

Universidad Autónoma de Baja California

INSTITUTO DE INGENIERÍA



“Aplicación de Métodos Analíticos Avanzados en la Determinación de Metales Pesados en los Cuerpo de Aguas Superficiales”

Tesis que para obtener el grado de:

Doctora en Ciencias

Presenta:

Mafalda Argüelles Mier

Director de Tesis: Dr. Roumen Zlatev Koytchev

Codirectora: Dra. M Socorro Romero Hernández

Mexicali, Baja California

Junio 2018

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCION

En la República Mexicana existen importantes fuentes de obtención de aguas naturales, como es de saber el agua es el elemento más importante para la vida del ser humano. Desgraciadamente, en el país, se ha detectado la presencia de metales pesados en los distintos abastecedores de aguas naturales, debido a las actividades industriales e incluso por causas naturales.

Los metales pesados y tóxicos encontrados en el agua comúnmente son el Hierro, Cadmio, Plomo, Mercurio, Arsénico y Cromo, donde algunos se presentan en sus distintos estados de oxidación. La mayoría de éstos son elementos naturales de la corteza terrestre que en algunas regiones del mundo pueden estar presentes en el agua cuando ésta atraviesa rocas que los contienen en abundancia.

La ingesta de estos metales causa problemas que afectan a la salud, ya que dependiendo su estado de oxidación pueden llegar a ser mortales, por ejemplo, el consumir cantidades mayores a los 50 microgramos de arsénico III. Las Normas Oficiales Mexicanas que determinan los límites de las concentraciones de los metales pesados en el agua potable están en el rango de 10-20 $\mu\text{g/l}$.

Es importante conocer la concentración de dichos metales para tomar medidas preventivas y correctivas y así contribuir a una mejora de salud evitando riesgos de contraer enfermedades epidérmicas, gastrointestinales e inclusive cáncer, entre otros.

Las consecuencias sobre la salud humana por la contaminación de las aguas naturales superficiales con metales pesados y tóxicos pueden disminuir al desarrollar una metodología sencilla, sensible y accesible (de bajo costo) para medir *"in-situ"* las concentraciones de éstos.

La Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos (DAPV) es un método analítico avanzado de alta sensibilidad y alta resolución que permite la cuantificación simultánea de metales pesados en concentraciones muy bajas sin la necesidad de un tratamiento previo de las muestras para extraer y separar las especies.

Debido a esto, el DAPV es un método muy conveniente para ser aplicado en la determinación de metales pesados y tóxicos en aguas naturales *in-situ* aplicando equipos portátiles y electrodos desechables.

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la actualidad existe la presencia de contaminantes en el agua natural que causan problemas en la salud de la humanidad. Algunos de los contaminantes importantes que se encuentran en el agua natural son los metales pesados tales como el As, otros como el Fe, Zn, Cd, Cr, Pb se encuentran en aguas residuales y/o industriales.

La Norma Oficial Mexicana, PROY NOM-250-SSA1-2014, modifica a la Norma NOM-127-SSA1-1994-SALUD. Para uso y consumo humano de agua, límites máximos permisibles de la calidad del agua y requisitos sanitarios que deben cumplir los sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados, su control y vigilancia y procedimiento sanitario de muestreo [1]. En la tabla 1 se indican los límites máximos permisibles de metales y metaloides en agua según la NOM-SSA1-250-2007.

Tabla 1. Límites Máximos permisibles de Metales NOM-SSA1-250-2007 (Fuente: www.dof.com.mx)

PARÁMETROS	Unidades Mg/L = ppm	Límite máximo permisible
Aluminio	mg/L	0,20
Arsénico	mg/L	0,01
Antimonio	mg/L	0,02
Bario	mg/L	0,70
Boro	mg/L	0,50
Cadmio	mg/L	0,003
Cobre	mg/L	2,00
Cromo	mg/L	0,05
Hierro	mg/L	0,30
Manganeso	mg/L	0,15
Mercurio	mg/L	0,001
Molibdeno	mg/L	0,07
Níquel	mg/L	0,02
Plomo	mg/L	0,01
Selenio	mg/L	0,01

El problema principal radica en la ingesta de agua contaminada con dichos metales, ya que provoca efectos negativos en la salud provocando desde enfermedades gastrointestinales hasta cáncer y/o la muerte.

La contaminación por metales puede derivar en diversos efectos a la salud y al ambiente, dependiendo del elemento en particular. Los efectos negativos a la salud y al ambiente debido a algunos de los elementos metálicos de mayor preocupación en México se enlistan en la Tabla 2.

Tabla 2. Contaminantes inorgánicos comunes que causan enfermedades.

Contaminante inorgánico	Fuente principal	Esfera más afectada	Efectos primarios en la salud
Arsénico	Beneficio de menas, refinación, plaguicidas	Aire, agua	Envenenamiento, Trastornos gastrointestinales, Parálisis de miembros inferiores
Plomo	Gasolina con plomo, Baterías, Soldaduras, Aleaciones no ferrosas	Aire, alimentos, agua	Daña el sistema nervioso y la síntesis de glóbulos rojos de la sangre, depende de la exposición
Cadmio	Talleres de galvanoplastia, Fabricantes de baterías	Aire, alimentos, agua	Dolor en articulaciones, Afecciones pulmonares y renales
Cobre	Beneficio de menas, Fundición no ferrosa	Agua, Alimentos	Fiebre, Nausea, Lesión renal, Asma pulmonar, Afecta el metabolismo
Cromo	Industrias del acero, Fundiciones, Galvanoplastia, Curtiduría	Agua, alimentos	Envenenamiento agudo, Destruye las células del organismo, Cáncer pulmonar, Hepatitis, Nausea, Vómito, Dermatitis

Zinc	Fundiciones, Aleaciones no ferrosas, Galvanizado, Talleres de soldadura	Agua, Aire Alimentos	Lesiones en vías respiratorias, Dolores musculares, Enfisema pulmonar, Nausea, Vómitos
Níquel	Fundiciones, Talleres de recubrimientos	Aire, Agua alimentos	Dermatitis, Asma, Cáncer pulmonar

Los métodos más comúnmente utilizados en la actualidad para la determinación de metales pesados en el agua son la Espectroscopía de Absorción Atómica y Cromatografía Líquida de Iones. Estos métodos carecen de un límite de detección muy pequeño (ppb) y se requiere de demasiada muestra para poderse realizar el análisis.

De igual manera el tamaño del equipo tradicional para la determinación de metales pesados es demasiado grande, lo que implica que no se pueden realizar *in situ* y que se debe hacer un tratamiento previo a la muestra, tal como la acidificación. También, el equipo tradicional es de costo elevado y requiere de mantenimiento sofisticado.

1.3 OBJETIVOS

Objetivo general:

Desarrollar electrodos desechables modificados aplicando el método analítico avanzado Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos (DAPV) para la medición directa *in situ* de metales pesados presentes en aguas superficiales.

Objetivos Específicos:

- Definir las condiciones óptimas para la determinación de metales pesados en muestras acuosas aplicando el método DAPV con electrodo de gota de mercurio colgante (HMDE) y electrodos sólidos desechables comerciales.
- Desarrollar y aplicar electrodos desechables para la medición *in-situ* de contaminantes en aguas superficiales.
- Utilizar resinas de intercambio iónico en cuantificación de metales pesados por voltametría
- Aplicar el método DAPV en modo stripping anódico para la cuantificación de iones de metales con potenciales de semionda cercanos.

1.4 JUSTIFICACIÓN

Es importante la detección de los contaminantes ambientales para que se puedan tomar medidas preventivas o correctivas debido a que éstos pueden originar un problema de salud para el ecosistema.

Existen distintos métodos químicos y electroquímicos que permiten la cuantificación de contaminantes en los cuerpos de aguas superficiales. Estos métodos son de gran utilidad desde hace años para determinar la concentración de metales específicos en el agua, pero las condiciones para el funcionamiento de ellos se basan desde la temperatura ambiental, la toma de muestra y tiempo de resguardo de muestra entre otros factores.

El uso de los métodos electroquímicos, tales como lo son los sensores y biosensores pueden ser de gran ayuda debido a que se puede modificar la superficie de los electrodos para lograr una mayor sensibilidad y precisión de medición de algunos contaminantes específicos.

En el caso de la detección de metales se utilizan los sensores electroquímicos, solo que debido a que los potenciales de pico en la medición de algunos metales son muy similares, se necesita contar con un método que ayude a eliminar la interferencia de éstos, para obtener un resultado más confiable, para esto se usa el apoyo del método de Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos (DAPV).

El DAPV es un método electroquímico avanzado que permite hacer mediciones *in situ*, tiene un amplio Límite de Detección (LOD) y puede determinar iones metálicos que tienen potencial de semionda cercanos. La aplicación de este método usando electrodos desechables permite realizar mediciones *in situ* sin necesidad de un tratamiento previo de la muestra a analizar, haciendo así que el costo del proceso sea económico y que a su vez se ahorre tiempo en la cuantificación de metales pesados en el agua.

CAPITULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Métodos usados para la determinación de metales pesados en cuerpos de aguas.

Existen distintos métodos de determinación de concentración para metales pesados en los cuerpos de aguas, algunos más sensibles que otros y todos con diferentes características para su aplicación. A continuación, se describen brevemente los métodos propuestos para el análisis del agua natural y superficial.

2.1.1 Espectroscopía de Absorción Atómica (ASS).

El método para la determinación de metales por espectrometría de absorción atómica en aguas naturales, potables y residuales se basa en la generación de átomos en estado basal y en la medición de la cantidad de energía absorbida por estos, por medio de la longitud de onda, la cual es directamente proporcional a la concentración de ese elemento en la muestra analizada [2].

2.1.2 Sensores Electroquímicos.

En el caso de los sensores se pretende modificar la superficie con nanopartículas para aumentar la sensibilidad de las determinaciones de elementos químicos, también tienen la ventaja de ser modificables para aumentar la sensibilidad a determinadas especies. La modificación de la superficie de los biosensores con enzimas y nanopartículas aumenta la sensibilidad de las determinaciones.

2.1.3 Voltametría Diferencial de Pulsos (DPV).

Este método es comúnmente utilizado en mediciones electroquímicas para la determinación de potencial de picos voltamétricos. Determina la concentración de distintos elementos encontrados en una muestra sin necesidad de tratamiento previo.

2.1.4 Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos (DAPV).

El DAPV tiene la ventaja de determinar iones de metales que tienen potencial de picos de *semi onda* muy cercanos debido a que arroja de manera gráfica sus picos de forma de positiva y negativa, evitando así el empalme de los mismos y de esta forma se obtienen resultados más confiables.

2.2 Normatividad

En la aplicación de la metodología analítica existen límites máximos permisibles de metales en los cuerpos de agua. Algunas de las Normas Oficiales Mexicanas a considerar durante el desarrollo de dicho método son las siguientes:

- NOM-001-SEMARNAT: descargas de aguas residuales a cuerpos de agua (y suelos bajo riego) cuerpos de agua (y suelos bajo riego)
- NOM-002-SEMARNAT: descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado y municipales
- NOM-004-SEMARNAT: Especificaciones de lodos y biosólidos
- NOM-087-ECOL-SSA1-2002: Residuos peligrosos; clasificación y manejo.
- NOM-147-SEMARNAT/SSA: Criterios para remediar sitios contaminados

2.3 Método voltamétrico con alta resolución DAPV y sus características analíticas.

La voltametría es uno de los pocos métodos analíticos que proporciona una alta sensibilidad, límite inferior de detección (LOD) y alta resolución en la determinación

simultánea de especies. Otras ventajas son los procedimientos simples de pretratamiento de la muestra, rapidez y bajo costo de análisis. Sin embargo, la aplicación de la voltametría se ha restringido recientemente debido a la toxicidad del mercurio, el material más utilizado como electrodo de trabajo en el pasado. El electrodo de mercurio puede ser sustituido con éxito por materiales sólidos, como se ha demostrado por muchos autores [3-5].

Las determinaciones simultáneas voltamétricas de los pares de especies que tienen potenciales de la semionda $E_{1/2}$ muy cercanos (tales como Pb^{2+} y Tl^+ ; In^{3+} y Cd^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+} , etc.) así como los pares de especies con relación de concentración muy alta son problemáticas.

En la aplicación de técnicas voltamétricas como la Voltametría Diferencial de Pulso (DPV) [6-10] o la Voltametría de Onda Cuadrada (SWP) [11-18] ocurre una superposición de picos, por lo que la medición precisa de la altura de los picos es complicada y como consecuencia, la determinación de la concentración sigue siendo insatisfactoria.

La aplicación de algunos procedimientos químicos de separación preliminar o la aplicación de electrolitos de soporte adecuados que contienen agentes específicos formando complejos permiten limitar o incluso superar el problema. Sin embargo, la aplicación de estos métodos hace que el análisis sea tardado y en algunos casos menos preciso [19].

La explotación de algunos de los procedimientos matemáticos de procesamiento de datos, tales como el Procesamiento Avanzado de Control (APC) [20-21] pueden ser útiles, pero desafortunadamente este método es también bastante complicado y puede resultar en una disminución de precisión.

Una forma más simple y eficiente que proporcione una mejor separación de los picos es la aplicación de algunas de las técnicas voltamétricas de segundo orden como la Radio-

Frecuencia Polarografía (RFP) [22,23], la Polarografía Diferencial de Rectificación de Faraday (DFRP) [24] o la Polarografía SHACP [25,26].

La forma del voltograma que se registra de estos métodos corresponde a la derivada de primer orden del pico: un pico catódico seguido inmediatamente por un pico anódico. Esta forma de la curva permite que los picos situados a ambos lados de la línea de cero se utilicen para la determinación de la concentración en caso de que exista alguna superposición de los picos.

Sin embargo, muchas reacciones electroquímicas llegan a ser irreversibles en las frecuencias altas aplicadas en RFP (0,1 MHz hasta 6,4 MHz), lo que disminuye la sensibilidad de las determinaciones [27,28]. Por otro lado, la sensibilidad de algunas técnicas de segundo orden (tal como SHACP) no es satisfactoria [29]. La combinación óptima de alta sensibilidad y simplicidad instrumental se alcanza con la DPV y la SWP. Desafortunadamente los equipos electrónicos específicos no comerciales requeridos para las técnicas de segundo orden limitan su uso, a pesar de su poder de resolución superior.

La aplicación de la técnica llamada voltimetría diferencial de pulsos alternativos (DAPV), suministra una alta resolución como la de las técnicas de segundo orden, combinadas con la alta sensibilidad y sencillez instrumental. La sensibilidad de DAPV fue determinada por los criterios comunes y la resolución se evaluó comparativamente con las otras técnicas voltamétricas en las mismas condiciones, ya que los iones de pareja ideal proporcionales a las propiedades que corresponden no existen en la definición estricta de poder de resolución [30-32].

2.3.1 Principios del método voltamétrico DAPV

El método de Voltimetría Diferencial de Pulsos Alternativos se complementa de distintas características que a continuación se describen.

2.3.1.1 Característica Corriente – Potencial de un sistema electroquímico.

Las reacciones electroquímicas reversibles difusión controlada es descrito por la siguiente ecuación, la curva de rendimiento en forma de ola que tiene un punto de inflexos para $E = E_{1/2}$ [33]:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_1 - I_t}{I_t} \quad (1)$$

Donde:

E es el potencial,

$E_{1/2}$ es el potencial de media onda,

R es la constante de los gases,

T es la temperatura absoluta,

n es el número de electrones transferidos,

F es la constante de Faraday,

I_l es la corriente limite y se.

I_t es la corriente instantánea

Todos los métodos voltamétricos aplicados recientemente como DPV, SWP, así como los de segundo orden utilizan esta relación no lineal. Las pequeñas desviaciones del potencial en forma de pulsos rectangulares (DPV y el SWP) o sinusoides (técnicas de segundo orden) generan respuestas actuales, las cuales siguen la pendiente de la curva de I / E , produciendo una curva con forma de pico.

La curva dI_p/E tiene la forma de pico con una altura proporcional a la concentración del analito, y el potencial de pico correspondiente a $E_{1/2}$ desplazado con $dE / 2$ [6-10, 34, 35].

Las técnicas voltamétricas de segundo orden se basan en el efecto de rectificación de Faraday, describieron por primera vez Doss y Agarwal [36-38] como "efecto cinético

redox". Su teoría se explica más adelante por Oldham [39], Delahay et al. [40,41] y otros [42-49]. Una de sus formas de manifestación es la aparición de un componente resultante de la superposición de una amplitud pequeña ($<RT / nF$) y tensión sinusoidal bipolar en el electrodo principal potencial E . La frecuencia puede ser muy alta, de hasta 6,4 MHz, reportado por Barker [22,23], así como por debajo de 1 kHz según lo informado por Saur [50]. Como se muestra en Barker, Saur y Chernenko [22, 42, 43], la aparición de los efectos de la rectificación Faradaica se debe a la no linealidad de E / I característica única y que no depende de la frecuencia, lo que puede influir en la amplitud de la respuesta única.

2.3.1.2 Característica Corriente – Potencial del método DAPV.

Como se ha demostrado teóricamente por Delahay et al. [37], la corriente de la respuesta generada por rectificación Faradaica y la respuesta generada por método potenciométrico son iguales, lo que demuestra que el origen de ambas respuestas es el mismo: la no-linealidad de la E / E característica de la reacción electroquímica.

