación para cada metal, éste es redisuelto desde la superficie de la gota de mercurio a la solución



En la tercera etapa se registran las curvas de corriente versus potencial, el área de los picos de intensidad de corriente obtenidos es proporcional a la concentración de los analitos en la solución. .

¹² BRAININA, Kh.Z.; STOZHKO, N.Yu.; BELYSHEVA, G.M.; INZHEVATOVA, O.V.; KOLYADINA, L.I.; CREMISINI, C.; GALLETI, M. Determination of Heavy Metals in Wines by Anodic Stripping Voltammetry with Thick-film Modified Electrode. En: Analytica Chimica Acta. (2004) p. 227-234

Figura 1. Voltamperometría de redisolución anódica del Pb^{2+} y Cd^{2+} ¹³



1.7.1 Interferencias. La principal interferencia en este método es el oxígeno que debido a su poder oxidante, evita la reacción entre las gotas de mercurio y el analito de interés. En matrices complejas compuestos tales como: ácidos húmicos, picrato, titanio, sulfonatos y surfactantes etc., interfieren debido a que forman complejos o quelatos con los metales presentes, adhiriéndose a la superficie del electrodo, perdiéndose la actividad y afectando la reproducibilidad de los resultados ^{14 15}.

1.7.2 Ventajas y desventajas. Entre las ventajas que se obtienen al trabajar con este método se encuentran: la selectividad para un estado de oxidación característico de un analito de interés; la posibilidad de trabajar con diferentes señales de excitación en el electrodo, lo cual mejora la sensibilidad y la selectividad; los bajos límites de detección con la preconcentración del analito durante la etapa de deposición; la precisión para la determinación de metales a nivel traza y ultra-traza; la capacidad de determinación multielemental; el mínimo

¹³ HERNANDEZ, Lucas.; GONZALES, Claudio. Introducción al Análisis Instrumental. Editorial Ariel S.A., España, 2002. p.p. 267-321

¹⁴ PRAVDA, M.; VYTRAS, K. Application of Stripping Voltammetry to Trace Lead Analysis in Intermediates and Final Products of Syntheses of Pharmaceuticals. En: Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. (1996) p. 765-771

¹⁵ PANIGATI, M.; PICCONE, M.; D'ALFONSO, G.; ORIOLI, M.; CARINI, M. Determination of Lead and Cadmium in Titanium Dioxide by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry. En: Talanta. (2002) p. 481-488

pretratamiento requerido para la muestra; y el bajo costo de los equipos utilizados^{16 17}.

Entre las desventajas del método están la alta toxicidad del mercurio que limita su uso como electrodo de trabajo y la necesidad de eliminar el oxígeno de la solución debido a que es una interferencia para la aplicación del método¹⁸¹⁹.

¹⁶ MARTINOTTI, W.; QUEIRAZZA, G.; GUARINONI, A.; MORI, G. In-flow Speciation of Copper, Zinc, Lead and Cadmium in Fresh Waters by Square Wave Anodic Stripping Voltammetry Part II. Optimization of Measurement Step. En: *Analytica Chimica Acta*. (1995) p. 183-191

¹⁷ LOCATELLI, C.; TORSI, G. Determination of Se, As, Cu, Pb, Cd, Zn and Mn by Anodic and Cathodic Stripping Voltammetry in Marine Environmental Matrices in the Presence of Reciprocal Interference. Proposal of a New Analytical Procedure. En: *Microchemical Journal*. (2000) p. 293-303

¹⁸ LEGEAI, S.; VITTORI, O. A Cu/Nafion/Bi Electrode for on-site Monitoring of Trace Heavy Metals in Natural Waters using Anodic Stripping Voltammetry: An Alternative to Mercury-based Electrodes. En: *Analytica Chimica Acta*. (2006) p. 184-190

¹⁹ SONTALIA, P.; MCGAW, E.; SHOW, Y.; SWAIM, G. Metal ion Analysis in Contaminated Water Samples using Anodic Stripping Voltammetry and a Nanocrystalline Diamond Thin-film Electrode. En: *Analytica Chimica Acta*. (2004) p. 35-44

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS

2.1.1 Equipos y materiales de laboratorio. Los materiales y equipos de laboratorio utilizados en la implementación del método voltamperométrico fueron: Material de vidrio volumétrico aforado clase A, analizador de trazas voltamperométrico modelo 746 marca Metrohm, sistema de celda electroquímica modelo 747 marca Metrohm, electrodo de referencia Ag/AgCl marca Metrohm, Electrodo auxiliar de Pt marca Metrohm, Electrodo de trabajo de Hg marca Metrohm, pH metro Hanna modelo HI 8014 con electrodo HI 1332 B, balanza analítica mettler Toledo modelo AB54-S, y cabina de extracción.

2.1.2 Analizador de trazas para voltamperometria METROHM 746. El analizador de trazas para voltamperometría (**METROHM 746 VA TRACE ANALYZER**) es un instrumento de medición controlado por un microprocesador, que permite realizar la determinación de concentración de metales de forma rápida y precisa. Posee una interface de fácil acceso, con un teclado piezoeléctrico y una pantalla LCD iluminada. (Ver **Anexo 8**)

2.1.3 Sistema celda electroquímica (STAND VA 747). En este sistema se realizan las medidas de corriente y potencial, además se desarrollan las reacciones electroquímicas.

2.1.4 Electrodo de referencia (Ag/AgCl). Fabricado con diafragma cerámico tipo D, posee un soporte lleno con una solución estándar de KCl 3 mol/L, su potencial permanece constante debido a una muy alta resistencia eléctrica del circuito que lo contiene, por lo tanto la corriente que circula por el electrodo se considera despreciable.

2.1.5 Electrodo auxiliar (Pt). Este electrodo se encarga de conducir la electricidad desde la fuente de la señal a través de la solución hasta el electrodo de trabajo.

2.1.6 Electrodo de trabajo (Hg). Es un electrodo de gotas de mercurio que opera en el modo (HMDE), que consta de un capilar de vidrio conectado mediante un tubo de teflón a un depósito de mercurio.

2.1.7. Material de vidrio. Para el material de vidrio empleado (pipetas, balones, vasos de precipitado, vessel) se siguió el procedimiento de limpieza establecido (ver **Anexo 1**) con el fin de evitar interferencias por contaminación de los metales analizados.