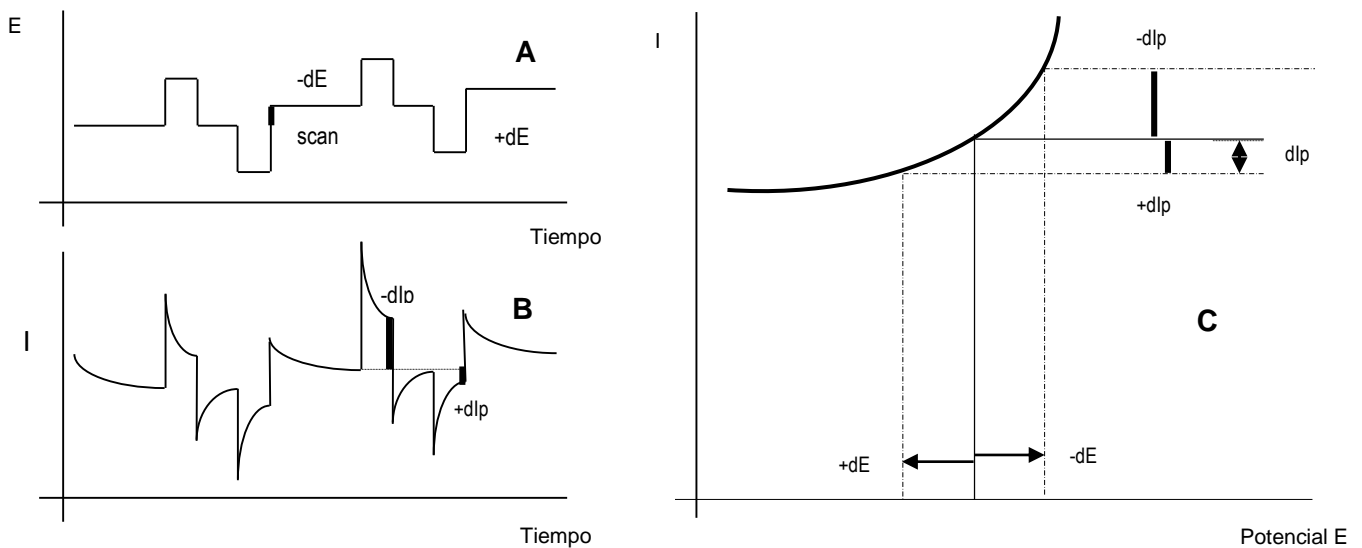


Figura 2.1. La forma de pulsos utilizados en la técnica voltamétrica DAPV

El mismo tipo de respuesta podría esperarse si la superposición de pares de pulsos rectangulares del potencial E con amplitudes iguales ($< RT / nF$) y duración (de 1 a 100 ms), pero polaridades opuestas (+ dE y DE- respectivamente) y con un tiempo de retardo entre ellos, de acuerdo con la figura 2.1 la combinación de esta forma de potencial con un procesamiento de señal de acuerdo a la ecuación (4), un método voltamétrico se obtiene: con alta resolución como los métodos de segundo orden (RFP y DFRP) y con alta sensibilidad y simplicidad instrumental de los métodos DPP y SWP. La superposición de pulsos catódicos y anódicos rectangulares generan pulsos de corriente respectivamente descrito por las ecuaciones siguientes: (2) y (3) [9,35,44]:

$$dI_{p-} = \frac{n^2 F^2}{RT} AC(-dE) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \frac{P_-}{(1+P_-)^2} \quad (2)$$

$$dI_{p+} = \frac{n^2 F^2}{RT} ACdE \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \frac{P_+}{(1+P_+)^2} \quad (3)$$

$$\text{Con: } P_- = \exp\left[\left(E - E_{1/2} - \frac{dE}{2}\right) \frac{nF}{RT}\right] \text{ y } P_+ = \exp\left[\left(E - E_{1/2} + \frac{dE}{2}\right) \frac{nF}{RT}\right],$$

Donde:

R es la constante de los gases,

T es la temperatura absoluta,

n es el número de electrones transferidos,

F es la constante de Faraday,

A es el área del electrodo,

C es la concentración,

dE es la amplitud del pulso,

D es el coeficiente de difusión y

t es el tiempo de retraso de medición de corriente

Estas ecuaciones son válidas para las reacciones reversibles, y la reversibilidad puede ser cuantitativamente fiable y caracterizada por la técnica propuesta por Osteryoung et al. [45].

De acuerdo a las ecuaciones (2) y (3) para $E = \text{const}$, los valores absolutos de las respuestas farádicas catódica y anódica no son iguales en general. Su diferencia se debe a la no linealidad de la I - E característica del sistema electroquímico, expresada por la ecuación (1).

Para cada valor de la E potencial principal el desplazamiento de la media de la respuesta de pulsos se puede expresar por la siguiente ecuación válida para las reacciones electroquímicas reversibles:

$$dI_p = \frac{n^2 F^2}{RT} ACdE \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left[\frac{P_+}{(1+P_+)^2} - \frac{P_-}{(1+P_-)^2} \right] \quad (4)$$

La curva de dI_p/E pasa tres veces por cero. Las curvas 1 y 2 en la figura 2.2 presentan las respuestas anódica y catódica de acuerdo a las ecuaciones (2) y (3), mientras que la curva 3 representa su resultado: la curva DAPV.

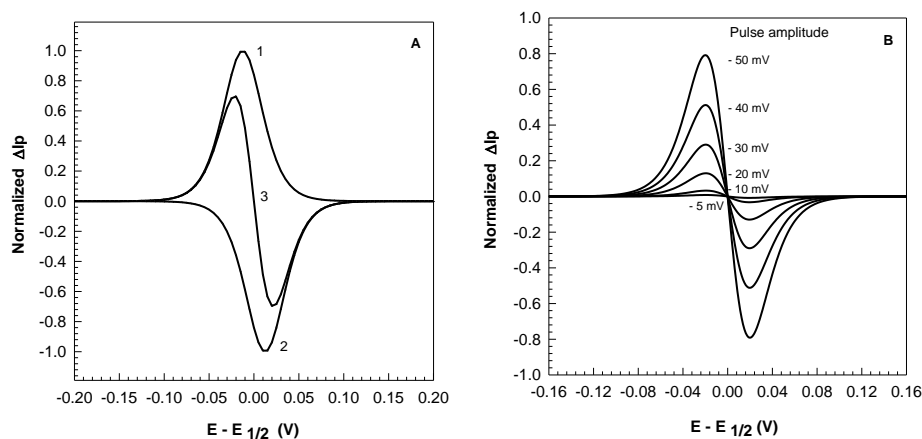


Figura 2.2 A: Respuesta de la corriente provocada por pulsos anódicos y catódicos (curvas 1 y 2) y su suma – la curva DAPV (curva 3); **B:** DAPV curva en función de la amplitud de los pulsos

Para las reacciones electroquímicas irreversibles, esta curva es asimétrica similar a la curva registrada por DPV, que puede ser muy útil en la determinación de las especies que tienen potenciales de semionda cercanos.

De acuerdo con la ecuación (4) las alturas de los picos (para la misma concentración) dependen de la amplitud del pulso dE tal como se presenta gráficamente en las figuras 2.2B, 2.3A y 2.3B. De acuerdo con la ecuación (4), la amplitud de la respuesta de la corriente se eleva con el cuadrado de la dE (la amplitud del pulso).

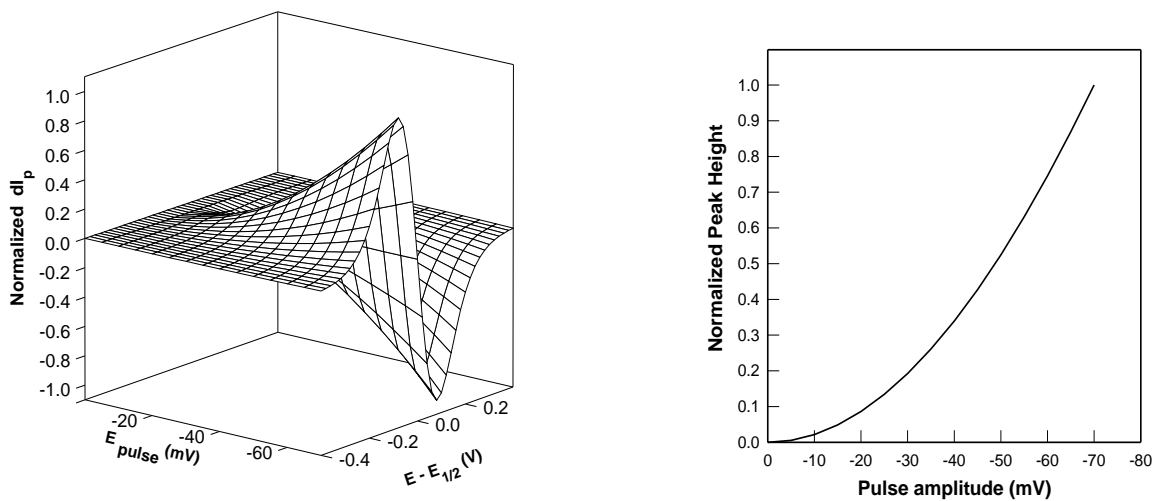


Figura 2.3. A: 3D Curva DAPV teórica, B: Altura del pico como función de la amplitud de los pulsos

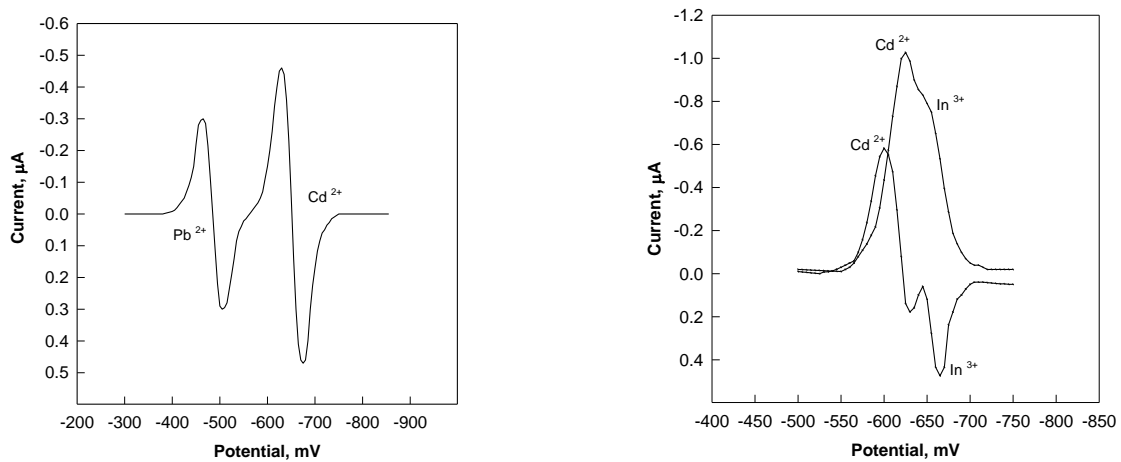


Figura 2.4. Curvas DAPV reales

La curva real coincide muy bien con la curva teórica de DAPV que se muestra en la figura 2.4 v 2.5.

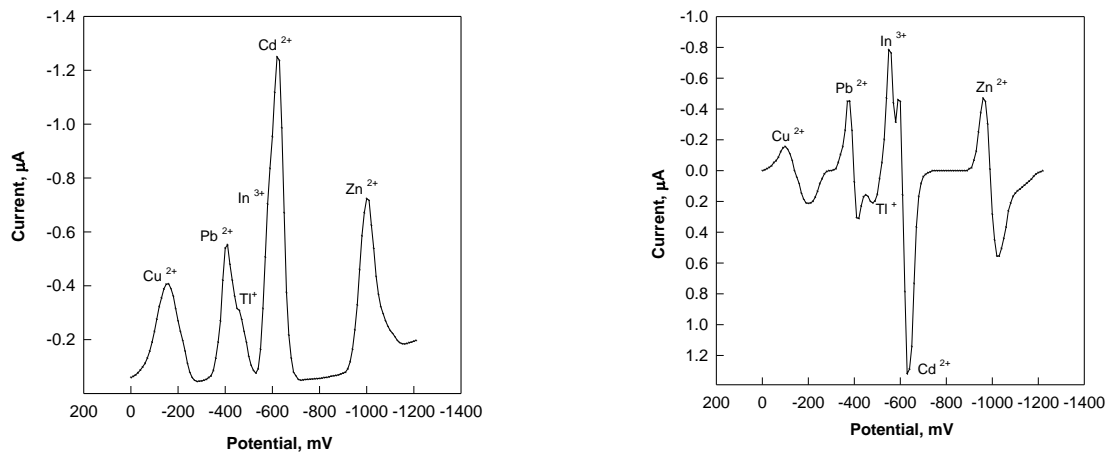


Figura 2.5. Comparación de la resolución de DPV y DAPV con una muestra real

Las curvas de DPV y DAPV en la Figura 5 muestran la resolución elevada del método DAPV. Los picos de Pb²⁺ y TI⁺, tal como los picos de In³⁺ y Cd²⁺ no se pueden distinguir en la curva DPP, mientras en la curva DAPV cada una de estas especies tiene su pico por separado. Eso permite determinar las concentraciones de las especies presentes conjunto en la muestra sin la aplicación de métodos químicos para separarlas.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA Y DESARROLLO

3. Metodología.

Durante el desarrollo del proyecto se utilizaron Técnicas Analíticas para la determinación de metales y Técnicas Voltamétricas utilizadas para el mismo propósito. Cabe mencionar que el análisis se realizó con muestras de agua sintéticas, agua de proceso industrial y agua natural.

3.1 Técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS).

Se utilizó el método analítico AAS para la determinación de metales pesados en el agua con la finalidad de tener un punto de comparación con respecto al método DAPV, debido a que las Normas Oficiales Mexicanas lo utilizan comúnmente para el análisis de muestras y saber si cumplen con su límite máximo permisible. Si bien, el equipo AAS es confiable, la determinación de especies se realiza mediante la ayuda de lámparas que identifican el haz de luz a cierta longitud de onda, lo que podría producir interferencias en concentraciones similares de 2 elementos distintos con una longitud de onda cercana.

3.2 Técnica Voltamétrica DAPV

El método propuesto en este proyecto está basado en la técnica DAPV. En esta técnica se aplican dos impulsos con polaridad alternativa que permiten para cada componente medido obtener en la curva corriente – potencial picos menos amplios con parte positiva y parte negativa. En caso de la medición de componentes con potenciales de picos muy cercanos y que pueden interferir, uno de los componentes será determinado por el pico positivo, y el otro por el pico negativo, aumentando la resolución 6 veces con respecto a la técnica de DPV.

Para aplicar la técnica DAPV en modo “stripping” anódico y catódico el cronograma de impulsos deber ser modificado, haciendo el periodo entre cada pareja de impulsos cero y cambiando el orden de impulsos según el modo catódico o anódico.

Donde las alturas de los picos registrados por la DAPV son medidas para determinar el límite de detección (LOD) y la sensibilidad, las cuales son características importantes para cualquier método analítico.

El límite de detección de un método analítico es la concentración mínima que se puede medir con nivel de la señal (altura del pico registrado) 3 veces mayor que la amplitud del ruido.

La sensibilidad de un método analítico es la pendiente de la curva de calibración. De acuerdo con la curva teórica, la relación de la altura de los picos con la amplitud de los pulsos es una parábola, lo cual indica que es una curva de segundo orden.

Electrodo, celda electroquímica y equipo de medición para DAPV:

- Potenciostato Marca IVIUM (Holanda), Modelo: Compactstat
- Celda electroquímica con electrodo de mercurio, Marca EG&G PAR (USA), Modelo 303A



Figura 3.1. Fotos de los equipos aplicados en todos los experimentos: Potenciostato; Electrodo de tipo HMDE y solidos desechables con celda de 10 mL y computadora.

3.3 Evaluación comparativa de la resolución de los métodos DAPV aplicado en modo directo y ASS utilizando soluciones patrones.

La resolución de un método analítico caracteriza la habilidad de poder medir una especie en presencia de otras, evitando interferencias en la lectura de muestras.

La resolución de manera cuantitativa se puede expresar con la relación de las concentraciones de la especie que se mide y las especies que interfieren.

La resolución del método de voltametría depende de la diferencia de los potenciales de los picos de la especie de interés y las especies que interfieren en su determinación, entre mayor sea la diferencia, más alta la es la resolución.

La resolución del método de Espectroscopía AAS depende de la diferencia de las longitudes de onda de los picos de la luz de los elementos presentes en la muestra.

Debido a lo anterior, se analizaron muestras sintéticas para comparar el método DAPV y AAS en la determinación de metales con picos de potencial cercanos y longitud de onda cercana.

3.4 Determinación simultanea de metales pesados con potenciales de pico cercanos usando DAPV.

El equipo y material utilizado en estas mediciones fue:

- ✓ Potenciostato Marca IVIUM (Holanda), Modelo: Compactstat.
- ✓ Celda electroquímica con electrodo de mercurio, Marca EG&G PAR (USA), Modelo 303^a.
- ✓ Soluciones patrones de Pb^{2+} , Tl^+ , In^{3+} y Cd^{2+} en concentraciones 1,000 ppm.

3.5 Procedimiento del análisis en modo “stripping anódico” aplicando los electrodos desechables.

El proceso de determinación de metales en muestras sintéticas con los electrodos desechables elaborados es el siguiente:

- ✓ A 5 mL de la muestra se agrega 50 μL de electrolito soporte 0.2 M HCl + 10^{-4} M L^{-1} HgCl_2 .
- ✓ Se borbotea gas N_2 durante 2 minutos para eliminar el O_2 disuelto que se encuentra en la celda electroquímica.
- ✓ Se aplica durante 1 minuto un potencial negativo: - 1.2 V para depositar el analito sobre la superficie del electrodo, concentrándolo en una capa delgada.
- ✓ Se aplica un barrido positivo del potencial con superposición de pulsos para disolución de la capa del analito depositada y se registra el corriente.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Aplicación del método DAPV en modo directo con electrodo de gota de mercurio colgante (HMDE) para la cuantificación de especies de metales pesados con potenciales de semionda $E_{1/2}$ cercanos.

4.1.1 Caso de Cd^{2+} y In^{3+} y comparación con el método DPV.

En muestras sintéticas con concentración 1 ppm de Cd^{2+} y 1 ppm de In^{3+} en 2M HCl como electrolito soporte la diferencia entre los potenciales de los picos es de 60 mV.

Sus picos registrados por DPV que se muestran en la figura 4.1 se empalman en cualquier relación de sus concentraciones, lo que no permite la medición precisa de sus concentraciones.

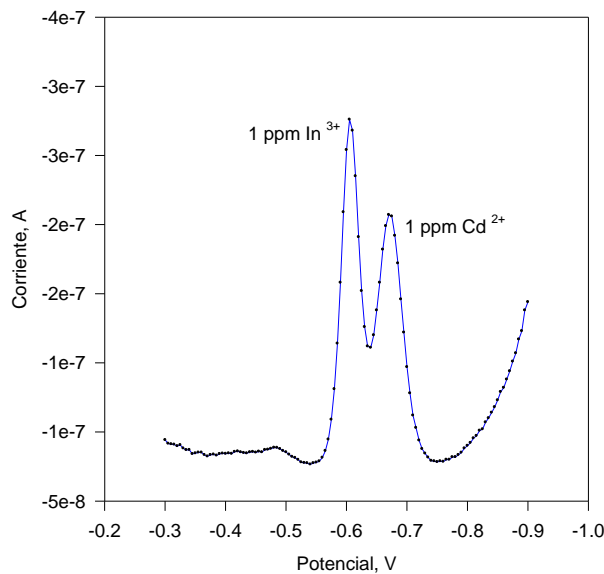


Figura 4.1 Determinación de Cd^{2+} y In^{3+} por DPV

Aplicando DPV, el empalme de los picos de Cd^{2+} y In^{3+} provoca supresión completa del pico de In^{3+} lo que no permite su medición. El empalme de los picos provoca alteración de la linealidad de la curva de calibración del Cd^{2+} mostrado en la figura 4.2. La altura del pico de Cd^{2+} no es proporcional a sus concentraciones de 10, 15 y 20 ppm.

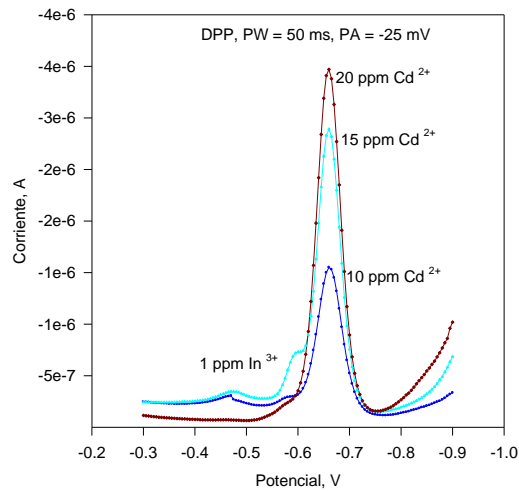


Figura 4.2 Supresión de pico de In^{3+} por el pico de Cd^{2+} al incrementar su concentración

Bajo las mismas condiciones se aplica en modo directo el método DAPV, desarrollado en el Laboratorio de Electroquímica del Instituto de Ingeniería y patentado en Europa, con las mismas muestras, el cual permite medir de manera precisa los dos elementos con una relación de sus concentraciones hasta 78: 1. El resultado en relación de las concentraciones hasta 20: 1 se puede observar en la figura 4.3.

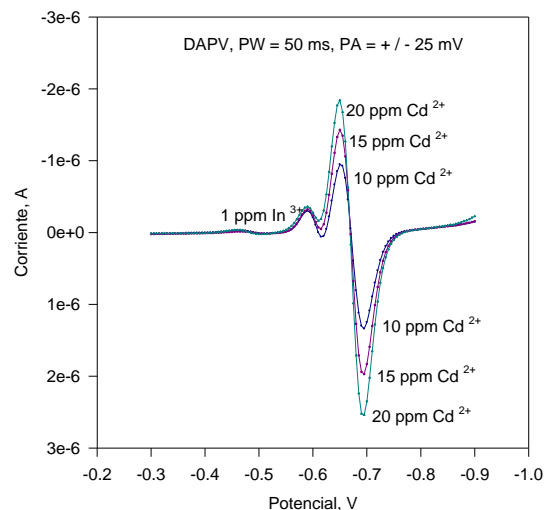


Figura 4.3 Curvas de Cd^{2+} y In^{3+} registradas por DPAV bajo las mismas condiciones que en DPV.

4.1.2 Caso de Pb^{2+} y Tl^+ y comparación con el método DPV.

Al igual que con el Cd^{2+} y In^{3+} se analizó una muestra de agua con los metales Pb^{2+} con concentración variable y Tl^+ con concentración de 2 ppm. Los picos de las dos especies registrados con la aplicación del método DPV se empalman a cualquier relación de sus concentraciones, lo que no permite su determinación precisa (ver. La Figura 4.4 izquierda).

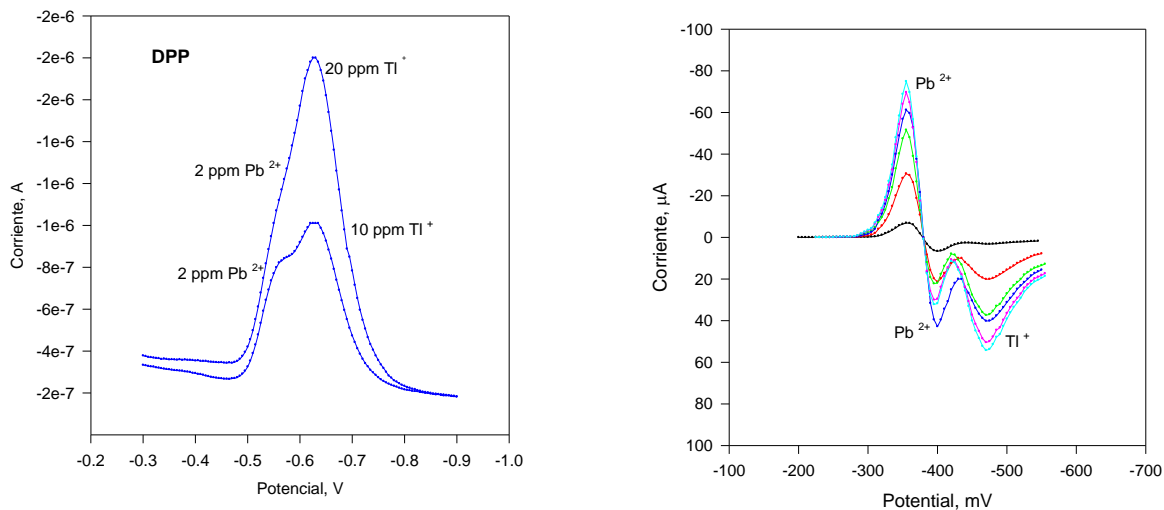


Figura 4.4 Curvas de Pb^{2+} y Tl^+ en 2M HCl registradas por DPV (izquierda) y DAPV (derecha) en relaciones de las concentraciones $\text{Pb}^{2+}/\text{Tl}^+ = 0.2:1$ y $0.1:1$

Por diferencia de las curvas registradas por DPV la aplicación en modo directo del método avanzado DAPV resulta picos separados para cada una de las dos especies mencionadas. Tl^+ se determine por su pico anódico que no está traslapado por el pico anódico de Pb^{2+} mientras el Pb^{2+} se determina por su pico catódico.

Bajo las mismas condiciones de la muestra, utilizando el método DAPV en modo directo, el Pb^{2+} y Tl^+ se pueden medir hasta una relación de sus concentraciones 1: 32 en muestras acidificadas con 2M HCl. En la figura 4.4 derecha como se ilustran los picos de las dos especies en relación de sus concentraciones hasta 10: 1.

4.1.3 Comparación del método DAPV con el método AAS en la determinación simultánea de Pb^{2+} y Tl^{+} .

El método DAPV fue comparado en la cuantificación de especies con $E \frac{1}{2}$ cercanos con el método AAS en la cuantificación de especies con longitudes de ondas cercanos. Utilizando el método de AAS se determinó la concentración y absorbancia de Pb y Tl con el equipo y material siguiente:

- ✓ Espectrofotómetro GBC modelo Avanta.
- ✓ Lámpara multielemento con determinación de Pb.
- ✓ Solución patrón de 1000 ppm de Pb
- ✓ Soluciones estándar de 1, 2 y 4ppm de Pb.

Se analizaron dos muestras sintéticas, una contenida 1ppm de de Pb y otra contenida 1ppm de Pb^{2+} y 1 ppm de Tl^{+} . La longitud de onda para la detección del Pb incluye 283 nm y para el Tl es de 276 nm, lo que nos orilló a pensar si existe alguna interferencia en picos de absorbancia. Se realizó una curva de calibración de estándares de 1, 2 y 4ppm de Pb para la determinación del mismo, arrojando una R^2 (figura 4.6).

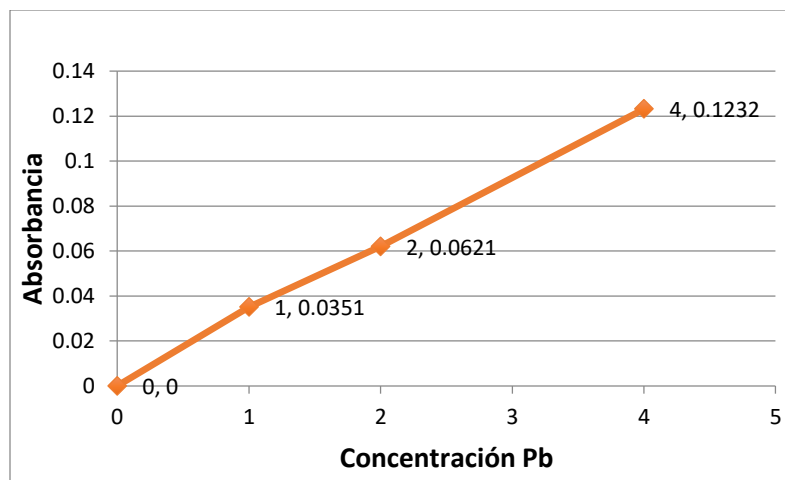


Figura 4.6 Curva AAS de Calibración Pb

En tabla 4.1 se mencionan las absorbancias determinadas para cada solución estándar.

Tabla 4.1 Datos de curva de calibración para Pb.

Concentración Pb [ppm]	Absorbancia
0	0
1	0.0351
2	0.0621
4	0.1232
$\lambda = 217\text{nm}$	
$R^2=1$	

Al analizar las dos muestras sintéticas de Pb y Pb con Tl se determinó una absorbancia de 0.033 y 0.029 respectivamente (Tabla 4.2), lo que nos hace suponer que en el método de AAS no hay interferencia en la determinación de metales que contengan longitud de onda cercana.

Tabla 4.2 Absorbancia de muestras sintéticas.

Muestra	Concentración [ppm]	Absorbancia
Pb	1	0.033
Pb + Tl	1 + 1	0.029

4.2 Optimización de los parámetros de análisis para obtener máxima sensibilidad y resolución aplicando DAPV.

4.2.1. Evaluación de la influencia de la amplitud de los pulsos sobre la altura de los picos de los iones que se reducen reversiblemente sobre HMDE.

Los metales pesados Cd^{2+} y In^{3+} son típicos ejemplos de iones contaminantes industriales de las aguas naturales, ya que son altamente tóxicos y participan de manera reversible en los procesos electroquímicos. La velocidad de la fase de transferencia de carga a través de la interfase electrodo – ion es mucho mayor que los procesos de difusión de los iones al electrodo o viceversa, los cuales limitan la velocidad total del proceso electroquímico.

Con el propósito de evaluar el efecto de la amplitud de los pulsos sobre la altura de los picos que fueron registrados aplicando el método DAPV en las siguientes condiciones experimentales:

- ✓ Electrolito soporte: 6 M HCl
- ✓ Relación de las concentraciones: 1 : 5.
- ✓ Duración de los pulsos: 67 ms
- ✓ Amplitud de los pulsos en el rango de 10 mV hasta 50 mV.

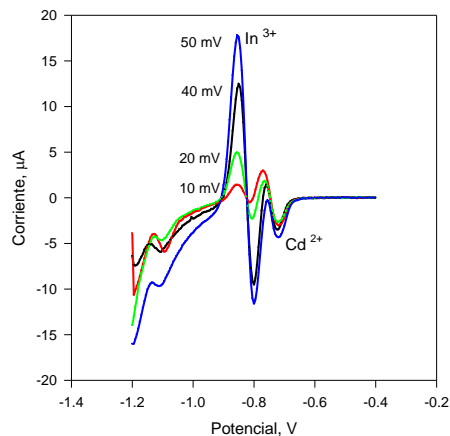


Figura 4.7 Gráfica corriente-potencial de muestra que contiene In^{3+} y Cd^{2+} .

Las gráficas corriente - potencial y altura de los picos - amplitud de los pulsos fueron elaboradas y comparadas con la curva teórica (Figura 4.7).

Las curvas: altura de los picos – amplitud de los pulsos para Cd^{2+} y In^{3+} (Figura 4.8) tienen la forma de parábolas de acuerdo con la ecuación teórica y el aumento de la amplitud del pulso resulta como respuesta de la corriente mayor descrita por una ecuación de segundo orden.

Sin embargo, una amplitud del pulso mayor de +/- 50 mV provoca una respuesta de corriente no lineal y también un aumento de la anchura del pico, lo que origina una disminución de la resolución del método DAPV.

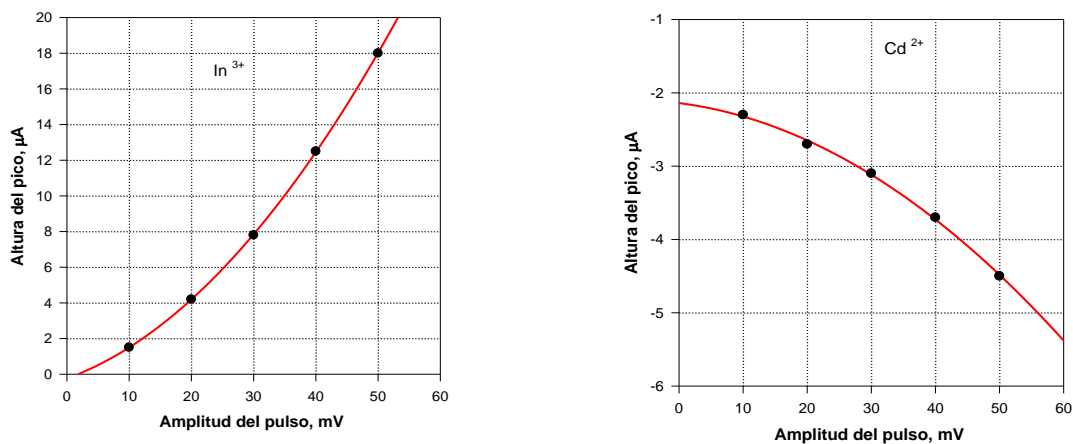


Figura 4.8 Las curvas altura de los picos – amplitud de los pulsos para Cd^{2+} y In^{3+}

4.2.2. Evaluación de la influencia de la duración de los pulsos sobre la altura de los picos de los iones que se reducen reversiblemente sobre HMDE.

La respuesta de la corriente farádica a un pulso rectangular depende de la duración del pulso. Se registraron curvas con DAPV (figura 4.9) aplicando pulsos con duración $N \times 16.66$ ms ($N = 1 - 5$). La duración es múltiplo de 16.66 ms para eliminar el ruido que proviene de la línea eléctrica de 60 Hz. La curva en coordenadas: altura del pico – duración del pulso tiene un pulso máximo aproximado de 70 ms.

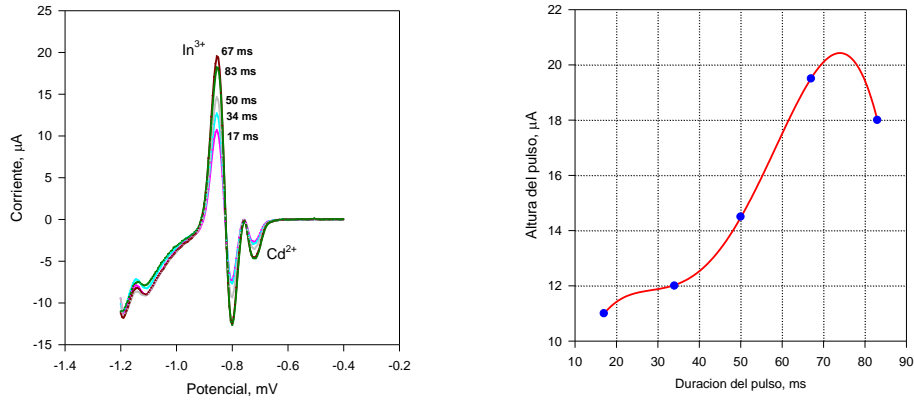


Figura 4.9 Curvas DAPV aplicando pulsos con duración $N \times 16.66$ ms.

Con los datos obtenidos experimentalmente se construyó la curva A (figura 4.10) en coordenadas: Anchura del pico vs. Anchura del pulso. La curva demuestra que el aumento de la anchura del pulso provoca incremento de la anchura del pico y también disminuye la resolución del método DAPV (picos anchos se empalman fácilmente). Los picos son más angostos si se aplica una menor anchura del pulso, pero en este caso se disminuye la altura del pico (se baja la sensibilidad).

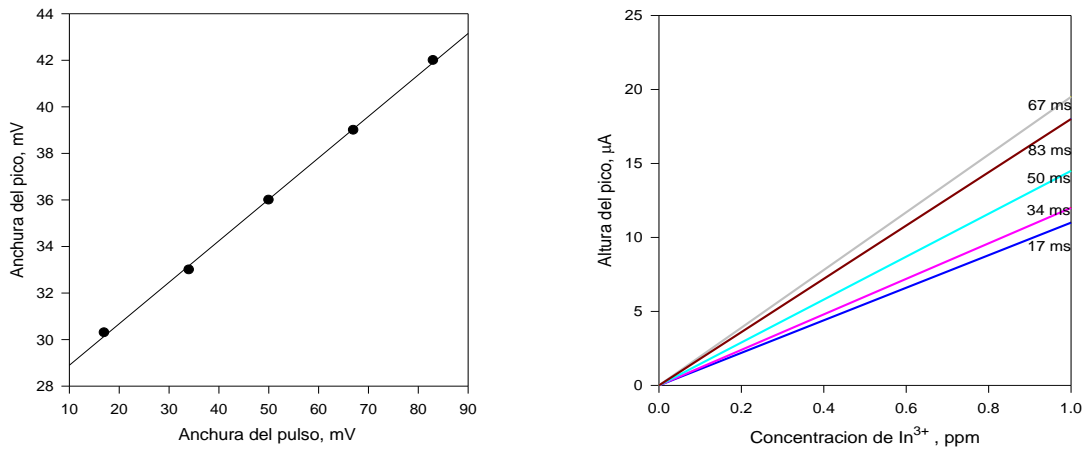


Figura 4.10. Curvas anchura del pico vs anchura del pulso

La pendiente de la curva de calibración B es la medida de la sensibilidad del método DAPV, para la cual el máximo del pulso es 67 ms para la anchura del mismo.

4.3. Aplicación del DAPV en modo directo con electrodos solidos desechables para cuantificación de metales pesados en agua.

4.3.1 Electrodo desechables elaborados y evaluación de sus propiedades aplicándolos.

Se desarrollaron cuatro tipos de electrodos desechables elaborados y modificados para la determinación de metales en muestras sintéticas, los cuales se muestran a continuación:

1. Electrodo básico con área de trabajo de cobre puro.
2. Electrodo con área de trabajo de tinta de carbono tipo DAQ 150.
3. Electrodo con área de trabajo de fieltro de carbono.
4. Electrodo desechable con área de trabajo de fieltro de carbono modificado con quitosano y nano-partículas de oro.

4.3.2 Aplicación de los electrodos básicos con área de trabajo de cobre modificada con mercurio para cuantificación de plomo en aguas.

Los electrodos con superficie de cobre se pueden aplicar en un rango de potenciales muy limitado, determinando la disolución anódica del cobre (en lado positivo - anódico) y la producción de gas hidrogeno (en lado negativo - catódico).

En la Figura 4.12 se muestra una fotografía tomada a la superficie del electrodo con un microscopio SEM.

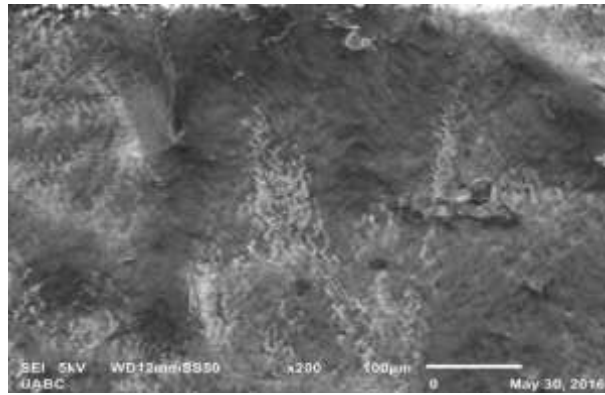


Figura 4.12. Imagen SEM de la superficie de electrodo de cobre

El rango de potenciales del electrodo de Cu se puede aumentar agregando en el electrolito soporte 0.1 mM L^{-1} de Hg^{2+} que se deposita sobre la superficie del Cu formando una amalgama que sirve como electrodo de mercurio sobre la cual se depositan los otros iones.

Como el potencial de reducción de los iones H^+ sobre la superficie de Hg (la amalgama) es alto, el rango de potenciales se expande en lado negativo (catódico) hasta -1000 mV . En el lado positivo (anódico) el rango llega hasta $+100 \text{ mV}$.