2.1.8 Reactivos. Los reactivos utilizados en el desarrollo del proyecto fueron: solución estándar de plomo $[Pb(NO_3)_2]$ de 1000 mg/L, solución estándar de cadmio $[Cd(NO_3)_2]$ de 1000 mg/L, cloruro de potasio, hidróxido de sodio, ácido acético, ácido nítrico 65% y soluciones de pH certificadas de 4, 7 y 10.

2.1.9 Soluciones preparadas en el laboratorio. Se prepararon las soluciones de acuerdo al procedimiento de referencia utilizado en la implementación de este proyecto (Ver **Anexo 2**).

2.1.10 Manejo y disponibilidad de los residuos. Debido principalmente a la toxicidad de los metales, fue necesario realizar un control, tratamiento y eliminación adecuada de los mismos de acuerdo con el plan de manejo de residuos del Laboratorio Departamental de Salud Pública.

2.2. REVISIÓN DEL PROCEDIMIENTO DEL MÉTODO A IMPLEMENTAR

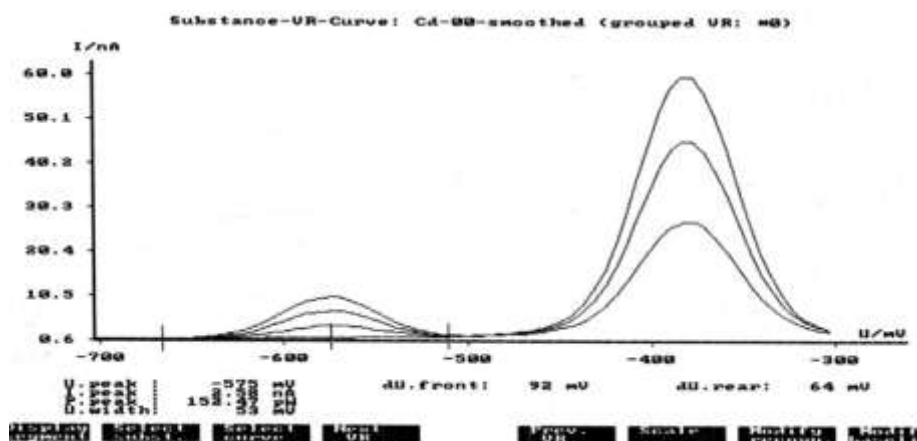
El procedimiento que se implementó para la determinación de concentraciones de plomo y cadmio en el agua potable y cruda en el Laboratorio departamental de

Salud pública, está basado en el boletín de aplicación **231/2e** de Metrohm el cual es acorde a la norma **DIN 38406 parte 16**²⁰.

2.3 DETERMINACIÓN DE PLOMO Y CADMIO MEDIANTE EL MÉTODO 231/2e

Se añaden sucesivamente a la celda polarográfica 10 mL de agua desionizada, 1 mL de electrolito soporte y 100 μ L de muestra. El pH de la solución se ajustó a 4.60 con hidróxido de sodio al 30%. Finalmente, mediante el método de adición estándar y ajustada la programación en el equipo analizador de trazas voltamperométrico (modo determinación), se determinó la concentración de los metales mediante adiciones de 100 μ L de patrón mixto de Pb y Cd (0.5 mg/L Pb/0.1 mg/L Cd).

Figura 2. Voltamperograma estándar mixto obtenido en el equipo Metrohm 746

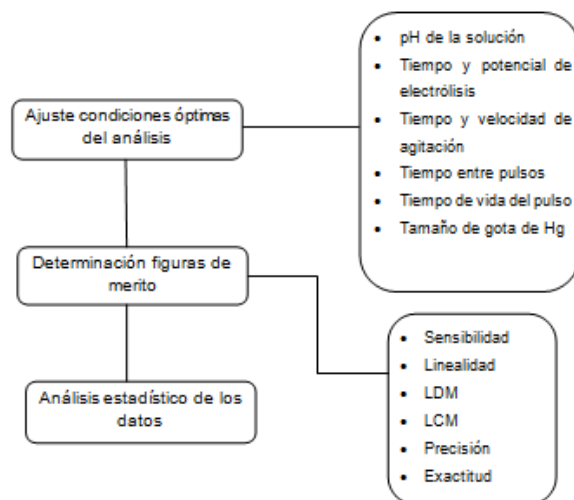


2.4 IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA DE PULSO DIFERENCIAL PARA LA CUANTIFICACIÓN DE Pb Y Cd EN EL AGUA NATURAL Y POTABLE

El procedimiento para la implementación del método se describe en la **figura 3**.

²⁰ [Online]:<http://productos.metrohm.com> [consultado el 10 de junio del 2013] Boletín de Aplicaciones de Metrohm 231/2 e

Figura 3. Procedimiento utilizado en la implementación del método voltamperométrico.



2.5 AJUSTE CONDICIONES ÓPTIMAS DE ANÁLISIS

Las condiciones óptimas se confirmaron experimentalmente mediante ensayos repetitivos del estándar mixto de Pb y Cd (**500/100 µg/L**), variando parámetros en un intervalo apropiado. Las variables estudiadas fueron: pH de la solución, tiempo de electrólisis o reacción entre la gota de mercurio y los analitos estudiados, potencial de electrólisis, velocidad de agitación, tiempo de agitación de la solución durante el análisis, tiempo entre pulsos, tiempo de vida del pulso, y el tamaño de la gota de mercurio.

2.6 DETERMINACIÓN DE LAS FIGURAS ANALÍTICAS DE MERITO

Para evaluar la confianza, eficiencia y eficacia del método voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial se realizó la determinación de figuras analíticas de merito, como: la linealidad, sensibilidad, LDM, LCM precisión y exactitud

2.6.1 linealidad y sensibilidad del método. Estos parámetros se estudiaron experimentalmente, realizando curvas de calibración para cada metal en concentraciones de 50 a 1500 $\mu\text{g Pb/L}$, y 25 a 1500 $\mu\text{g Cd/L}$, cada patrón se analizó por triplicado durante tres días y con los datos obtenidos se realizó la curva de calibración final para cada metal.

2.6.2 Determinación de los límites de detección y cuantificación del método para cada metal. Experimentalmente estos parámetros se evaluaron mediante la determinación de la señal del blanco de reactivos además de realizar las curvas de calibración a bajas concentraciones para cada metal en los siguientes rangos de trabajo: 0,2 a 3 $\mu\text{g Pb/L}$, y 0,2 a 3,5 $\mu\text{g Cd/L}$. Cada solución patrón se analizó por triplicado durante tres días y con los datos obtenidos se realizó la curva de calibración promedio final para cada metal.