Como resultado de la modificación con Hg^{2+} , el electrodo con superficie de Cu se hace muy apropiado para la cuantificación de Pb^{2+} , el potencial del pico del cual es de -650 mV en electrolito soporte de $0.2 \text{ M HCl} + 0.1 \text{ mM Hg}^{2+}$.

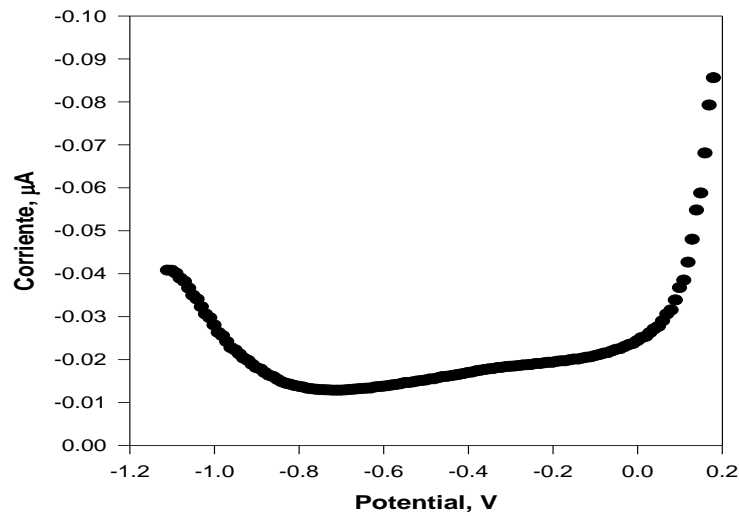


Figura 4.13. Rango de potenciales del electrodo de cobre modificado con mercurio.

La medición de la muestra sintética arroja como resultados el voltagrama de la Figura 4.14, donde, la curva 1 es la línea de base (blanco) de 0.2 M HCl; la curva 2 es el blanco más 1 ppm de Pb^{2+} . La adición de 10^{-4} M L^{-1} $HgCl_2$ resulta en un aumento del pico de plomo (curva 3) y las curvas de 4 hasta 6 corresponden a: 2, 5 y 10 ppm de Pb^{2+} .

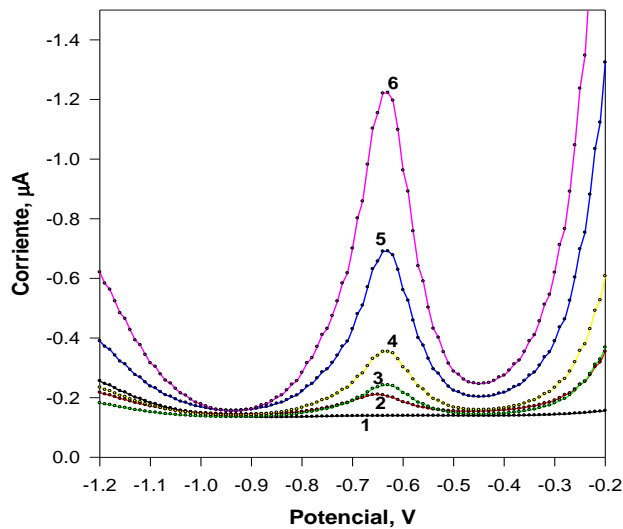


Figura 4.14. Voltagramas de Pb^{2+} con electrodo desechable de cobre amalgamado.

Se elaboró una curva de calibración (con margen de errores de intervalo de confianza 95%) en el rango de concentraciones de Pb^{2+} desde 1 hasta 10 ppm presentada en la Figura 4. 15. El límite de detección fue determinado a ser 1.2 ppm y el Intervalo de linealidad: 1.2 - 58 ppm.

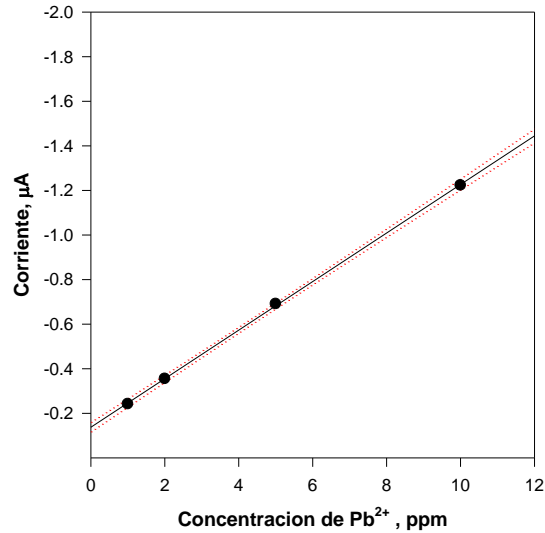


Figura 4.15 Curva de calibración del electrodo desechable de cobre.

4.3.3 Aplicación de los electrodos con área de trabajo de carbono DAQ 150 para cuantificación de cadmio en aguas.

Como segunda opción se desarrolló un electrodo de cobre al igual que el anterior, pero con su superficie modificada con tinta de carbono DAQ 150. A continuación, se muestra una fotografía de su superficie tomada con el microscopio SEM modelo JEOL 6610 LV.

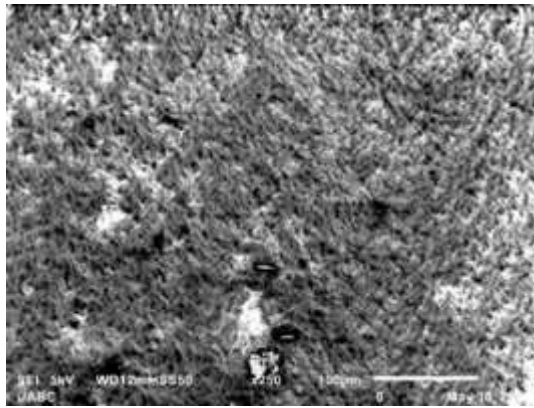


Figura 4.16 Imagen SEM de electrodo de cobre modificado con tinta de carbono DAQ 150

El rango de los potenciales de este tipo de electrodo desechable fue determinado de ser desde +0.2 V hasta 1.5 V registrando una curva DAPV de electrolito soporte de 1 M HCl presentada en la Figura 4.17

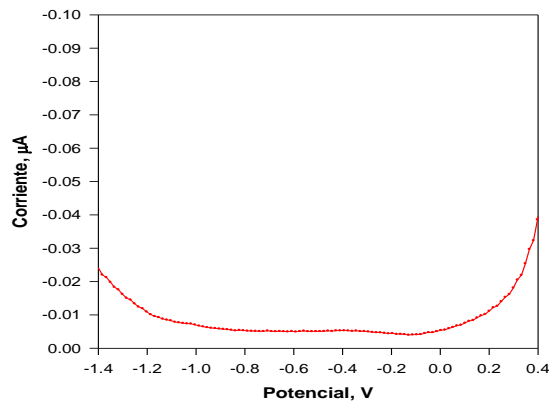


Figura 4.17 Línea de base (blanco) 0.2 M HCl + 10^{-4} M HgCl_2 mostrando el rango de los potenciales disponible para el electrodo de tinta de carbono: de -1.1 V hasta + 0.2 V en modo stripping anódico.

La ventana ancha de los potenciales de los electrodos de cobre modificados con tinta de carbono DAQ 150 permite cuantificar el Cd^{2+} a pesar de su potencial negativo y también en presencia de Pb^{2+} . El voltagrama de Cd^{2+} esta presentada en la Figura 4.18 izquierda y la curva de calibración con 95% de confiabilidad, en la Figura 4.18 derecha.

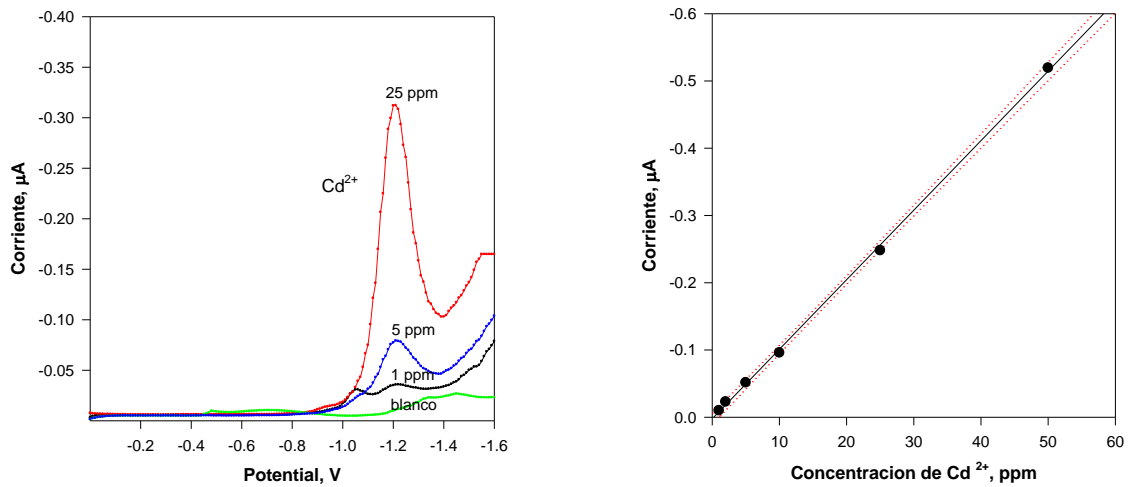


Figura 4.18 Voltagrama de Cd²⁺ registrado con el electrodo de tinta de carbono DAQ 150 (izquierda). Curva de calibración (derecha).

4.3.4 Aplicación de los electrodos básicos con área de trabajo de cobre modificada con fieltro de carbono para cuantificación de plomo en aguas.

El fieltro de carbono tiene un área de superficie extendida debido al gran número de fibras. El área grande permite pasar mayor corriente, lo que causa el aumento de la sensibilidad de la cuantificación. Una desventaja podría ser la variación de las áreas de los diferentes electrodos que degrada la precisión de las cuantificaciones. Este problema se resuelve aplicando el método de comparación de las superficies de los electrodos con la superficie de un electrodo patrón y el cálculo de los coeficientes de corrección. Para la comparación, se usa el método de la conductometría, cediendo la conductibilidad de una solución patrón, lo que es proporcional al área del electrodo. Durante esta medición no se contamina la superficie del mismo. Una foto SEM del dicho electrodo esta presentada en la Figura 4. 19/

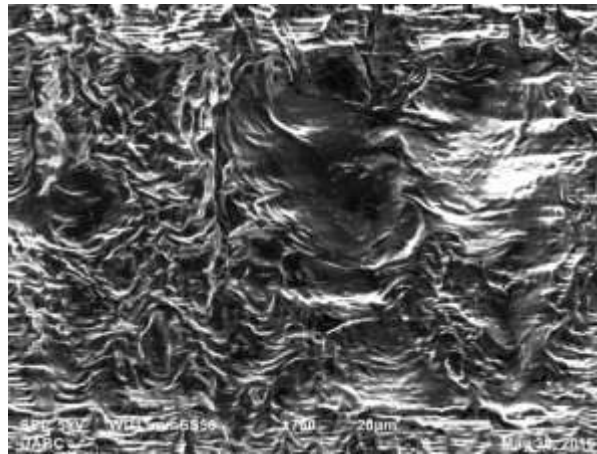


Figura 4.19 Imagen SEM de la superficie del electrodo con fieltro de carbono.

El electrodo con área activa de fieltro de carbono se puede aplicar en el rango de potenciales desde -1.0 hasta + 0.5V que lo hace apropiado la cuantificación de los iones de Pb^{2+} , el potencial del pico del mismo es de -0.77 V con respecto del electrodo de referencia Ag/AgCl/KCl.

El rango de la linealidad de las cualificaciones fue determinado entre 20 ppb y 20 ppm de Pb^{2+} y el límite de la detección (LOD) de 12 ppb. El error relativo de la cuantificación es desde 11.2% para concentración de 20 ppb hasta 1% para 20 ppm en el rango de la linealidad de las cuantificaciones. La curva de calibración para el rango de concentraciones mencionadas esta presentada en la Figura 4.20.

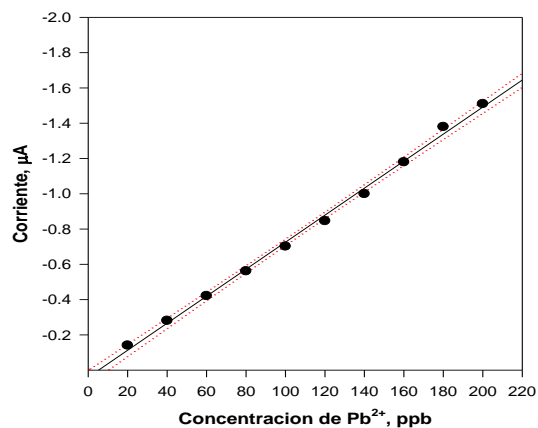


Figura 4.20 Curva de calibración para Pb^{2+} .

4.3.5 Aplicación de los electrodos básicos con área de cobre modificada con fieltro de carbono modificado con quitosano y nano-partículas de oro para cuantificación de plomo en aguas.

El fieltro de carbono fue modificado con quitosano y nanopartículas de oro con el propósito de aumentar la sensibilidad de la cuantificación. El quitosano fue premezclado con nano partículas de oro y sirve como pegamento. Una imagen SEM de la superficie de este tipo de electrodos esta presentado en la Figura 4. 21.

Durante la medición se agrega solución diluida de HgCl_2 para modificar la superficie de las nanoparticulas de oro. El oro, debido de su afinidad de formar amalgama con el Hg, favorece la deposición de Pb sobre la superficie del electrodo.

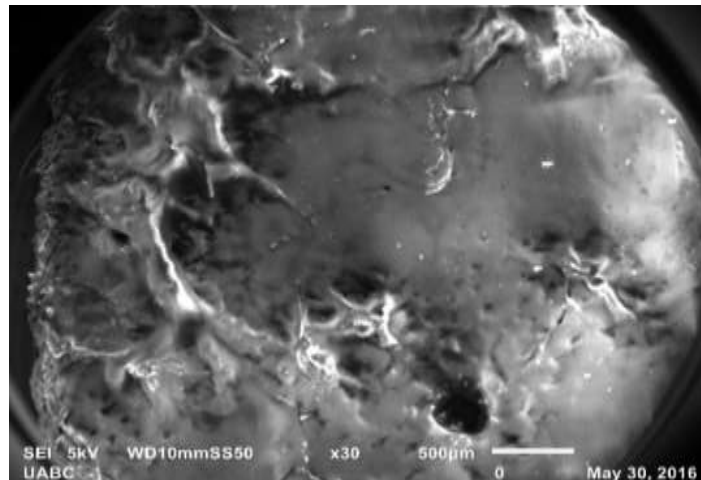


Figura 4.21. Imagen SEM de la superficie de electrodo de fieltro de carbono modificado con quitosano y nano partículas de oro.

El rango de los potenciales es de -1200 mV hasta +0.5 V, lo que permite cuantificar Cu^{2+} , Hg^{2+} Ag^{+} y otros iones metálicos con potenciales positivos. Se pudo llegar hasta concentraciones de Pb^{2+} tan bajas como 4.5 ppb, lo que representa el Limite de Detección.

En la Figura 4,22 se muestra el voltograma obtenido en la medición de Pb^{2+} usando el electrodo de fieltro de carbono modificado con quitosano y nano partículas de oro, la curva verde es la línea de base (blanco) del electrolito soporte $0.2\text{ M HCl} + 10^{-4}\text{ M L}^{-1}\text{ HgCl}_2$, el resto de las curvas van desde 10 hasta 70 ppb (paso de 10 ppm) de Pb^{2+} y la curva amarilla: 140 ppb de Pb^{2+} . La curva de calibración correspondiente esta presentada en la Figura 4.23.

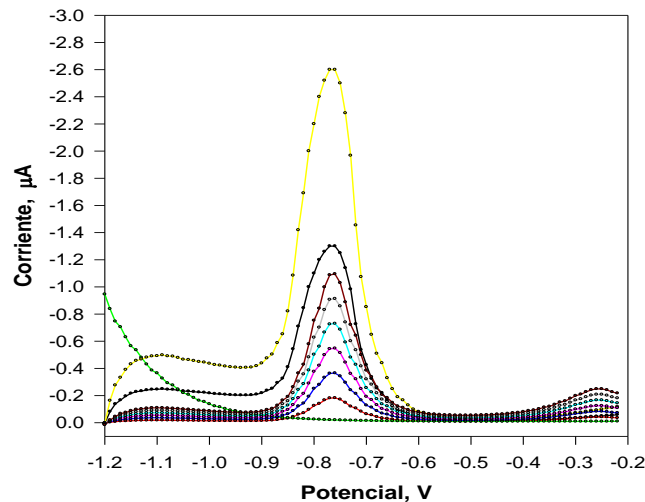


Figura 4.22 Voltograma de Pb^{2+} .

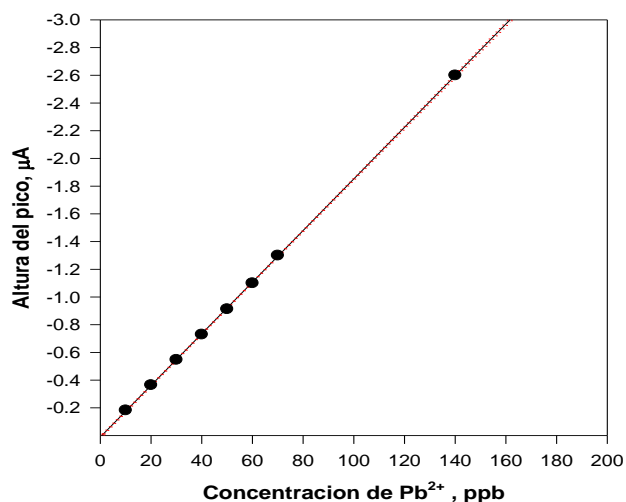


Figura 4.23 Curva de calibración con margen de error de 95% en el rango de concentraciones de Pb^{2+} desde 10 hasta 140 ppb. El LOD fue determinado a ser de 4.5 ppb

4.3.6. Comparación de las propiedades analíticas de los electrodos desechables producidos aplicando la tecnología PCB determinados cuantificando Pb^{2+} en agua.

En la tabla 4.1 se muestra la tabla de comparación de parámetros de los cuatro electrodos desechables desarrollados y modificados presentados arriba.

Tabla 4.1 Comparación de parámetros en electrodos desarrollados.

Tipo de electrodo	Rango de potenciales V	LOD Ppb	Intervalo de linealidad ppm	Error relativo de reproducibilidad %	Sensibilidad $\mu A/ ppb$
Cobre	-1.0 / + 0.1	1200	1.2 - 58	5.4 – 0.6	0.009
Tinta de carbono	-1.0 / + 0.2	20	0.04 - 20	7.2 – 0.8	0.006
Filtro de carbono	-1.0 / + 0.5	12	0.02 - 20	11.2 – 1	0.007
Filtro modificado	-1.0 / + 0.5	4.5	0.01 - 28	9.7 – 0.9	0.018

4.3.7 Aplicación de electrodos solidos modificados por biomasa *Streptomyces Fradiae* en cuantificación de metales pesados por DAPV.