2.6.3 Precisión. La precisión se estudió experimentalmente mediante análisis repetitivos de patrones y muestras de agua natural manteniendo constante el analista y las condiciones de trabajo. De esta manera se obtuvo los datos para calcular la **precisión** del sistema (patrones) y del método (muestras de agua natural).

2.6.3.1 Precisión del sistema. Se analizó experimentalmente la precisión del sistema mediante la determinación por triplicado en el mismo día y sin cambiar de analista, 3 patrones para cada metal usando las siguientes concentraciones: (0,2 $\mu\text{g Pb/L}$, 500 $\mu\text{g Pb/L}$ y 1500 $\mu\text{g Pb/L}$) para Pb y (0,2 $\mu\text{g Cd/L}$, 100 $\mu\text{g Cd/L}$ y 1500 $\mu\text{g Cd/L}$) para Cd.

En un día diferente también se analizó la solución mixta e individual para cada metal con la siguiente concentración: 500 $\mu\text{g Pb/L}$, 100 $\mu\text{g Cd/L}$ y 500 $\mu\text{g Pb/L}/100 \mu\text{g Cd/L}$ (estándar mixto)

2.6.3.2 Precisión intermedia del sistema. Se analizó experimentalmente la precisión intermedia del sistema mediante la medición por triplicado durante 5 días y variando la analista de 4 patrones mixtos de los metales estudiados con la siguiente concentración: (0,2 µg Pb/L, 250 µg Pb/L, 500 µg Pb/L y 1500 µg Pb/L) para Pb y (0,2 µg Cd/L, 100 µg Cd/L, 250 µg Cd/L y 1500 µg Cd/L) para Cd.

2.6.3.3 Precisión del método. Se analizó experimentalmente la precisión del método mediante la determinación repetitiva en el mismo día y sin cambiar de analista, 2 muestras de agua natural de análisis del laboratorio departamental de salud pública.

2.6.3.4 Precisión intermedia del método. La precisión intermedia se determinó experimentalmente mediante el análisis por triplicado a diferentes días (5), modificando la analista y las muestras de agua natural de análisis del laboratorio departamental de salud pública.

2.6.4 Exactitud del método. La exactitud se evaluó experimentalmente mediante el análisis de las muestras de aguas de análisis del laboratorio departamental de salud pública enriquecidas con el patrón de 500 µg Pb/L y 100 µg Cd/L.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 AJUSTE CONDICIONES ÓPTIMAS DE ANÁLISIS

3.1.1 Optimización de PH. Se cuantificó plomo y cadmio en el estándar mixto de 500 µg Pb/L y 100 µg Cd/L mediante adición estándar, variando el pH en el rango de 4.5 a 4.65, manteniendo las demás variables constantes, cada punto del intervalo se realizó por triplicado.

Se encontró que el pH óptimo de análisis es 4,59 debido a que en este valor la concentración experimental se aproxima más a la teórica, además se evidencia una mayor repetitividad en el ensayo.

3.1.2 Optimización tiempo y potencial de electrólisis. La verificación de los valores óptimos para estos parámetros se inició ajustando el tiempo de electrólisis mediante un análisis del estándar mixto de 500 µg Pb/L y 100 µg Cd/L , realizando un barrido en el rango de 70 a 100 s, después utilizando el mismo patrón mixto se varió en el rango de -1350 a -800 mV.

El tiempo de electrólisis es una variable que influye en la sensibilidad del método, dado que afecta la concentración del analito preconcentrado en la gota de mercurio y por lo tanto la corriente medida. Experimentalmente se determinó un tiempo de electrólisis óptimo en el rango de 90 a 100 s al proporcionar resultados de concentración cercanos al real y una sensibilidad adecuada; pero se eligió el valor de 90 s con el fin de reducir el tiempo de análisis

El potencial de electrólisis en el rango de -1150 a – 800 mV presenta resultados adecuados para el análisis simultáneo de los analitos estudiados , pero se escogió el valor de -800 mV con el fin de reducir el intervalo de barrido de voltaje, y por ende la cantidad de mercurio empleado.

3.1.3 Optimización velocidad y tiempo de agitación. Se inició ajustando la velocidad de agitación por medio de un análisis del estándar mixto de 500 µg Pb/L y 100 µg Cd/L realizando un barrido en el rango de 500 a 3000 rpm, después utilizando el mismo patrón mixto; se varió en el rango de 0,1 a 300 s el tiempo de agitación de la solución, cada punto de los intervalos anteriores se leyó por triplicado.

Se determinó experimentalmente que para el análisis simultáneo de Pb y Cd por voltamperometría de redisolución anódica, la velocidad de agitación óptima es de 2000 rpm, debido a que en este valor la concentración teórica del estándar mixto estudiado se aproxima más a la experimental. A velocidades de agitación bajas (como en el caso de una velocidad de 500 rpm) no se homogeniza completamente la muestra afectándose el proceso de transporte de los analitos a la gota de mercurio. (Ver **Anexo 7**)

El tiempo óptimo de agitación es de 180 s; corroborando la importancia de homogenizar la muestra para favorecer la preconcentración del analito

El tiempo de agitación obtenido es menor al sugerido por el procedimiento del boletín de Metrohm 231/2 e, lo que permite optimizar el tiempo de análisis de la muestra.

3.1.4 Optimizar tiempo entre pulsos. La verificación del valor óptimo se realizó por medio del análisis del estándar mixto de 500 µg Pb/L y 100 µg Cd/L en el rango de 0,1 a 0,3 s.

Se obtuvo un tiempo óptimo entre pulsos de 0,1 s, lo cual coincide con la literatura que sugiere valores bajos para este parámetro²¹.

²¹ [Online]:<http://productos.metrohm.com> [consultado el 10 de junio del 2013]Boletín de Aplicaciones de Metrohm 231/2 e

3.1.5 Optimizar tiempo de vida entre pulso. Se realizó el análisis mediante adición estándar del patrón mixto de 500 µg Pb/L y 100 µg Cd/L en un rango de 23 a 60 ms, se leyó cada punto del intervalo por triplicado. El valor óptimo para el tiempo de vida del pulso es de 40 ms, el dato experimental obtenido coincidió con el reportado en el procedimiento del boletín de Metrohm 231/2 e.

3.1.6 Optimización del tamaño de la gota de mercurio (Hg). Este parámetro se optimizó analizando mediante adición estándar el patrón mixto de 500 µg Pb/L y 100 µg Cd/L para tamaños de la gota de mercurio en el rango de 2 a 6 (área de 1 gota: 0,15 mm²)

El tamaño de la gota de mercurio óptimo se encuentra entre 4 y 5 mm², para valores menores no se presenta un área de contacto adecuada para la reacción con los metales analizados.