La biomasa desechable de la producción de antibióticos *Streptomyces fradiae* (Figura 4.24) contiene medio nutritivo y antibióticos. Para eliminarlas la biomasa fue lavada 10 veces con agua desionizada y después de fue sometida a un tratamiento ultrasónico a 45 KHz con una centrifugación a 400rpm y secada a 80°C durante 24 horas.



Figura 4.24 Biomasa desechable *Streptomyces Fradae*.

Finalmente, la biomasa seca fue molida y almacenada a 4°C. La biomasa molida fue modificada por los siguientes ácidos, hidróxidos y sales con el objetivo de aumentar su capacidad a adsorber los iones metálicos: 0,1M ácido hidroclicórico (HCl) (250 mL) durante 6hr a 300 rpm; 0,1M ácido oxálico (H₂C₂O₄) (50 mL) durante 2hr a 300 rpm; 10 % ácido fosfórico (H₃PO₄) (100 mL) a 110°C durante 20 minutos a 300rpm; 0,1M hidróxido de sodio (NaOH) (100mL) a 110°C durante 15 minutos y 1M hidróxido de sodio (NaOH) (100mL) a 110°C durante 15 minutos.



Figura 4.25 Tratamiento ultrasónico de la biomasa *Streptomyces Fradiae*.

4.3.7.1 Determinación cuantitativa de la adsorción bacteriana sobre la superficie del electrodo.

Primero fue estudiado experimentalmente (aplicando la espectrofotometría visible a 550nm) el proceso de adsorción de la cepa bacteriana *Streptomyces Fradiae* sobre la superficie de grafito registrando en tiempo real la absorción de la luz por la fase acuosa conteniendo bacterias en condiciones de agitación en ausencia y presencia del grafito.

La disminución máxima de la absorción de la luz a través de la fase acuosa contenida la bacteria provocada por la inmersión de la placa de grafito y la absorción de las células bacterianas sobre la superficie fue 7.8%. La cantidad de las bacterias adsorbidas sobre la superficie del grafito no crece linealmente con el aumento de la concentración de las bacterias y la curva en coordenadas: cantidad de bacterias adsorbida - concentración de proteína se satura con el aumento de la concentración de las bacterias entrando en un plato debido a la ocupación completa de la superficie del grafito.

Los resultados de los experimentos espectrofotométricos permitieron determinar la concentración óptima de las bacterias a agregar a la muestra para obtener la adsorción máxima sobre la superficie del electrodo.

4.3.7.2 Cuantificación por DPV en modo stripping catódico utilizando electrodo de grafito modificado con bacterias *Streptomyces Fradiae*.

La biomasa de la cepa bacteriana *Streptomyces Fradiae* fue aplicada como modificador del electrodo indicador de grafito y aplicado en la cuantificación simultanea de los metales pesados Cd^{2+} y Pb^{2+} , dos contaminantes extremadamente tóxicos del agua. La cuantificación se realizó utilizando las técnicas analíticas electroquímicas DPV y DAPV en modo stripping catódico.

Un aumento de la concentración de los iones metálicos ocurre sobre la superficie del electrodo modificado por biomasa, causada por la fijación de los iones sobre las paredes celulares de las células bacterianas debido de la presencia allá de grupos funcionales y radicales capas a hacer enlaces químicos con los iones. Como resultado las alturas de los picos (la sensibilidad de la cuantificación) aumentan.

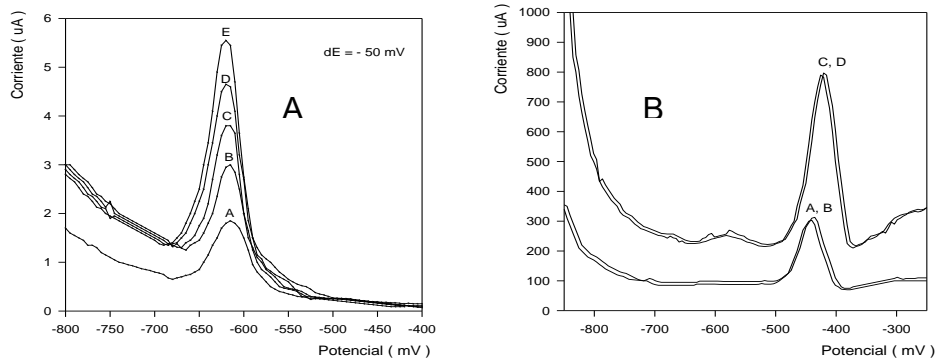


Figura 4.26. A: Voltagramas DPV de 20, 30 40 y 50 ppb Cd^{2+} (curvas B, C, D, E); electrodo de grafito modificado con *Streptomyces Fradiae* y voltagrama de 20 ppb Cd^{2+} con electrodo no modificado (curva A); **B:** Voltagramas de 50 ppb Pb^{2+} (curvas C y D) con electrodo modificado y de 50 ppb Pb^{2+} con electrodo no modificado (curvas A y B).

Las alturas de los picos de Pb^{2+} y Cd^{2+} registrados aplicando el método voltamétrico DPV en modo stripping catódico con electrodo modificado con *Streptomyces Fradiae* supera los picos correspondientes registrados con electrodo no modificado con 103 % y 72% respectivamente (ver la Figura 4.26).

4.3.7.3 Cuantificación por DAPV en modo stripping catódico utilizando electrodo de grafito modificado con bacterias *Streptomyces Fradiae* en modo stripping catódico.

La técnica analítica DAPV en modo stripping catódico fue aplicada para la cuantificación simultánea de los iones Cd^{2+} y Pb^{2+} en muestras acuosas industriales (Figura 4.27).

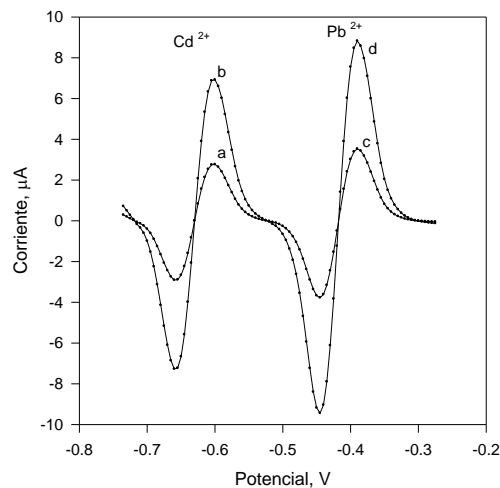


Figura 4.27. Voltagramas de Cd^{2+} y Pb^{2+} en concentraciones 50 ppb registrados aplicando DAPV en modo stripping catódico con electrodo de grafito modificado con *Streptomyces Fradiae* (curva b-d) y con electrodo no modificado (a-c).

La modificación del electrodo indicador causó un aumento de la señal analítica (sensibilidad de la cuantificación) de las dos técnicas voltamétricas DPV y DAPV con 72 y 103% para el Cd^{2+} y el Pb^{2+} respectivamente debido al aumento local de sus

concentraciones sobre la superficie del electrodo adsorbidos por la película bacteriana formada sobre el electrodo indicador.

4.3.7.4 Aplicación de electrodos desechables de grafito modificado con resinas de intercambio iónico en cuantificación de metales pesados por DAPV en modo stripping catódico.

Un nuevo enfoque fue desarrollado, parecido al stripping catódico. La formación de la capa de analito con concentración elevada sobre la superficie del electrodo se logra con la aplicación de resina de intercambio iónico que en forma de nanopartículas se inmoviliza sobre la superficie del electrodo donde se concentran los iones del analito. Después se aplica un barrido del potencial en dirección catódica (negativa) registrando la corriente aumentada debida de la concentración elevada sobre la superficie del electrodo causada por la presencia de la resina de intercambio iónico.

También la especificación de los diferentes tipos de resinas con respecto a la naturaleza de los iones permite la distinción de los iones en caso de cuantificación de muestras con multi-componentes. En la imagen siguiente (figura 2.28) se aprecia la superficie del electrodo modificado con la resina de intercambio iónico marca KU 2.

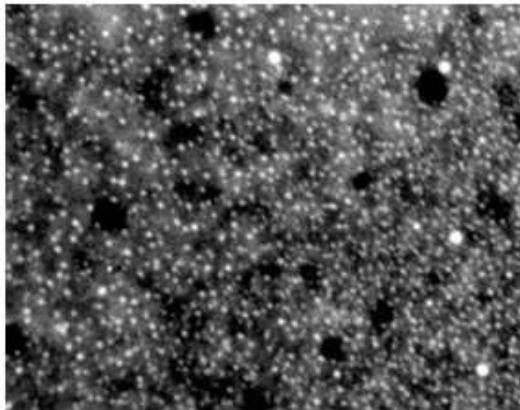


Figura 4.28. Imagen SEM de la superficie del carbono modificado con resina de intercambio iónico KU 2 (forma de sodio), de Rusia (1 cm = 0.5 micro metros).

La tecnología PCB fue aplicada para la formación de la base conductiva metálica sobre el soporte de plástico durante la elaboración de los electrodos desechables. Posteriormente fue depositado el material del electrodo: nanopartículas de carbono (con tamaño de 100 nm) mezcladas con parafino líquido (1 : 1) más diferentes cargas de nanopartículas de resina de intercambio iónico. De esta manera se pueden elaborar electrodos desechables con costo mucho más económico.



Figura 4.29. Foto del electrodo desechable elaborado por la tecnología PCB.

4.3.7.5 Caracterización electroquímica de los electrodos de grafito modificado con resinas de intercambio iónico.

Los electrodos elaborados fueron caracterizados con respecto del rango de los potenciales aplicables. Se usó el método de Voltametría Cíclica en búfer de fosfato con pH = 7 (Figura 4.30).

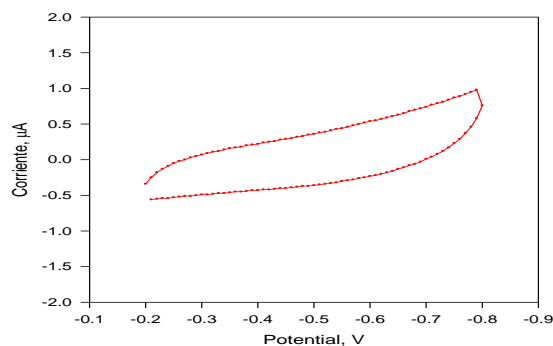


Figura 4.30. Voltagrama cíclico en búfer de fosfato con pH=7 registrado con electrodo elaborado.

La producción de hidrogeno empieza después de -0.8 V, permitiendo la cuantificación de los iones de plomo y cadmio. La reproducción del área de los electrodos fue evaluada aplicando el método de la conductometría utilizando solución de NaCl con conductividad conocida. Primero se midió la conductividad $Cond_{Ref}$ de la solución utilizando uno de los electrodos desechables, que se usó posteriormente para la construcción de la curva de calibración. Después la conductividad de la misma solución se midió con todos los otros electrodos uno por uno. Los resultados de las mediciones dependen del área de los electrodos.

Se aplicó la ecuación siguiente: $K = Cond_x / Cond_{Ref}$ para calcular los coeficientes de corrección de las alturas de los picos registrados por DAPV con cada uno de los electrodos. La reproducibilidad del área de los electrodos fue en el rango desde 0,3 hasta 4.7 %.

4.3.7.6 Cuantificación de metales pesados con la aplicación de electrodos modificados por resinas de intercambio iónico: El caso de Cd^{2+} .

El cadmio es un contaminante del agua muy tóxico, con una Norma admisible en agua potable de 5 ppb según la EPA. Frecuentemente el cadmio está acompañado con iones de Indio (*Figura 4.31*) que también es un metal pesado y tóxico. Los potenciales de los picos estos iones son cercanos causando un traslape de sus picos alterando los resultados del análisis.

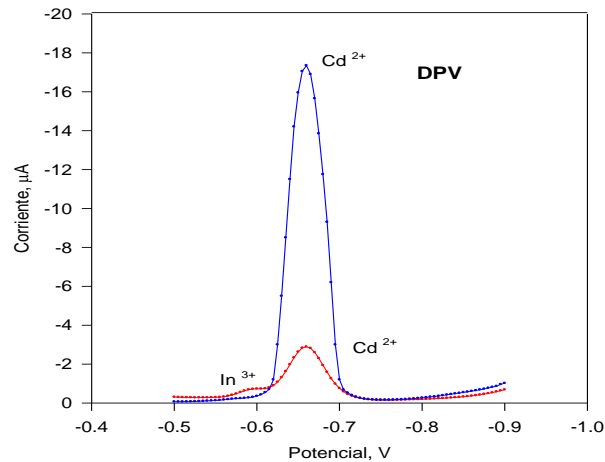


Figura 4.31. Picos de 1 ppb de In³⁺ y 5 ppb de Cd²⁺ en agua. Curvas registradas por DPV.

Los iones de cadmio e indio se pueden distinguir aplicando DAPV con una relación de sus concentraciones 80:1, pero la concentración de 5 ppb está fuera del rango del límite de detección de DAPV.

Para aumentar la sensibilidad se aplicó el Stripping Catódico con electrodos desechables de carbono modificados con resina de intercambio iónico KU2, la cual es un adsorbente fuerte de los iones de cadmio, pero débil de los iones de indio.

De esta manera se resolvieron los dos problemas: la cuantificación de las concentraciones bajas de cadmio y la eliminación de la interferencia del indio como se muestra en la Figura 4.32.

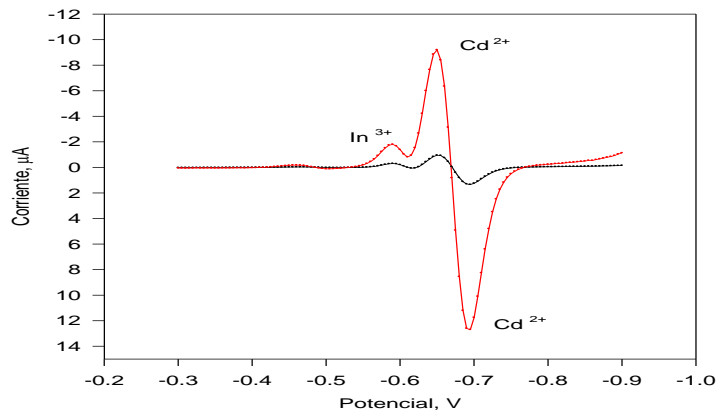


Figura 4.32. Picos de 1 ppb de In^{3+} y 5 ppb de Cd^{2+} en agua. Curvas registradas por DAPV.

4.3.7.7 Cuantificación de metales pesados con la aplicación de electrodos modificados por resinas de intercambio iónico: El caso de Pb^{2+} .

El plomo tiene como límite admisible en agua potable de Cero ppb según las Normas de EPA. El plomo está acompañado casi siempre con iones del metal Talio con concentración máxima admisible de 2 ppb (EPA) que traslapa el pico de plomo registrado aplicando DPV. La resolución alta de la DAPV evita la interferencia del Talio.(Figura 4.33).

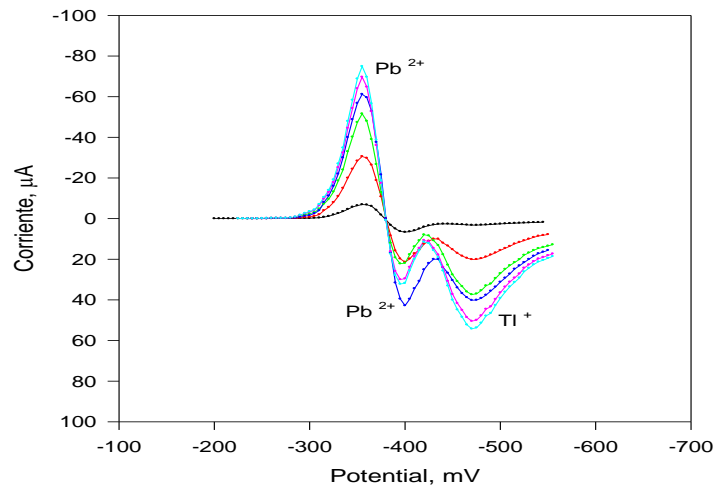


Figura 4.33. Picos de 2,5 ppb Pb^{2+} y 5 ppb Tl^{+} en agua registrados por DAPV en función del tiempo de adsorción (deposición): 1, 5, 10, 15, 20 y 25 s. Resina KU2

Sin embargo, la aplicación de la técnica voltamétrica Stripping Catódico con electrodos modificados por resina de intercambio iónico KU 2 permite aumentar la sensibilidad de cuantificación de las dos especies hasta 27 veces con respecto de Pb^{2+} y 51 veces con respecto de Tl^{+} .

4.3.7.8 Cuantificación de metales pesados con la aplicación de electrodos modificados por resinas de intercambio iónico: Un caso mixto.

La aplicación de la técnica DAPV en modo Stripping Catódico utilizando electrodos modificados con resina de intercambio iónico Dowex 2X4 permite la cuantificación simultánea de los iones de Pb^{2+} , In^{3+} y Cd^{2+} en un rango de concentraciones de ppb (Figura 4.34). La afinidad baja de esta resina con respecto de los iones de Talio evita su interferencia en la cuantificación de plomo.

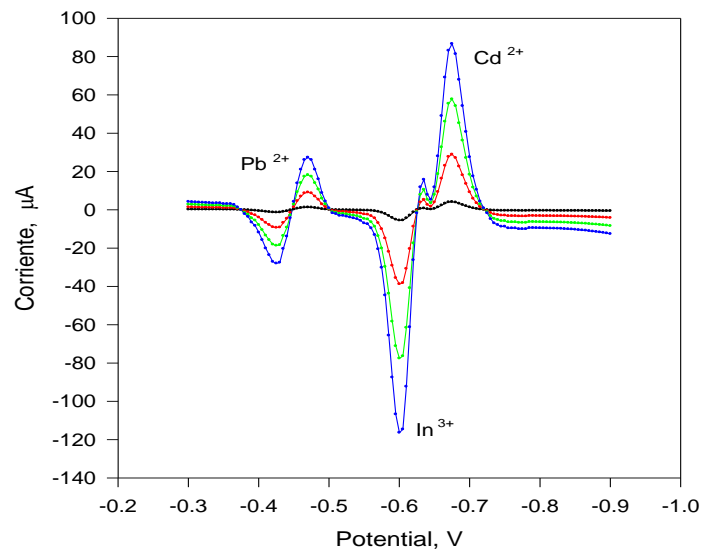


Figura 4.34. Picos de 1 ppb Pb^{2+} , 2 ppb In^{3+} y 5 ppb Cd^{2+} en agua, registrados por DAPV en función del tiempo de adsorción (deposición): 1, 5, 10 y 15 s. Resina Dowex 2x4.

Este resultado no se puede lograr con la resina KU2 la cual tiene una débil afinidad con respecto a los iones de In^{3+} pero alta con respecto de Tl^{+} (Figura 4.32).

La aplicación de la resina adecuada como modificador del electrodo permite actuar de manera muy flexible con respecto de los iones contaminantes para evitar la interferencia de algunas especies y aumentar la sensibilidad con respecto de otros iones analitos de interés.