3.2 DETERMINACIÓN DE LAS FIGURAS ANALÍTICAS DE MÉRITO

Después de optimizar las condiciones de análisis, se determinó las figuras de merito del método la forma de calcularlo se describe en los anexos del 3 al 6.

3.2.1 Evaluación de la linealidad y de la sensibilidad del método. Se evaluó estas figuras de merito ajustando el modo calibración en el equipo y leyendo por triplicado durante tres días, estándares de plomo en el intervalo de 50 a 1500 µg Pb/L, y de cadmio en el rango de 25 a 1500 µg Pb/L.

Las corrientes obtenidas para cada metal se promediaron y por medio de regresión lineal se construyó la curva de calibración para cada una. Se calculó las desviaciones estándar, los coeficientes de variación para cada concentración de los metales estudiados.

Los resultados del análisis estadístico de la linealidad y de la sensibilidad del método de cuantificación plomo y cadmio se muestran en las **Tablas 1 y 2**

Tabla 1. Evaluación de la linealidad y sensibilidad del método para la cuantificación de Cd

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Ecuación de la recta	$y = 0,0172x + 1,2302$	$y = bx + a$
Coefficiente de correlación (r)	0,9999	$\geq 0,990$
Coefficiente de determinación (r^2)	0,9998	$\geq 0,980$
Prueba estadística para r	105,0733	$t_{exp} > t (p:0,05; n-2) = 2,78$
Sensibilidad	0,0172	$m \neq 0$

Tabla 2. Evaluación de la linealidad y sensibilidad del método para la cuantificación de Pb

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Ecuación de la recta	$y = 0,0348x + 1,8566$	$y = bx + a$
Coefficiente de correlación (r)	0,9999	$\geq 0,990$
Coefficiente de determinación (r^2)	0,9998	$\geq 0,980$
Prueba estadística para r	113,8476	$t_{exp} > t (p:0,05; n-2) = 2,78$
Sensibilidad	0,0348	$m \neq 0$

Se obtuvo valores altos para los coeficientes de correlación (0,9999) y los coeficientes de determinación (0,9998) para ambos metales, indicando la correlación que existe entre la corriente y la concentración. La correlación se confirmó mediante la prueba de la t de Student para un nivel de confianza del 95% y con 4 grados de libertad. Para Cd $t_c = 105,0733 > t_{tab} 2,78$, para Pb $t_c = 113,8476 > t_{tab} 2,78$

Mediante el promedio de las pendientes de las curvas de calibración obtenidas durante los tres días se calculó para cada metal la sensibilidad del método.

Los parámetros evaluados se encontraron dentro de los límites de aceptación reportados en la literatura, comprobándose la linealidad y alta sensibilidad del método voltamperométrico.

3.2.2 Determinación de límites de detección y cuantificación del método.

Para calcular experimentalmente estas figuras de mérito se realizaron las curvas de calibración a bajas concentraciones para cada metal y se realizó lecturas del blanco de reactivos. Los resultados de las corrientes obtenidas para las curvas de calibración de cada metal se muestran en las tablas 3 y 4.

Las corrientes obtenidas para cada metal se promediaron y por medio de un análisis de regresión por mínimos cuadrados se construyó la curva de calibración a bajas concentraciones.

Los valores obtenidos de las desviaciones estándar (3%-8%) y los coeficientes de variación se encuentran dentro de los límites establecidos en la literatura para analitos a baja concentración²², mejorando la precisión (coeficientes de variación) con el aumento de la concentración de los metales.

Tabla 3. Evaluación de la linealidad y sensibilidad del método para la cuantificación de Cd a bajas concentraciones

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Ecuación de la recta	$y = 0,1796x + 0,0822$	$y = bx + a$
Coefficiente de correlación (r)	0,9998	$\geq 0,990$
Coefficiente de determinación (r ²)	0,9996	$\geq 0,980$
Prueba estadística para r	68,3050	$t_{exp} > t (p:0,05; n-2) = 2,78$
Promedio de las pendientes	0,1796	$m \neq 0$

²² MORENO, M.; HOYOS, O.L.; CUERVO, G. Determinación Simultánea de Cadmio y Plomo por Voltamperometría de Redisolución Anódica de Pulso Diferencial en Lixiviados del Relleno Sanitario de Popayán. En: innovación año 19. Vol. 2. (2007) p. 7-14

Tabla 4. Evaluación de la linealidad y sensibilidad del método para la cuantificación de Pb a bajas concentraciones

Parámetro	Valor experimental	Criterio de aceptación
Ecuación de la recta	$y = 0,2971x + 0,1186$	$y = bx + a$
Coefficiente de correlación (r)	0,9998	$\geq 0,990$
Coefficiente de determinación (r ²)	0,9996	$\geq 0,980$
Prueba estadística para r	63,4524	$t_{exp} > t (p:0,05; n-2) = 2,78$
Promedio de las pendientes	0,2971	$m \neq 0$

Los coeficientes de correlación y de determinación de las curvas a bajas concentraciones para ambos metales se aproximan a la unidad, confirmándose la correlación lineal existente entre la corriente y la concentración del metal

La correlación se confirmó mediante la prueba de la t de Student para un nivel de confianza del 95%, con 4 grados de libertad para el Cd y 3 para el Pb. $t_c = 68,305 > t_{tab} 2,78$ para Cd, $t_c = 63,452 > t_{tab} 3,18$ para Pb.

Mediante el promedio de las pendientes de las curvas de calibración obtenidas durante los tres días se calculó para cada metal la sensibilidad del método.

Los parámetros evaluados se encontraron dentro de los límites de aceptación reportados en la literatura, comprobándose la linealidad y alta sensibilidad del método voltamperométrico a bajas concentraciones de cadmio y plomo.

Los datos obtenidos en el análisis del blanco de reactivos, en las **tablas 5 y 6**, se presentan los resultados de las figuras de merito para el blanco y los límites de detección y cuantificación del método para cada metal los cuales se calcularon bajo la definición de la IUPAC (Anexo 4).

Tabla 5. Resultados límite de detección y cuantificación del Cd

Parámetros	Resultados
Concentración Promedio de los blancos de reactivos para Cd ($\mu\text{g/L}$)	0,015
Desviación estándar	0,002
Coefficiente de variación (%)	15,661
LDM ($\mu\text{g/L}$)	0,042
LCD ($\mu\text{g/L}$)	0,138

Tabla 6. Resultados límite de detección y cuantificación del Pb

Parámetros	Resultados
Concentración Promedio de los blancos de reactivos para Pb ($\mu\text{g/L}$)	0,021
Desviación estándar	0,005
Coefficiente de variación (%)	22,336
LDM ($\mu\text{g/L}$)	0,046
LCD ($\mu\text{g/L}$)	0,154

Los límites de cuantificación obtenidos para ambos metales son bajos lo cual confirma la capacidad del método para detectar traza de metales a bajas concentraciones, lo que permite su uso en el análisis de agua potable y natural.

3.2.3 Evaluación de la precisión del sistema. Los datos obtenidos en el estudio de la precisión del sistema con patrones individuales de Pb y Cd se muestran en la tabla 7, también se muestran los datos de precisión de soluciones individuales y mixtas de cada metal.

Tabla 7. Resultados precisión del sistema

Precisión del sistema						
Parámetros	Patrones individuales de Cd			Patrones individuales de Pb		
	Niveles de concentración					
	0,2 µg/L	100 µg/L	1500 µg/L	0,2 µg/L	500 µg/L	1500 µg/L
Promedio	0,191	99,925	1499,961	0,200	499,946	1499,884
DESVEST	0,019	0,049	0,059	0,022	0,070	0,088
CV%	10,097	0,049	0,004	10,801	0,014	0,006

Precisión del sistema				
Parámetros	Patrones individuales		Patrón mixto	
	Niveles de concentración			
	100 µg Cd/L	500 µg Pb/L	100 µg Cd/L	500 µg Pb/L
Promedio	99,894	499,898	99,886	499,918
DESVEST	0,0577	0,074	0,076	0,062
CV%	0,0578	0,015	0,076	0,012

En general el sistema presentó una precisión adecuada lo cual se puede constatar en las bajas desviaciones estándar obtenidas²³.

3.2.3.1 Evaluación de la precisión intermedia del sistema. En las tablas 8 y 9 se observan los resultados para la precisión intermedia del sistema con patrones mixtos de Plomo y Cadmio

Tabla 8. Resultados precisión intermedia del sistema para las concentraciones de Cd en el estándar mixto

Precisión intermedia del sistema				
Parámetros	Patrones de Cd			
	Niveles de concentración			
	0,2 µg Cd/L	100 µg Cd/L	250 µg Cd/L	1500 µg Cd/L
Promedio	0,200	99,915	249,940	1499,897
DESVEST	0,019	0,103	0,083	0,130
CV%	9,522	0,103	0,033	0,009

²³ NAVAZO, A. Validación de Métodos de Ensayo y Calibración. Universidad de Alcalá, 2007.

Tabla 9. Resultados precisión intermedia del sistema para las concentraciones de Pb en el estándar mixto

Precisión intermedia del sistema				
Parámetros	Patrones de Pb			
	Niveles de concentración			
	0,2 µg Pb/L	250 µg Pb/L	500 µg Pb/L	1500 µg Pb/L
Promedio	0,193	249,894	499,910	1499,890
DESVEST	0,016	0,126	0,094	0,107
CV%	8,373	0,05	0,019	0,007

El sistema presenta una mayor precisión intermedia a niveles de concentración altos de Plomo y Cadmio.

3.2.3.2 Evaluación de la precisión del método. En las tablas 10 y 11 se muestran los resultados de las desviaciones estándar y relativa de las muestras de agua natural analizadas y las precisiones del método para Cadmio y Plomo que se evaluó con 2 muestras naturales, realizando 7 replicas de lecturas para cada una.

Tabla 10. Resultados precisión del método para cadmio

Precisión del método		
Parámetros	Datos para Cd	
	Niveles de concentración (µg/L)	
	Muestra 3	Muestra 9
Promedio	4,00	3,39
DESVEST	0,168	0,128
CV%	4,195	3,761

Tabla 11. Resultados precisión del método para Plomo

Precisión del método		
Parámetros	Datos para Pb	
	Niveles de concentración (µg/L)	
	Muestra 3	Muestra 9
Promedio	7,44	10,79
DESVEST	0,100	0,137
CV%	1,344	1,268

El método presenta desviaciones estándar y coeficientes de variación bajos para el análisis simultáneo de plomo y cadmio en aguas naturales, confirmándose experimentalmente su aplicabilidad al análisis de muestras reales y la viabilidad de su implementación en el Laboratorio departamental de Salud Pública.

3.2.3.3 Evaluación de la precisión intermedia del método. La precisión intermedia del método se evaluó mediante el análisis de las muestras de agua suministradas por el laboratorio departamental de salud pública, las cuales se leyeron 4 veces cada una durante 5 días, variando el analista.

En las tablas **12 y 13** se muestran los resultados de las desviaciones estándar y relativa de las muestras de agua natural analizadas en días diferentes y por ende las precisiones intermedia del método para Cadmio y Plomo.

Tabla 12. Resultados precisión intermedia del método para Cd.

Precisión intermedia del método									
Parámetros	Datos para Cd								
	Niveles de concentración (µg/L)								
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6	Muestra 7	Muestra 8	Muestra 9
Promedio	18,7	3,72	4,35	4,59	2,55	12,79	15,27	5,88	3,39
DESVEST	0,139	0,144	0,142	0,106	0,184	0,131	0,169	0,085	0,127
CV%	0,745	3,889	3,267	2,327	7,234	1,026	1,110	1,449	3,760

Tabla 13. Resultados precisión intermedia del método para Pb

Precisión intermedia del método									
Parámetros	Datos para Pb								
	Niveles de concentración (µg/L)								
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6	Muestra 7	Muestra 8	Muestra 9
Promedio	80,50	9,21	7,48	8,90	17,59	47,72	63,35	14,23	10,79
DESVEST	0,193	0,096	0,113	0,168	0,130	0,084	0,091	0,122	0,137
CV%	0,239	1,045	1,504	1,887	0,739	0,176	0,144	0,859	1,268

Los datos obtenidos en las lecturas de las muestras de agua natural y potable presentan desviaciones estándar dentro del rango permitido en la literatura, confirmándose la viabilidad de aplicación de este método en muestras reales.

3.2.4 Evaluación de la exactitud del método mediante el porcentaje de recuperación. Esta figura de merito se evaluó mediante el enriquecimiento de las muestras de agua natural analizadas, realizando adiciones previas al análisis de patrón de 100 µg/L de Cd y 500 µg/L para Pb. (Ver **Anexo 9 y 10**)

Los porcentajes de recuperación obtenidos en las muestras enriquecidas se encuentran dentro del intervalo de aceptación (80-100%) para las concentraciones de analito evaluadas, confirmándose la exactitud del método voltamperométrico.