4.3.7.9 Cuantificación de metales pesados con la aplicación de electrodos modificados por resinas de intercambio iónico: Influencia de los parámetros.

El aumento de la sensibilidad depende de los parámetros siguientes:

- El tiempo de adsorción

- La concentración superficial de la resina de intercambio iónico cargada en el electrodo.

Este valor es limitado por el área del electrodo y el tamaño de las partículas de la resina, parámetros que no se pueden cambiar. Debido a eso se estudió únicamente la influencia del tiempo de adsorción.

La Figura 4.35 demuestra la influencia del tiempo de adsorción sobre la altura del pico (la sensibilidad de las mediciones) que depende de la capacidad y la afinidad de las resinas: Dowex 2x4 (curva roja) y KU2 (curva negra) con respecto de los iones de Pb^{2+} y Cd^{2+} respectivamente.

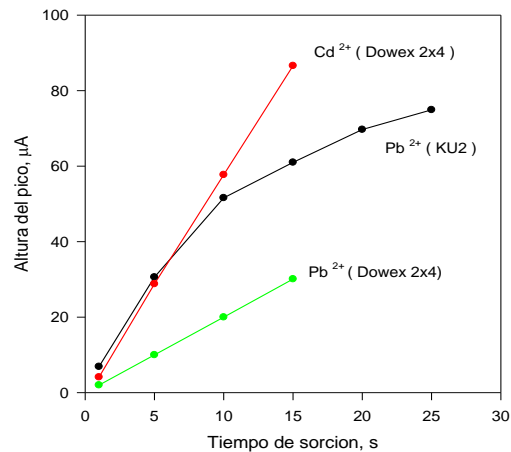


Figura 4.35. La altura de los picos en función del tiempo de adsorción con los dos tipos de resinas de intercambio iónico.

La saturación de la curva correspondiente a la adsorción del ion de Pb^{2+} por la resina KU2 (la curva negra) está causada por la adsorción competitiva del Tl^{+} presente en la muestra acuosa, mientras la resina Dowex 2x4 guarda su capacidad con respecto al Pb^{2+} y Cd^{2+} (curvas roja y verde). El aumento máximo de la sensibilidad en la cuantificación de los metales pesados Pb^{2+} y Cd^{2+} aplicando la técnica DAPV en modo Stripping Catódico con resinas de intercambio iónico esta presentado en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Comparación de sensibilidad para resina KU2 y Dowex 2x4.

Resina	Aumento máximo de la sensibilidad para Pb ²⁺	Aumento máximo de la sensibilidad para Cd ²⁺
KU2	51	71
Dowex 2x4	46	67

Los resultados fueron obtenidos en ausencia de otros iones en la muestra, con tiempo de adsorción de 30 segundos con velocidad de agitación de 500 rpm sin aplicación de potencial al electrodo.

4.3.7.10 Aplicación de electrodos desechables de PCB con superficie modificada.

Se utilizaron este tipo de electrodos debido a su bajo costo, un dm² contiene 120 electrodos de cobre PCB, el costo total de 1 dm² PCB es de 6 dólares (lo que equivale a menos de 5 centavos cada uno).

**Figura 4.36** Electrodos de cobre impresos en PCB

Se realizaron pruebas bajo las siguientes condiciones experimentales: se utilizó electrolito soporte de 1M de KCl, se hizo una purga con nitrógeno cada 2 minutos, con un potencial inicial de -200 mV, se realizó un barrido del potencial de 5 mV con una velocidad del barrido de 10 mV/s, el rango de corriente fue de 1 mA, utilizando electrodo de referencia Ag / AgCl / 3M KCl, un electrodo auxiliar de Pt con un volumen de la muestra de 5 mL.

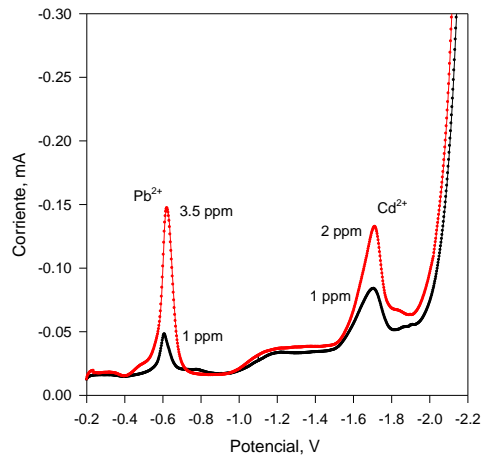


Figura 4.37 Respuesta del electrodo de cobre para determinación de Pb^{2+} y Cd^{2+} .

La ventaja del electrodo de cobre comparando con el electrodo de mercurio es la gran diferencia de los potenciales de picos de Plomo y Cadmio, a más de 1.1 V, lo que permite su cuantificación simultánea sin traslape de los picos. Se muestran a continuación las curvas de calibración y rango lineal de concentración obtenidas aplicando electrodos de cobre en la cuantificación de Plomo y Cadmio

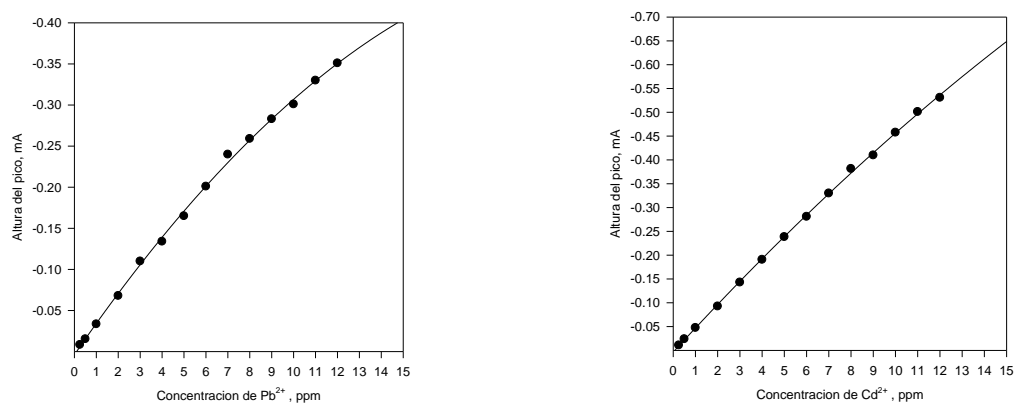


Figura 4.38 (A) Rango lineal de concentraciones para el plomo: de 0.1 hasta 12 ppm con $r^2 = 0.992$, Sensibilidad = -0.029 mA/mol. **(B)** Rango lineal de concentraciones para el plomo: de 0.1 hasta 18 ppm con $r^2 = 0.996$, Sensibilidad = -0.045 mA/mol

4.3.7.11 Electrodo PCB de cobre modificados con Estaño y su aplicación en la cuantificación simultánea de plomo y cadmio en muestras acuosas.

Se realizaron pruebas con el electrodo modificado con estaño bajo las siguientes condiciones experimentales: se utilizó electrolito soporte de 1M KCl, con una purga con nitrógeno cada 2 minutos, con un potencial inicial de -200 mV, se usó un paso de barrido del potencial de 5 mV con una velocidad del barrido: 10 mV / s con un rango del corriente: 1 mA, se usó un electrodo de referencia de Ag / AgCl / 3M KCl con un electrodo auxiliar de Pt y un volumen de la muestra: 5 mL.

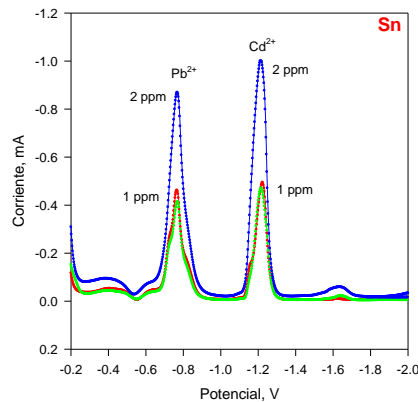


Figura 4.39 Respuesta del electrodo de estaño para determinación de Pb^{2+} y Cd^{2+} .

La diferencia de los potenciales de los picos de Plomo y Cadmio es de 0.52 V, la mitad del valor obtenido con el electrodo de Cobre, pero la sensibilidad es mucho más alta.

A continuación se muestran las curvas de calibración y rango lineal de concentraciones en la cuantificación de Plomo y Cadmio aplicando electrodos de estaño.

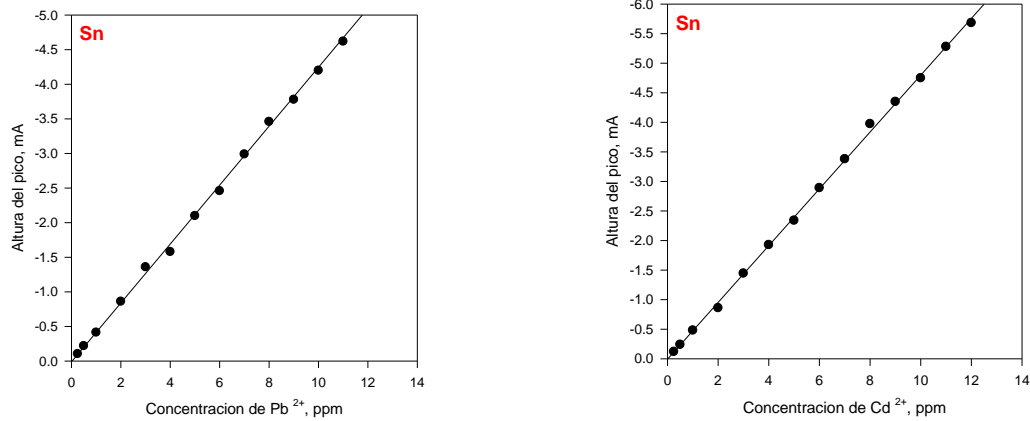


Figura 4.40 (A) Rango lineal de concentraciones para el plomo: de 0.1 hasta 22 ppm con $r^2 = 0.991$, Sensibilidad = -0.425 mA/mol **(B)** Rango lineal de concentraciones para el plomo: de 0.1 hasta 28 ppm con $r^2 = 0.994$, Sensibilidad = -0.480 mA/mol .

4.3.7.12 Electrodo de PCB de cobre modificados con níquel y su aplicación en la cuantificación simultánea de plomo y cadmio en muestras acuosas.

Se realizaron pruebas con el electrodo de níquel bajo las siguientes condiciones experimentales: se utilizó electrolito soporte de 1M KCl, con una purga con nitrógeno cada 2 minutos, con un potencial inicial de -200 mV , se usó un paso de barrido del potencial de 5 mV con una velocidad del barrido: 10 mV / s con un rango del corriente: 1 mA , se usó un electrodo de referencia de $\text{Ag / AgCl / 3M KCl}$ con un electrodo auxiliar de Pt y un volumen de la muestra: 5 mL .

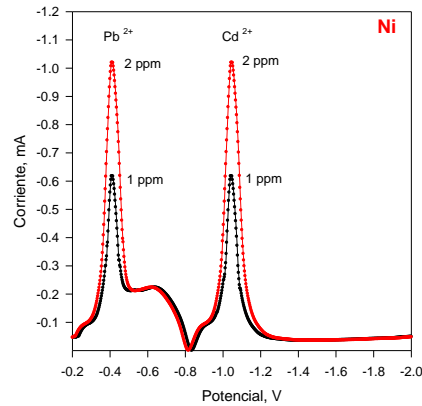


Figura 4.41 Respuesta del electrodo de níquel para la determinación de Pb^{2+} y Cd^{2+} .

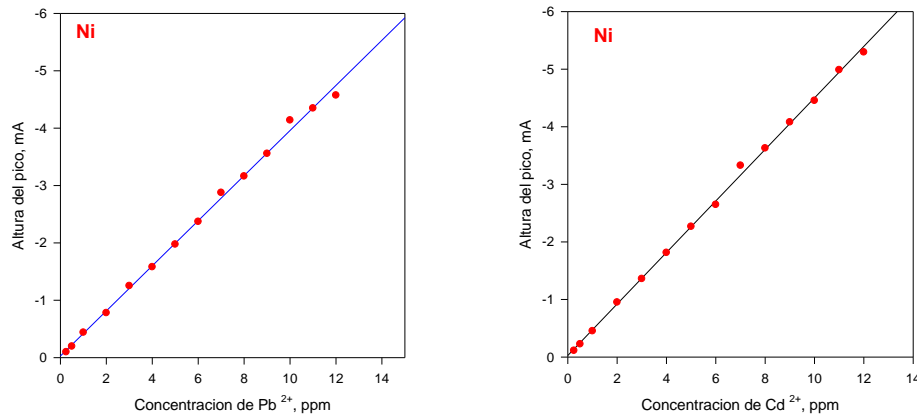


Figura 4.42 (A) Rango lineal de concentraciones para el plomo: de 0.1 hasta 25 ppm con $r^2 = 0.998$, Sensibilidad = -0.390 mA/mol . **(B)** Rango lineal de concentraciones para el plomo: de 0.1 hasta 30 ppm con $r^2 = 0.998$, Sensibilidad = -0.447 mA/mol .

La ventaja del electrodo de Níquel es la gran sensibilidad de las cuantificaciones y la gran diferencia de los potenciales de picos de Plomo y Cadmio (0.48 V) que evita su traslape. A continuación, se muestran las curvas de calibración y rango lineal de concentraciones en la cuantificación de Plomo y Cadmio aplicando electrodos de níquel.

4.3.7.13 Comparación de la sensibilidad en la cuantificación de Plomo y Cadmio en aguas con electrodos de Cu, Ni y Sn (electrolito soporte 1M KCl).

Se hizo una comparación de sensibilidad conforme a los tres electrodos desechables de PCB usados y su nivel de sensibilidad para los contaminantes de Plomo y Cadmio en las muestras acuosas bajo las mismas condiciones.

Contaminante	Sensibilidad (Cu)	Sensibilidad (Ni)	Sensibilidad (Sn)
Pb ²⁺	-0.029 mA/mol	-0.390 mA/mol	-0.425 mA/mol
Cd ²⁺	-0.045 mA/mol	-0.447 mA/mol	-0.480 mA/mol

4.3.7.14 Reproducibilidad del área de trabajo de los electrodos y precisión de los resultados de medición.

La insuficiente reproducibilidad del área de trabajo de los electrodos desechables (que causa poca reproducibilidad de los resultados de medición) es el segundo problema importante después de su precio alto. La precisión de los resultados es la medida de la reproducibilidad de los resultados. La precisión de los resultados obtenidos con la aplicación de los electrodos PCB fue determinada con series de 10 mediciones de las concentraciones de plomo y cadmio seguido por la calculación de la desviación estándar. La desviación máxima fue menos que 1.5%.

4.4. Aplicación del método DAPV en modo stripping anódico con electrodo de gota de mercurio colgante (HMDE) para la cuantificación de Tl^+ en presencia de exceso de Pb^{2+} , dos especies de metales pesados con potenciales de la semionda $E_{1/2}$ cercanos.

La reciente aplicación de talio en las industrias electrónica y óptica aumenta debido a sus propiedades especiales convirtiéndola en un material irremplazable para los dispositivos de semiconductores e infrarrojos, lo que se traduce en una mayor cantidad de sus desechos industriales también. Por otro lado, el talio es un co-producto contenido en residuos metalúrgicos recolectados en la fundición de cobre, zinc y minerales de plomo. Además, la volatilidad de los compuestos de talio a alta temperatura no permite su retención por las instalaciones de control de emisiones metalúrgicas. Por lo tanto, grandes cantidades de talio se liberan a la atmósfera en forma de polvo, devuelto con las lluvias que contaminan el suelo y las aguas. [51] El talio y sus compuestos son extremadamente tóxicos y poseen toxicidad nerviosa, reproductiva y teratogénica. La toxicidad de Tl es superior a la de Pb , Hg y Cd debido a su similitud con K , lo que permite su reemplazo en las células vivas [52-57]. Esto define la necesidad de métodos analíticos sensibles y confiables para su cuantificación.

El polvo en el aire que contiene talio afecta fuertemente la salud humana y se cuantifica mediante la acumulación de polvo en los filtros de aire combinados con su posterior disolución seguida de la aplicación de alguna técnica analítica. Las concentraciones de talio en las aguas residuales industriales purificadas son relativamente bajas y se encuentran en el rango de ppb, pero teniendo en cuenta su toxicidad, estas concentraciones no pueden descuidarse. La toxicidad del talio disuelto depende de sus formas químicas (especies) [58], pero no se ha informado de que se aplique ningún procedimiento de especiación para la determinación del talio con las técnicas espectrales que arrojan resultados para el "talio total" solamente. Desafortunadamente, la aplicación de técnicas analíticas espectrales tales como: espectrometría de masa plasmática acoplada inductivamente (ICP-MS) [59-61], espectrometría de absorción

atómica de llama (FAAS) [62], espectrometría de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-ES) [63], la fluorescencia inducida por láser (LIF) [64], el análisis de activación de neutrones (NAA), [65], así como la cromatografía iónica [66] para la cuantificación de Tl^+ son problemáticos debido a la baja sensibilidad hacia este elemento o debido a costo de ineficiencia.

Debido a su alta sensibilidad, capacidad de especiación, fiabilidad, simplicidad y rentabilidad, las técnicas voltamétricas aplicadas en modo decapante han sido ampliamente reconocidas como una poderosa herramienta para la cuantificación de metales pesados [67, 68] incluyendo la especie Tl^+ [53, 69- 79]. Desafortunadamente, Tl^+ casi siempre está acompañado por Pb^{2+} que tiene $E_{1/2}$ muy cercano al de Tl^+ en todos los electrolitos de soporte que causan la superposición de los picos interfiriendo así la cuantificación de Tl^+ . La separación química de Tl^+ y Pb^{2+} podría lograrse mediante alguna aplicación de procedimiento de pretratamiento (precipitación, extracción, etc.), pero hará que el análisis sea largo, costoso y menos preciso. Una mejor alternativa es la aplicación de alguna técnica voltamétrica de segundo orden que posea una alta resolución que permita su cuantificación simultánea sin ningún pretratamiento de la muestra.

Como es sabido, la técnica voltamétrica de segundo orden DAPV introducida anteriormente por los autores [80] produce curvas en forma de segunda derivada de la onda voltamperométrica que consiste en picos anódicos y catódicos consecutivos que tienen un semiancho pequeño para cualquiera de las especies cuantificadas. Por lo tanto, en el caso de determinación de especie que tiene una pequeña diferencia $E_{1/2}$ resultando en picos superpuestos, una de las especies puede ser determinada por su pico anódico, mientras que la otra de la especie, por su pico catódico permaneció en el voltograma después de la superposición, como ilustrado por los autores en [80, 81]. Desafortunadamente, la respuesta de corriente catódica de DAPV en modo de arrastre anódico y la respuesta de corriente anódica en modo de stripping catódico son insignificantes, similares a las otras técnicas de segundo orden cuando se aplican en modo de arrastre para mediciones de concentraciones de trazas. Como resultado, la

forma del voltagrama DAPV registrado y, por lo tanto, su resolución se degrada a la del DPV [82-85], una técnica voltamétrica de primer orden, perdiendo la ventaja de resolución del DAPV.

Esta consideración lleva a la conclusión de que para mantener la alta resolución del DAPV debido a su forma de voltagrama, los impulsos unipolares solo deben aplicarse combinados con un procesamiento de señal apropiado para producir la forma original de la curva DAPV. Como continuación de los trabajos publicados anteriormente [80, 81] una mejora del DAPV que permite su aplicación en modo decapante y su empleo para la cuantificación directa de Tl^+ en la concentración de ppb en presencia de exceso de Pb^{2+} sin pretratamiento de la muestra es el objetivo del presente trabajo.

El soporte de electrodos EG y G PARC modelo 303A se empleó en el modo HMDE en todos los experimentos. El mercurio fue elegido como material de electrodo debido a su superficie fácilmente renovable. Ag / AgCl / KCl sat y un cable de Pt sirvieron como referencia y electrodo auxiliar respectivamente, ambas partes del soporte del electrodo EG & G 303A. Se aplicaron dos minutos de purga con N_2 y 120 s de tiempo de deposición a -1 V en todos los experimentos.

Se usaron los equipos siguientes: Potenciostato CompactStat.h 20250 (Ivium Technologies, Países Bajos) controlado por el software IviumPulse en modo "Voltammetric Pulse Builder" se empleó para el registro de voltamogramas ASDAPV. El electrodo HMDE EG & G modelo 303A también fue controlado por este software a través de una interfaz casera especial conectada al puerto periférico de potenciostato.

Las soluciones estándar Tl^+ y Pb^{2+} de $1000 \mu g mL^{-1}$ (ULTRA Scientific, EE. UU.) Y HCl (Merck, Alemania) diluidas a $0,1 mol L^{-1}$ como electrolito de soporte, ambas de calidad analítica se aplicaron en todos los experimentos.

4.4.1 Modificación del cronograma del potencial y del procesamiento de la señal.

La forma de onda del tiempo potencial de DAPV se modificó como se presenta en la figura 1, donde el ciclo repetitivo consiste en dos pulsos consecutivos de la misma polaridad, pero diferentes amplitudes. Ambos pulsos son anódicos en el caso del modo de trazado anódico (ASDAPV) o ambos son catódicos para el modo de trazado de líneas catódico (CSDAPV), respectivamente, aplicados sin pausa entre ellos un tiempo de retardo después del paso de escaneo.

El PA1 es el valor básico para el ciclo repetitivo de esta forma de onda de tiempo potencial con respecto a la cual el primer pulso se puede considerar "catódico" y el segundo "anódico" (en el caso de ASDAPV). Por lo tanto, modificando la ecuación de respuesta DAPV derivada por los autores en [79], se puede obtener para la respuesta de corriente ASDAPV / CSDAPV ΔI_p (ver también la Fig. 4.43):

$$\Delta I_p = M1 + M3 - 2M2 \quad (1)$$

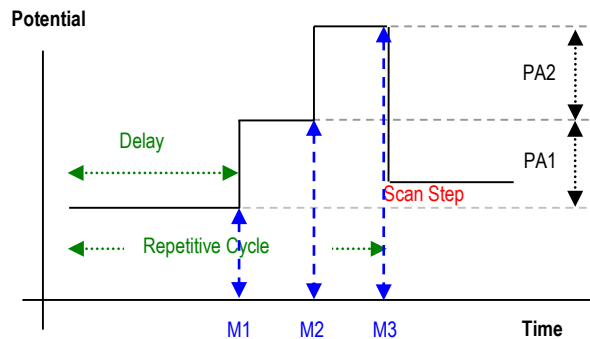


Figura 4.43. Diagrama de formas de onda de tiempo potencial de ASDAPV / CSDAPV: PA1 y PA2 son las amplitudes de pulso y M1, M2, M3 son las respuestas de las corrientes medidas.

Aquí el componente de corriente farádica M2 resultante de la primera aplicación de impulsos sirve como un valor básico para la determinación de componentes de corriente de pulso "catódica" y "anódica", cuya suma produce la respuesta de corriente ASDAPV / CSDAPV ΔI . Una curva ASDAPV típica registrada por el diagrama de forma de onda de

tiempo potencial modificado y la aplicación de procesamiento de señal se presenta en la Figura 4.44 en comparación con la curva de DPV correspondiente registrada en modo de arrastre (ASDPV) en las mismas condiciones. Completamente libre de superposición de Tl^+ catódico y Pb^{2+} pico anódico aparecen en la curva de ASDAPV mientras que el pico de Tl^+ se solapa completamente con el de Pb^{2+} en la curva de ASDPV registrada en las mismas condiciones.

La forma de onda de tiempo potencial y la sincronización de temporización de procesamiento de señal con la frecuencia de línea de alimentación de 60 (50) Hz junto con la integración de señal para un período completo de ciclo de potencia son poderosas herramientas aplicadas en todos los experimentos para suprimir el ruido eléctrico a bajas corrientes medición.

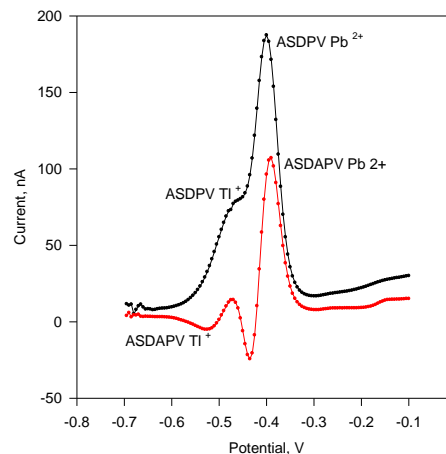


Figura 4.44. Curvas ASDAPV y ASDPV de 100 ppb Tl^+ y 100 ppb Pb^{2+} en $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ registradas en las mismas condiciones. Tiempo de deposición = 120 s a -1 V, $PA1 = PA2 = 25 \text{ mV}$.

4.4.2 Selección de electrolitos soporte.

Se sabe que Tl^+ mantiene casi inalterable su potencial $E_{1/2}$ en todos los electrolitos de soporte debido a su capacidad despreciable de formar complejos [36]. Tl^+ casi siempre está acompañado por Pb^{2+} y la pequeña diferencia $Tl^+ / Pb^{2+} E_{1/2}$ (menos de 100 mV) en casi todos los electrolitos de soporte [37], combinado con el pico Tl^+ más amplio

(debido a su reducción de un electrón) hace que el Pb^{2+} interferencias que evitan ser muy problemáticas en todos los electrolitos de soporte [38]. La diferencia $E_{1/2}$ se evaluó experimentalmente registrando las curvas DPV de cualquiera de las dos especies por separado en las mismas condiciones en HCl con diferente concentración. Se encontró que la diferencia $E_{1/2}$ es de aproximadamente 75 mV en 0.1 mol de L^{-1} HCl que disminuye con el aumento de la concentración de HCl. El DPV fue elegido debido a la determinación más fácil del potencial máximo que el $E_{1/2}$.

4.4.3 Optimización de ancho de pulso para máxima sensibilidad.

Como es sabido, una superposición de pulso rectangular causa la aparición de componentes de corriente de impulso capacitivo y farádico. Mientras que el componente de corriente de pulso capacitivo se descompone de acuerdo con una ley exponencial (rápidamente), el efecto farádico dIp decae mucho más lentamente de acuerdo con la ecuación 2, donde el tiempo t es el ancho del pulso [30]. Cualquiera de los dos componentes faradaicos de corriente de pulso M_2 y M_3 resultantes de la superposición de PA1 y PA1 puede calcularse mediante la ecuación 2, válido para sistemas reversibles, cuya suma determina la altura del pico ΔI_p (la sensibilidad de la técnica modificada):

$$M_2(3) = dI_p = (n^2 F^2 / RT) A C dE (D / \pi t)^{1/2} / P / (1 + P)^2 \quad (2)$$

con: $P = \exp [(E - E_{1/2} + dE / 2) nF / RT]$, R es la constante de gas, T es la temperatura absoluta, n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, A es el área del electrodo, C es la concentración iónica, dE es la amplitud del pulso, D es el coeficiente de difusión, t es el tiempo de retardo de medición actual (el tiempo entre el borde frontal del pulso y el momento del muestreo actual), E es el electrodo potencial y $E_{1/2}$ es el potencial de media onda.

Como se ve en la ecuación 2, los pulsos más largos dan como resultado unas respuestas de corriente farádicas de pulso más bajas dI_p y, como resultado, un menor

ΔI_p , p. menor sensibilidad. Por lo tanto, el ancho de pulso mínimo dará como resultado una sensibilidad máxima y dos períodos de línea de alimentación de pulso largo igual a 33,33 ms a 60 Hz y 40 ms a 50 Hz es el valor óptimo. Durante el primer período de la línea de alimentación, la corriente capacitiva de pulso disminuye a un valor insignificante y, a lo largo de la segunda, se realiza una integración de la señal de corriente.

4.4.4 Cuantificación de Tl^+ en presencia de exceso de Pb^{2+} .

La precisión de la cuantificación de Tl^+ se evaluó aplicando dos enfoques:

- 1) aumentar el exceso de Pb^{2+} manteniendo constante la concentración de Tl^+ .
- 2) aumentar la concentración de Tl^+ manteniendo constante el exceso de Pb^{2+} .

Para este propósito se registraron curvas ASDAPV de 100 ppb Tl^+ a una concentración de Pb^{2+} en aumento de hasta 600 ppb en electrolito de soporte 0.1 mol L⁻¹ (véase la Fig. 4.45). El pico catódico Tl^+ mantiene su altura intacta hasta 6 veces el exceso de Pb^{2+} . El mayor aumento de la concentración de Pb^{2+} causa un pico de Tl^+ catódico progresivo superpuesto, lo que disminuye la precisión de su cuantificación.

Para comparar, se produce una superposición completa del pico Tl^+ incluso en una relación de concentración Tl^+ a Pb^{2+} tan baja como 1 a 1, aplicando en modo decapante la técnica voltamétrica más común, la Voltametría de Pulso Diferencial.

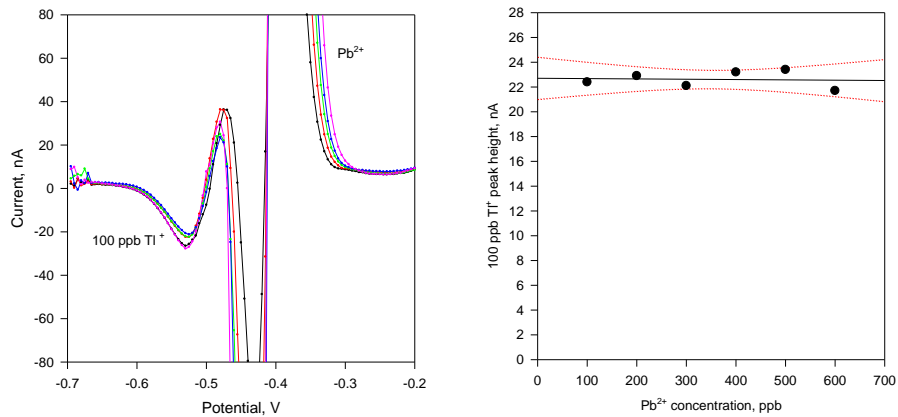


Figura 4.45. A la izquierda: curvas ASDAPV de 100 ppb Tl⁺ en 0.1 mol L⁻¹ HCl en presencia de una concentración creciente de Pb²⁺ de 200 a 600 ppb. (El diagrama completo se muestra en la Fig. 5) Tiempo de deposición = 120 s a -1 V, PA1 = PA2 = 25 mV; tiempo de purga 30 s, HMDE. Derecha: La altura del pico de 100 ppb Tl⁺ en función del aumento de la concentración de Pb²⁺ junto con el intervalo confidencial del 95%.

Las variaciones de la altura del pico Tl⁺ en presencia de un exceso de hasta 6 veces de Pb²⁺ se presentan en la Figura 4.45 a la derecha. Se encontró que la desviación estándar relativa de 100 ppb Tl⁺ de las alturas pico del pico fue del 2.92% en presencia de un exceso de Pb²⁺ de hasta 600 ppb. El exceso adicional (hasta 10 veces) de Pb²⁺ causa una degradación progresiva de precisión de cuantificación de Tl⁺ (RSD) de hasta 4,87% debido a la superposición progresiva de los picos catódicos Tl⁺ y Pb²⁺.

El exceso de Pb²⁺ de 1 ppm se mantuvo constante mientras que las concentraciones de Tl⁺ variaban en el intervalo de 20 a 100 ppb en 0.1 mol de HCl L⁻¹ y las curvas registradas de ASDAPV se presentan en la Figura 4.46 izquierda. La concentración incrementada de Tl⁺ causa una elevación proporcional de la altura del pico Tl⁺ catódica medida con respecto a la curva en blanco registrada en el electrolito de soporte 0.1 mol L⁻¹ HCl. Como se ve en la Fig. 4, a la izquierda los resultados de aumento de las concentraciones de Tl⁺ en el pico anódico Tl⁺ también aumentan. Este pico se puede utilizar también con fines analíticos, pero solo en caso de concentración constante de Pb²⁺ (altura máxima constante).

La curva de calibración correspondiente construida por los datos obtenidos de la Fig. 4 izquierda presentada en la Figura 4.46 junto con el 95% de intervalo confidencial se caracteriza con $r^2 = 0.991$, pendiente (sensibilidad) de 3.79 nA ppb-1 e intercepción de -0.26 nA . Se alcanzó un rango de concentración lineal para la cuantificación de Tl^+ de hasta 2.2 ppm en presencia de 1 ppm de Pb^{2+} .

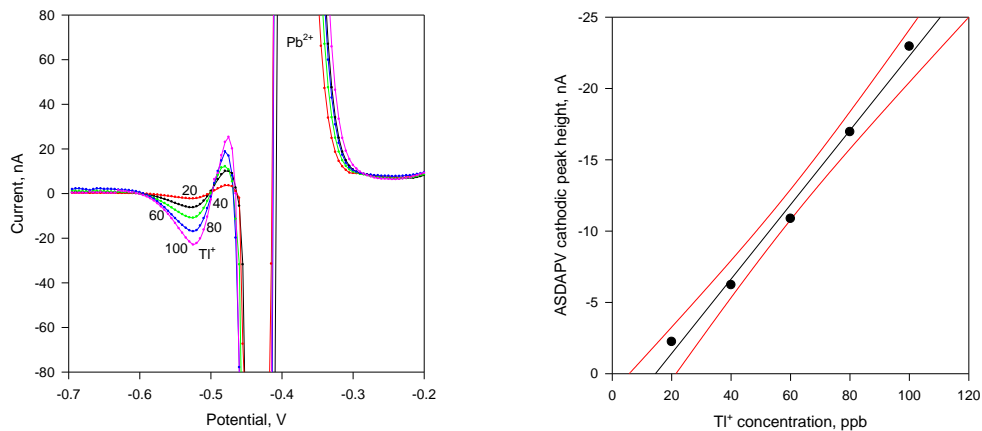


Figura 4.46 A la izquierda: curvas ASDAPV de Tl^+ en 0.1 mol L-1 HCl en presencia de 1 ppm de concentración de Pb^{2+} (las curvas completas se presentan en la Fig. 5). Tiempo de deposición = 120 s a -1 V, PA1 = PA 2 = 25 mV; tiempo de purga = 30 s, HMDE. Derecha: el gráfico de calibración para Tl^+ junto con el intervalo confidencial del 95% en el rango de concentración de 20 a 100 ppb en presencia de 1 ppm de Pb^{2+} .

4.4.5 Cuantificación de Pb^{2+} en presencia de una concentración inferior de Tl^+

Se registraron picos de Pb^{2+} anódicos libres superpuestos y superpuestos hasta concentraciones de Pb^{2+} de 2 ppm (parcialmente presentadas en la Fig. 5 izquierda). La gráfica de calibración Pb^{2+} (Figura 4.47 derecha) construida a partir de los datos obtenidos de las curvas presentadas en la Figura 4.47 izquierda posee $r^2 = 0.999$, pendiente (sensibilidad) de 2.04 ppb nA-1, e intercepción de -90.6 nA.

La superposición del pico catódico Pb^{2+} y el anódico Tl^+ en la parte central de las Figuras 4.45 y 4.46 da como resultado un pico mixto cuya forma, polaridad y altura dependen de la relación de concentraciones y de la especie determinada diferencia $E_{1/2}$.

En general, este pico no es utilizable para fines analíticos, pero todos los demás picos catódicos y anódicos permanecieron intactos después de la superposición y pueden servir para la evaluación simultánea de la concentración de ambas especies.

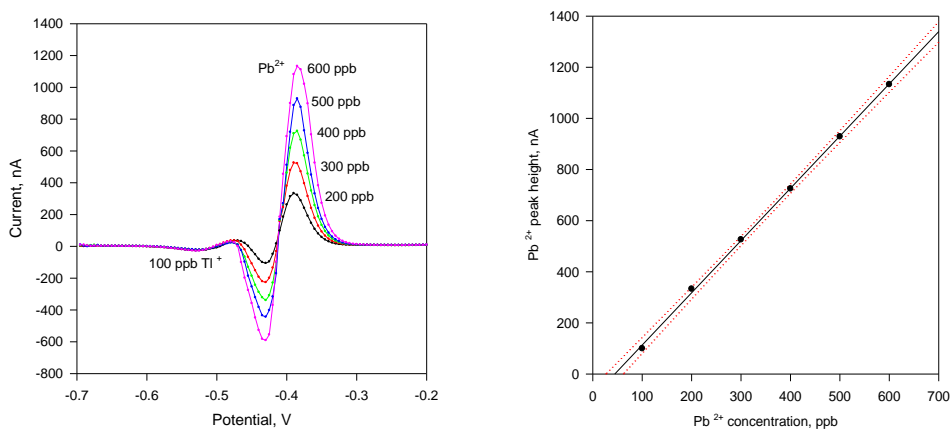


Figura 4.47. Izquierda: Curvas ASDAPV de aumento de la concentración de Pb^{2+} de 200 a 600 ppb en presencia de 100 ppb Tl^+ en 0.1 mol L⁻¹ HCl. Tiempo de deposición = 120 s a -1 V, PA1 = PA2 = 25 mV; tiempo de purga 30 s, HMDE; Derecha: gráfica de calibración Pb^{2+} junto con su intervalo confidencial construido a partir de los datos obtenidos de las curvas presentadas en la figura 3 izquierda.

4.4.6 Cuantificación simultánea de Cu^{2+} , Tl^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} en muestras reales de agua por ASDAPV.

Los valores ASDAPV optimizados de ancho de pulsos (33,33 ms a 60 Hz de frecuencia de línea de potencia) y pulsos de altura (PA1 = PA2 = 25 mV) determinados por la aplicación de soluciones modelo se aplicaron para trazas de cuantificación Tl^+ simultáneamente con otros metales pesados en muestras reales tomado de la estación de purificación de aguas residuales industriales. Los resultados de ASDAPV se

compararon con los obtenidos por Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS con sistema integrado de autodilución ESP prepFAST utilizado en la estación de purificación para la monitorización de la concentración (ver Tabla 4.3).