CONCLUSIONES

Se comprobó la viabilidad del método voltamperometría de redisolución anódica para la cuantificación simultánea de Plomo y Cadmio en agua potable y natural, y su aplicación al análisis de muestras de agua en el Laboratorio Departamental de Salud Pública; debido a su alta sensibilidad, precisión y exactitud verificado con los resultados obtenidos.

Experimentalmente se determinaron los valores óptimos de los parámetros para la determinación simultánea de Plomo y Cadmio mediante voltamperometría de redisolución anódica; dentro de la importancia de cada uno de estos parámetros encontramos que : el pH nos afecta la intensidad de corriente, el tiempo de electrolisis se relaciona con la sensibilidad del método y afecta la preconcentración de metal en el electrodo de trabajo, optimizar el potencial de electrolisis nos ayudó a ahorrar la cantidad de mercurio empleado y la homogenización de la muestra para lograr un transporte adecuado de electrones, se pudo establecer optimizando la velocidad de agitación.

Se evidenció experimentalmente durante el desarrollo del proyecto ventajas del método como rapidez, sensibilidad, precisión y exactitud; siendo confiable y útil aplicarlo para el análisis de trazas de metales en muestras de aguas; entre las desventajas del método están la alta toxicidad del mercurio que limita su uso como electrodo de trabajo y la necesidad de eliminar el oxígeno de la solución debido a que es una interferencia para la aplicación del método.

Otro de los aspectos más interesantes de implementar El método voltamperometría de redisolución anódica es que permite analizar las muestras de agua potable, superficial y mineral sin digestión, evitándose de esta manera la contaminación y pérdida de la muestra; teniendo un buen desempeño para la detección a bajas concentraciones de plomo y cadmio, permitiéndonos concluir que las muestras de agua suministradas por el laboratorio departamental de salud

pública de Santander presentaron concentraciones detectables de Pb y Cd; excediendo los límites establecidos por la legislación colombiana.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda el método voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial como una alternativa viable para la cuantificación de Plomo y Cadmio en el agua natural y potable, gracias a que proporciona resultados favorables en figuras de merito tales como precisión, exactitud, sensibilidad, linealidad, lo cual garantiza calidad en los resultados obtenidos
- Se recomienda a Las Secretarías de Salud Departamental y Municipal realizar estudios adicionales e implementar un plan de monitoreo periódico, de las fuentes hídricas.
- Extender el trabajo para la determinación de metales como el zinc, Cobre, entre otros, en matrices de interés ambiental

BIBLIOGRAFÍA

[Online]: <http://www.observatorio.saludsantander.gov.co/> [consultado el 25 de enero del 2015]

[Online]:<http://productos.metrohm.com> [consultado el 10 de junio del 2013] Boletín de Aplicaciones de Metrohm 231/2 e.

BRAININA, Kh.Z.; STOZHKO, N.Yu.; BELYSHEVA, G.M.; INZHEVATOVA, O.V.; KOLYADINA, L.I.; CREMISINI, C.; GALLETTI, M. Determination of Heavy Metals in Wines by Anodic Stripping Voltammetry with Thick-film Modified Electrode. En: *Analytica Chimica Acta*. (2004) p. 227-234

CASTAÑEDA, M. Electrochemical Stripping Analysis and Nanoparticles for Affinity Biosensors. (2008) trabajo de grado (Química) Universidad Autónoma de Barcelona

COLOMBIA. MINISTERIO DE PROTECCIÓN. Resolución 2115 del 2007

COLOMBIA. MINISTERIO DE SALUD. Decreto Reglamentario No. 1594 del 26 de junio de 1984. Bogotá: El ministerio, 1984.

COREY, G. Efectos para la Salud del Plomo. [On-line]: www.cepis.org

Food and Agriculture Organization of the United Nations. Review of World Water Resources by Country. Rome 2003. pp. 3-7.

GARCÍA, JP. Estado Actual de la Contaminación por Metales Pesados y Pesticidas Organoclorados en el Parque Natural de Monfrague. (2002) trabajo de grado (Veterinaria) Universidad de Extremadura

HERNANDEZ, Lucas.; GONZALES, Claudio. Introducción al Análisis Instrumental. Editorial Ariel S.A., España, **2002**. p.p. 267-321

Informe de las Naciones Unidas Sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo: Agua para Todos Agua Para la Vida. (**2003**) p.4-8

Instituto de Hidrología, Meteorología y estudios ambientales, IDEAM. Estudio Nacional del Agua. Bogotá, **2010**. pp. 4-29.

Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. PROGRAMA DE FISICOQUÍMICA AMBIENTAL. Protocolo: muestreo en aguas y sedimentos para el análisis de metales. Bogotá: IDEAM, **1999**.

LEGEAI, S.; VITTORI, O. A Cu/Nafion/Bi Electrode for on-site Monitoring of Trace Heavy Metals in Natural Waters using Anodic Stripping Voltammetry: An Alternative to Mercury-based Electrodes. En: Analytica Chimica Acta. (**2006**) p. 184-190

LOCATELLI, C.; TORSI, G. Determination of Se, As, Cu, Pb, Cd, Zn and Mn by Anodic and Cathodic Stripping Voltammetry in Marine Environmental Matrices in the Presence of Reciprocal Interference. Proposal of a New Analytical Procedure. En: Microchemical Journal. (**2000**) p. 293-303

MARTINOTTI, W.; QUEIRAZZA, G.; GUARINONI, A.; MORI, G. In-flow Speciation of Copper, Zinc, Lead and Cadmium in Fresh Waters by Square Wave Anodic Stripping Voltammetry Part II. Optimization of Measurement Step. En: Analytica Chimica Acta. (**1995**) p. 183-191

MORENO, M.; HOYOS, O.L.; CUERVO, G. Determinación Simultánea de Cadmio y Plomo por Voltamperometría de Redisolución Anódica de Pulso Diferencial en

Lixiviados del Relleno Sanitario de Popayán. En: innovación año 19. Vol. 2. (2007) p. 7-14

NAVAZO, A. Validación de Métodos de Ensayo y Calibración. Universidad de Alcala, 2007.

PANIGATI, M.; PICCONE, M.; D'ALFONSO, G.; ORIOLI, M.; CARINI, M. Determination of Lead and Cadmium in Titanium Dioxide by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry. En: Talanta. (2002) p. 481-488

PRAVDA, M.; VYTRAS, K. Application of Stripping Voltammetry to Trace Lead Analysis in Intermediates and Final Products of Syntheses of Pharmaceuticals. En: Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. (1996) p. 765-771

SKOOG, D.; HOLLER, F.; NIEMAN, T. Principios de Análisis Instrumental. Ed. Mc Graw Hill, España, 2001. 5 edición. p. 691-724

SONTHALIA, P.; MCGAW, E.; SHOW, Y.; SWAIM, G. Metal ion Analysis in Contaminated Water Samples using Anodic Stripping Voltammetry and a Nanocrystalline Diamond Thin-film Electrode. En: Analytica Chimica Acta. (2004) p. 35-44

ANEXOS

ANEXO A. Lavado del material volumétrico u otros

El material empleado en el análisis de metales requiere el siguiente procedimiento de lavado:

1. sumergir el material en una solución de extran al 5% por 2 horas
2. Lavar el material con suficiente agua de grifo
3. Enjuagar con solución de HNO_3 al 1 %
4. Lavar nuevamente con suficiente agua de grifo
5. Purgar con agua destilada
6. Disponer el material en una área apropiada y dejarlo secar

ANEXO B. Preparación de Soluciones

Electrolito Soporte: Se preparó disolviendo 55.9 g de KCL en aproximadamente 250 mL de agua destilada, posteriormente se adicionó 25 mL de NaOH 30% 14.2 mL de ácido acético

Solución patrón de Plomo de 0,5 mg/L: se tomo 0,05 mL de solución estándar de Pb y se aforó a un volumen de 100 mL con HNO₃ 0,014 M

Solución patrón de Cadmio de 0,5 mg/L: se tomo 0,01 mL de solución estándar de Cd y se aforó a un volumen de 100 mL con HNO₃ 0,014 M

ANEXO C. Estimación del intervalo de respuesta lineal, y de la sensibilidad del método

A partir de las curvas de calibración promedio obtenidas para cada metal se calculó el coeficiente de correlación (test estadístico de regresión).

El modelo lineal propuesto se expresó por la siguiente ecuación:

$$y = mx + b$$

Donde:

y = Señales de cada uno de los patrones analizados;

m = Pendiente de la curva de calibración promedio del método

x = Concentraciones de cada uno de los patrones analizados;

b = Intercepto de la curva de calibración promedio del método

- **Coefficiente de correlación.** El valor de t_r (test de regresión) con n-2 grados de libertad y un intervalo de confianza del 95% ($\alpha=0,05$), se obtuvo a partir de la siguiente ecuación:

$$t_r = |r|\sqrt{n-2}/\sqrt{1-r^2}$$

Donde:

r = Coeficiente de correlación;

r^2 = Coeficiente de determinación;

n = Número de replicas.

Hipótesis:

- Hipótesis nula (H_0) : No existe correlación entre x e y ($r=0$);
- Hipótesis alterna (H_1): “r” No debe ser significativamente diferente de uno ($r \neq 0$).

El criterio de aceptación es $t_r > t_{\text{tabla}}$, rechazándose la hipótesis nula y existiendo correlación lineal significativa entre las variables bajo estudio ($r \neq 0$).

ANEXO D. Evaluación de los límites de detección y cuantificación

El límite de detección se calcula en base a la definición proporcionada por la IUPAC. Se establece que la concentración mínima detectable es distinguible de la señal del ruido de fondo, cuando la diferencia entre la señal del analito, de concentración baja, y la señal de los blancos de reactivo sea igual a tres veces la desviación estándar de la señal de los blancos, utilizados para medir el ruido de fondo.

$$y_L = \bar{y}_B \pm kS_B$$

Donde:

y_L = Señal del límite de detección;

\bar{y}_B = Promedio de la señal de los blancos;

S_B = Desviación estándar de los blancos;

k = Factor numérico, al cual la IUPAC sugiere un valor de 3 para un nivel de confianza del 99,86 %.

El límite de cuantificación es la concentración de analito que presenta una señal que es diez veces ($k=10$) la desviación estándar del blanco. Los límites de detección y cuantificación se calculan involucrando todas las variables que afectan la medida, por medio de las siguientes ecuaciones:

$$LDM = 3S_B/m_b$$

$$LCM = 10S_B/m_b$$

Donde:

S_B = Desviación estándar de los blancos;

m_b = Pendiente de la curva de calibración del método, calculada a muy bajas concentraciones.

ANEXO E. Calculo de la precisión

La precisión se expresó matemáticamente con la desviación estándar o la desviación estándar relativa (coeficiente de variación).

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}; \quad S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}; \quad \% CV = \frac{S}{\bar{X}} * 100\%;$$

Donde:

\bar{X} = Valor promedio;

X_i = Valor parámetro (absorbancia o concentración);

n = Numero de mediciones;

S = Desviación estándar;

ANEXO F. Evaluación de la exactitud

La exactitud se determinó en base a los porcentajes de recuperación mediante la siguiente ecuación:

$$\%R = \frac{C_{M+A} - C_M}{C_A} \times 100\%$$

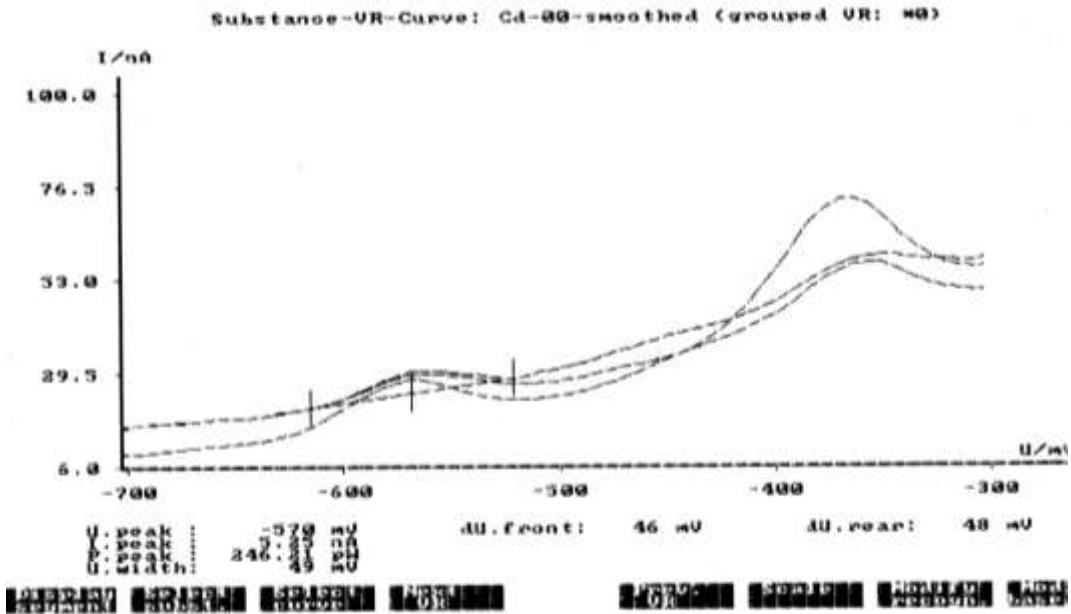
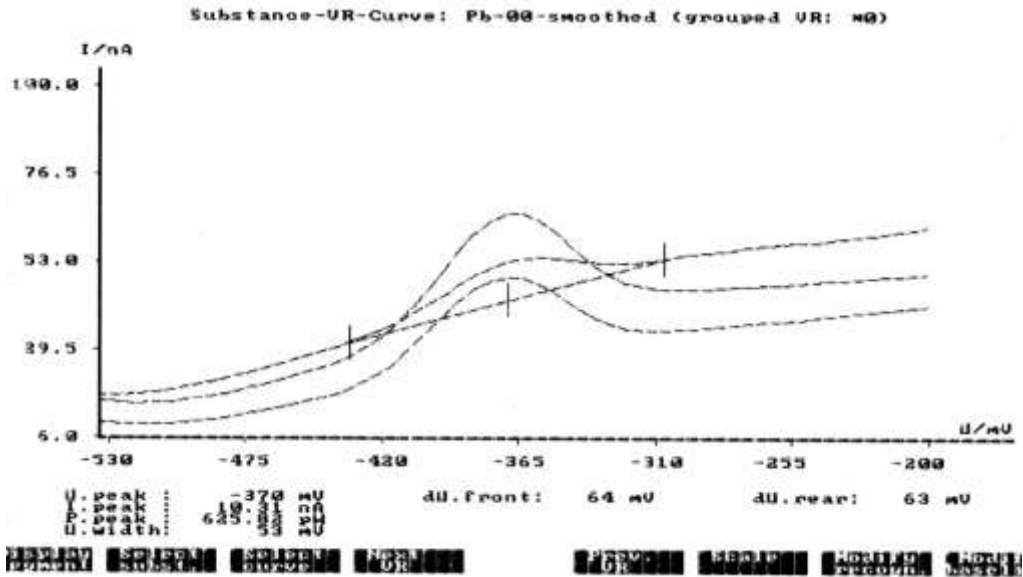
Donde:

C_{M+A} = Concentración de la muestra más el patrón añadido;

C_M = Concentración inicial de la muestra;

C_A = Concentración del patrón añadido.

ANEXO G. Voltamperograma obtenido en el equipo Metrohm 746 a una velocidad de agitación de 500 rpm



ANEXO H. Analizador de trazas para voltamperometría Metrohm 746

Equipo Metrohm 746 VA trace analyzer



Electrodo de Hg



Equipo Stand VA 747 Celda electroquímica



Electrodo auxiliar de Pt



Electrodo Ag/AgCl



ANEXO I. Resultados porcentajes de recuperación de Cadmio en las muestras

Precisión intermedia y exactitud del método para Cd													
Concentración		Niveles de concentración											
Muestra (µg/L)		Ensayo 1			Ensayo 2			Ensayo 3			Ensayo 4		
Nº	Muestra	Estándar	Muestra	% R	Estándar	Muestra	% R	Estándar	Muestra	% R	Estándar	Muestra	% R
		añadido	+ estándar		añadido	+ estándar		añadido	+ estándar		añadido	+ estándar	
1	18,70	100	115,85	97,148	100	115,76	97,058	100	115,90	97,198	100	115,93	97,228
2	3,72	100	90,34	86,620	100	90,76	87,040	100	90,65	86,930	100	90,42	86,700
3	4,35	100	90,57	86,220	100	90,43	86,080	100	90,86	86,510	100	90,79	86,440
4	4,59	100	98,74	94,146	100	98,70	94,106	100	98,82	94,226	100	98,68	94,086
5	2,55	100	101,76	99,214	100	101,58	99,034	100	101,67	99,124	100	101,96	99,414
6	12,79	100	109,75	96,963	100	109,63	96,843	100	109,68	96,893	100	109,55	96,763
7	15,27	100	112,39	97,118	100	112,46	97,188	100	112,55	97,278	100	112,50	97,228
8	5,88	100	98,94	93,064	100	98,63	92,754	100	98,85	92,974	100	98,90	93,024
9	3,39	100	102,66	99,266	100	102,93	99,536	100	102,87	99,476	100	102,96	99,566

ANEXO J. Resultados porcentajes de recuperación de Plomo en las muestras

Precisión intermedia y exactitud del método para Pb																	
Concentración		Niveles de concentración															
Muestra (µg/L)		Ensayo 1				Ensayo 2				Ensayo 3				Ensayo 4			
Nº Muestra		Estándar	Muestra +	% R	Estándar	Muestra +	%R	Estándar	Muestra +	% R	Estándar	Muestra +	% R				
		Añadido	estándar		añadido	estándar		añadido	estándar		añadido	estándar		añadido	estándar		
1	80,50	500	577,26	99,352	500	576,87	99,274	500	576,34	99,17	500	575,950	99,090				
2	9,21	500	487,89	95,736	500	486,45	95,448	500	486,12	95,38	500	486,720	95,502				
3	7,48	500	476,45	93,793	500	476,98	93,899	500	475,73	93,65	500	477,320	93,967				
4	8,90	500	460,36	90,292	500	459,21	90,062	500	459,89	90,20	500	459,280	90,076				
5	17,59	500	461,39	88,759	500	462,34	88,949	500	461,98	88,88	500	461,050	88,691				
6	47,72	500	543,65	99,187	500	542,70	98,997	500	543,25	99,11	500	543,750	99,207				
7	63,35	500	520,23	91,377	500	519,78	91,287	500	520,26	91,38	500	520,450	91,421				
8	14,23	500	511,56	99,466	500	510,96	99,346	500	510,79	99,31	500	513,530	99,860				
9	10,79	500	460,45	89,932	500	458,47	89,536	500	460,56	89,95	500	461,670	90,176				