Tabla 4.3. Comparación de resultados obtenida con la aplicación ASDAPV e ICP-MS

Cu ²⁺ , ppb	Pb ²⁺ , ppb	Tl ⁺ , ppb	Cd ²⁺ , ppb	Zn ²⁺ , ppb	
12.3	18.4	4.4	22.5	89.9	ASDAPV
11.9	19.0	4.7	23.3	88.1	ICP-MS
3.36	3.1	6.3	3.4	2.0	Error, %

Se añadieron 5 ml de la muestra de agua residual con un pH de 7,6 a la celda voltamperométrica y se añadieron 5 ml de 0,2 mol de HCl L⁻¹ para ajustar también el pH a aproximadamente 0,1 como electrolito de soporte. Se aplicó el procedimiento de medición descrito en la sección Experimental. Los resultados de ASDAPV concuerdan con los obtenidos por ICP-MS.

El rendimiento de la técnica voltamperométrica de segundo orden DAPV en el modo de stripping anódico se mejoró por su forma de onda en tiempo potencial y la modificación del procesamiento de la señal. El ASDAPV se aplicó para la cuantificación directa de Tl⁺ en un exceso de hasta 10 veces de Pb²⁺ sin ningún pretratamiento de muestra empleando 0,1 mol de HCl L⁻¹ como electrolito de soporte. Se registraron picos separados para cualquiera de las dos especies, a pesar de que su diferencia E₁ / 2 es solo de 75 mV, mientras que la superposición completa del pico se produce aplicando la técnica voltamétrica más común, el ASDPV.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

5.1 Conclusiones

Se aplicó el método voltamétrico de segundo orden DAPV en modo directo con electrodo HMDE para la cuantificación precisa de especies de metales pesados con potenciales de la semionda cercanos (Cd^{2+} y In^{3+} en relación 78 : 1 así como Pb^{2+} y Tl^+ en relación 32 : 1) y se comparó con el método DPV que no alcanzó ni 1:1 y el método AAS.

Fue evaluada la influencia de dos parámetros: la anchura y la amplitud de los pulsos sobre la sensibilidad y la resolución del método DAPV. La sensibilidad máxima se obtiene de la anchura del pulso a 67 ms, pero combinada con la resolución mínima. La resolución máxima se obtiene aplicando 15 mv de amplitud de los pulsos, pero en este caso se baja la sensibilidad con la disminución de la altura de los picos. Tomando en cuenta estos hechos se puede sacar la conclusión de que se tienen que elegir los valores de la anchura y la amplitud del pulso dependiendo de la concentración de la muestra real y la naturaleza de los analitos a cuantificar.

Se aplicó el DAPV en modo directo con electrodos solidos desechables para cuantificación de metales pesados en agua. Se elaboraron electrodos de cobre aplicando la tecnología precisa y económica PCB y se modificaron con: estaño, níquel, mercurio, carbono DAQ 150, fieltro de carbono puro y modificado con quitosano y nanopartículas de oro y biomasa *Streptomyces Fradae*.

Todos los tipos de electrodos solidos se caracterizaron analíticamente con respecto de la sensibilidad y resolución en la determinación por DAPV de especies con potenciales de la semionda cercanos.

Se modificó el cronograma del potencial y el procesamiento de la señal del método DAPV para ser aplicado en modo stripping anódico (ASDAPV); Se seleccionaron los electrolitos soporte adecuados; se optimizó el ancho de pulso para alcanzar máxima sensibilidad; Se aplicó el método modificado ASDAPV en cuantificación de Tl^+ en

presencia de exceso de Pb^{2+} y también de Pb^{2+} en presencia de Tl^+ . Finalmente aplicando ASDAPV se cuantificaron simultáneamente trazas (concentraciones ppb) de Cu^{2+} , Tl^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} en muestras reales de agua industrial purificada.

Debido a lo anterior se sabe que se puede aplicar un método voltamétrico en el que modificando la superficie de electrodos desechables puede ahorrar tiempo, dinero y a su vez incrementa la sensibilidad de detección de iones de metales en específico para así arrojar resultados más confiables respecto a la concentración de los mismos en los cuerpos de aguas superficiales.

FUENTES DE INFORMACIÓN

- [1] Alejo. M.L., Tesis para obtener el grado de Doctor en Ingeniería y Tecnología. "Estudio de la presencia de metales pesados en peces en el Lago de Chapala", Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, pp 105-113. 2. 2004
- [2] Dehahay, P. 1970: Análisis Instrumental. Instituto Cubano del Libro. La Habana.
- [3] S. Laschi, I. Palchetti, M. Mascini, *Sensors and Actuators B114* (2006), 460.
- [4] G. C. Barker, A. W. Gardner, *Z. Anal. Chem.* 173 (1960) 79.
- [5] G. C. Barker, A. W. Gardner, A.E.R.E., Harwell (1961) C/R 2297.
- [6] J. Osteryoung, *J. Chem. Education* 60 (1983) 296.
- [7] R. A. Osteryoung, J. Osteryoung, *Phil. Trans. Royal Society of London, Series A: Math., Phys. Eng. Sci.* 302 (1981) 315.
- [8] J. Osteryoung, K. Hasebe, *Review of Polarography* 22 (1976) 1.
- [9] G. C. Barker, I. L. Jenkins, *Analyst* 77 (1952) 685.
- [10] G. C. Barker, D. R. Cockbaine, A.E.R.E., Harwell (1957) C/R 1404.
- [11] G. C. Barker, R. L. Faircloth, A. W. Gardner, A.E.R.E., Harwell (1958) C/R 1786.
- [12] G. C. Barker, A.E.R.E., Harwell (1957) C/R 1563.
- [13] K. Wikel, J. Osteryoung, *Anal. Chem.* 61 (1989) 2086.
- [14] S. P. Kounaves, J. J. O'Dea, P. Chandrasekhar, J. Osteryoung, *Anal. Chem.* 59 (1987) 386.
- [15] S. P. Kounaves, J. J. O'Dea, P. Chandrasekhar, J. Osteryoung, *Anal. Chem.* 58 (1986) 3199.
- [16] E. J. Zachowski, M. Wojciechowski, J. Osteryoung, *Anal. Chim. Acta* 183 (1986) 47.
- [17] K. B. Oldham, D. J. Gavaghan, A. M. Bond, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 152.
- [18] Mendez M, Armienta M (2003) *Geofis Int* 42: 131
- [19] D. E. Smith, *Anal. Chem.* 48 (1976) 221A.
- [20] G. C. Barker, *Anal. Chim. Acta* 18 (1958) 118.
- [21] G. C. Barker, A. W. Gardner, M. J. Williams, *J. Electroanal. Chem.* 42 (1973) App. 21.
- [22] S. Tsuruya, T. Kanno, *Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenkyusho Iho* 22 (1966) 17.

- [23] H. Sawamoto, Kochi Daigaku Gakujutsu Kenkyu Hokoku, Shizen Kagaku 27 (1978) 181.
- [24] F. Fagioli, F. Dondi, C. Bigli, Ann. Chim. (Rome, Italy) 68 1978 111.
- [25] F. Fagioli, F. Dondi, T. Garai, J. Devay, Kemiai Kozlemenyek 48 (1977) 401.
- [26] Bocanegra, E- Martínez, D- Massone; Groundwater and Human Development, H (Eds) 2002 ISBN 987-544-063-9
- [27] F. Fagioli, T. Garai, J. Devay, Ann. Chim. (Rome, Italy) 64 (1974) 633.
- [28] H. Blutstein, A. M. Bond, Anal. Chem. 46 (1974) 1531.
- [29] H. H. Bauer, D. C. S. Foo, Australian J. Chem. 19 (1966) 1103.
- [30] H. H. Bauer, J. Sci. Industr. Res. India 24B (1965) 372.
- [31] R. Z. Neeb, Anal. Chem. 188 (1962) 401.
- [32] D. E. Smith, in: A. J. Bard (Ed.), Electroanalytical Chemistry, vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1966, pp. 1-155
- [33] G. Wolff, H. W. Nürnberg, Frezenius Z. Anal.Chem, 224 (1966) 332.
- [34] C. Peker, M. Herlem, J. Badoz-Lambling, Z. Anal. Chem., 224 (1966) 284.
- [35] C. Peker, M. Herlem, J. Badoz-Lambling, Z. Anal. Chem., 224 (1966) 302.
- [36] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd Edition (1997) O.B. 76
- [37] J. Wang, Analytical Electrochemistry, 2nd ed., Wiley-VCH, NY, 2000.
- [38] J. E. Anderson, A. M. Bond, R. D. Jones, Anal. Chem. 53 (1981) 1016.
- [39] J. Tacussel, P. Leclerc, J. J. Fombon, J. Electroanal. Chem. 214 (1986) 79.
- [40] K. S. G. Doss, H. P. Agarwal, J. Sci. Industr. Res. India 9B (1950) 280.
- [41] K. S. G. Doss, H. P. Agarwal, Proc. India Acad. Sci. 34A (1951) 263.
- [42] K. S. G. Doss, H. P. Agarwal, Proc. India Acad. Sci. 35A (1952) 45.
- [43] K. B. Oldham, Trans. Faraday Soc. 53 (1957) 80.
- [44] P. Delahay, M. Senda, C. Weis, J. American Chem. Soc. 83 (1961) 312.
- [45] P. Delahay, M. Senda, C. Weis. J. Phys. Chem. 64 (1960) 960.

- [46] G.C. Barker, in: E.Yeager (Ed.), *Transaction on the Symposium on Electrode Processes*, Wiley-VCH, NY, 1961, pp. 325-364.
- [47] W.H. Ficklin, *Talanta* 30 (1983) 371–373.
- [48] H. Imai, P. Delahay, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 1108.
- [49] M. Senda, H. Imai, P. Delahay, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 1253.
- [50] Leupin OX, Hug SJ (2005) *Water Res* 39: 1729
- M. Sturini, F. Maraschi, L. Cucca, G. Spini, A. Profumo, *Analytical Sciences*, 25 (2009) 121.
- [51] Database of statistics and information on the worldwide supply of, demand for, and flow of minerals and materials essential to the U. S. economy, the national security, and protection of the environment Accessed at: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/thallium>
- [52] L. Zou, Y. Zhang, H. Qin, B. Ye. *Electroanalysis*, 21 (2009) 2563.
- [53] T.F. Xiao, D. Boyle, J. Guha, A. Rouleau, Y.T. Hong, B.S. Zheng, *Appl. Geochem.*, 18 (2003) 675.
- [54] T.F. Xiao, J. Guha, D. Boyle, C.Q. Liu, B.S. Zheng, G.C. Wilson, A. Rouleau, J.G. Chen, *Environ. Int.*, 30 (2004) 501.
- [55] M.M. Storelli, *Food Chem. Toxicol.*, 46 (2008) 2782.
- [56] A.L. J. Peter, T. Viraraghavan, *Environ. Int.*, 31 (2005) 493.
- [57] L. Ralph, M.R. Twiss, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 68 (2002) 261.
- [58] L.F. Dias, G.R. Miranda, T.D. Saint-Pierre, S.M. Maia, V.L. A. Frescura, A.J. Curtius, *Spectrochim. Acta B*, 60 (2005) 117.
- [59] P.J. Clarkson, D.J. Poole, C.K. Ryu, V N. Sharifi, J. Swithenbank, H.J. Waarlo, D. Ardel, H. Falk, *Anal. Bioanal. Chem.*, 377 (2003) 39.
- [60] A. Nolan, D. Schaumlöffel, E. Lombi, L. Ouerdane, R. Lobinski, M. Laughlin, *J. Anal. At. Spectrom.*, 19 (2004) 757.
- [61] H. Parham, N. Pourreza, N. Rahbar, *J. Hazardous Mater.*, 163 (2009) 588.
- [62] N. Velitchkova, E.N. Pentcheva, N. Daskalova, *Spectrochim. Acta*, 59 (2004) 871.
- [63] M. Ezer, S.A. Elwood, B.T. Jones, J. B. Simeonsson, *Anal. Chim. Acta*, 571 (2006) 136.
- [64] J. Kucera, M. Vobecky, L. Soukal, D. Zakoucky, D. Venos, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 217 (1997) 131.
- [64] I. Isildak, A. Asan, *Talanta*, 48 (1999) 967.

- [65] O.A. Farghaly, R S. Abdel Hameed, A-A. H. Abu-Nawwas, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 3287
- [66] A. M. Ashrafi, K. Vytřas, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 2095
- [67] R.Y.A. Hassan* , I. H.I. Habib and H. N.A Hassan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008) 935
- [68] S. H. Mnyipika, P. N. Nomngongo, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12 (2017) 4811, doi: 10.20964/2017.06.36
- [69] M. Strouhal, R. Kizek, J. Vacek, L. Trnkova, M. Nemeč, *Bioelectrochemistry*, 60 (2003) 10.
- [70] R. Gell, G. Aragay, C. Fontas, E. Antico, A. Merkoçi, *Anal. Chim. Acta*, 27 (2008) 219.
- [71] E.A. McGaw, G.M. Swain, *Anal. Chim. Acta*, 575 (2006) 180.
- [72] G.H. Hwang, W.K. Han, J.S. Park, S.G. Kang, *Sens. Actuators B, Chem.*, 135 (2008) 309.
- [73] S.H. Mnyipika, P.N. Nomngongo, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12 (2017) 4811.
- [74] O.A. Farghaly, R.S. Abdel Hameed, Abd-Alhakeem H. Abu-Nawwas, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 3287.
- [75] A.M. Ashrafi, K. Vytřas, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 2095.
- [76] H. Bagheri, A. Afkhami, H. Khoshshafar, M. Rezaei, S. J. Sabounchei, M. Sarlakifar, *Anal. Chim. Acta*, 870 (2015) 56.
- [77] E.O. Jorge, M.M.M. Neto, M.M. Rocha, *Talanta* 72 (2007) 1392
- [78] R. Zlatev, M. Stoytcheva, B. Valdez, J-P. Magnin, P. Ozil, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 1699.
- [79] R. Zlatev, M. Stoytcheva, B. Valdez, *Electroanalysis*, 22 (2010) 1671.
- [80] G. Barker, *Anal. Chim. Acta*, 18, (1958) 118.
- [81] G.C. Barker, A.W. Gardner, M.J. Williams, *J. Electroanal. Chem.*, 42, (1973) 21.
- [82] G.C. Barker, A.W. Gardner, *Z. Anal. Chem.*, 173, (1960) 79.
- [83] J. Osteryoung, *J. Chem. Educ.*, 60, (1983) 296.
- [84] Y. Kuta, A. Trifinov, Introduction to Polarography, Ed. Science and Art, Sofia, 1955, p 295.
- [85] B. Krasnoděbska-Ostręga, J. Padyana, J. Golimowski, M. Kania, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 54 (2009) 109.
- [86] R.G. Dhaneshwar, L. R. Zarapkar, *Analyst*, 105, (1980) 386.

LISTA DE PUBLICACIONES RELACIONADAS CON LA TESIS

2015

1. R. Zlatev, M. Stoytcheva, S. Romero, B. Valdez, P. A. Romero, **M. Argüelles**

On-line Zn²⁺ traces voltammetric quantification in 10⁵ excess of Ni²⁺

ISE Regional Symposium on Electrochemistry, South-East Europe, Pravets, Bulgaria, June 7-11, 2015 ISBN 978-954-92483-4-0, p.154

2016

2. **M. Argüelles**, R. Zlatev, M. Stoycheva, S. Romero, G. Montero

Cuantificación Simultánea de Metales Pesados en Aguas Naturales Aplicando Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos.

Memorias del XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ, Puerto Vallarta, Jalisco, México, 3-6 de mayo, 2016. ISBN 978-607-95593-4-2, pp. ALI566-ALI572. ISBN 978-607-95593-4-2.

3. P. A. Romero, R. Zlatev, M. Stoytcheva, S. Romero, **M. Argüelles**, B. Valdez

Optimización de la voltametría diferencial de pulsos alternativos-stripping anódico para su aplicación en el monitoreo ambiental

Memorias del XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ, Puerto Vallarta, Jalisco, México, 3-6 de mayo, 2016. ISBN 978-607-95593-4-2, pp. ALI566-ALI572. ISBN 978-607-95593-4-2.

4. P. A. Romero Medina, **M. Mier Arguelles**, R.K. Zlatev, M.S. Stoytchgeva, V.K. Gochev, S. Romero Hernandez, B. Valdez Salas

Cuantificación de metales pesados en agua mediante voltametría de stripping catódico con electrodos modificados por bacterias.

Memorias del XIX Congreso Internacional en Ciencias Agrícolas, UABC, Mexicali, Baja California, Octubre 27-28, 2016, pp. 347-352

5. R. Bojórquez-Aguilar, **M. Argüelles-Mier**, Jaime A. Reyes-López, R. Zlatev, F. A. Solís-Domínguez, M. S. Romero-Hernández, A. Herrera-Martínez, M. Stoytcheva, B. L. Morales-Tinajero, F. C. Gómez-Pérez

Capítulo 5 Determinación de metales pesados en partículas sedimentables en muestras de polvo urbano, hojas y muestras acuosas

Libro: Avances en Investigación Ambiental en la UABC, **ISBN: 978-607-607-331-5**

2018

6. **Mafalda Argüelles**, Roumen Zlatev, Margarita Stoytcheva, M. Socorro Romero-Hernández, Benjamín Valdez, Leslie Hernández

Traces of Tl^+ direct quantification by Anodic Stripping Differential Alternative Pulses Voltammetry in excess of Pb^{2+}

Int. J. Electrochem. Sci., 13 (2018) xx – yy,

ANEXOS

ANEXO 1, 2015, Ponencia en congreso



5th Regional Symposium on Electrochemistry South - East Europe
June 7-11, 2015, Pravets, Bulgaria

ISE sponsored Meeting

Sofia, Bulgaria, March 17, 2015

Margarita Stoytcheva
Universidad Autonoma de Baja California
Instituto de Ingenieria
Mexico

Dear Margarita Stoytcheva,

We would like to inform you that your contribution:

ON-LINE Zn²⁺ TRACES VOLTAMMETRIC QUANTIFICATION IN 10⁵ EXCESS OF Ni²⁺

has been reviewed and accepted for **Poster** presentation in the 5th Regional Symposium on Electrochemistry South - East Europe, June 7-11, 2015, Pravets, Bulgaria

Contribution code: **PEA-P-02**

We are therefore pleased to provide this Letter of Invitation as a part of necessary documents needed for your trip to Bulgaria.

All of contributions will be published as a supplement of RSE-SEE5 Book of Short Abstracts.

Detailed information regarding the Scientific Program, Registration, and Accommodation are available at the Symposium WEB site: www.rse-see.eu

The final Program will be presented on WEB site after May 15, 2010.

We look forward to seeing you in Bulgaria.

Sincerely yours,

Chairs of the RSE-SSE5 Scientific & Organizing Committee

Daria Vladikova

Zdravko Stoynov

Notices:

Oral presentation

Oral Presenters are required to use digital projection of a PowerPoint presentation. PowerPoint presentations should be prepared for use with PowerPoint 2007 in a PC compatible format. If you have developed your presentation with an earlier version of PowerPoint it SHOULD project properly, but we encourage you to preview it on a PC with PowerPoint 2007 BEFORE arriving at the meeting to ensure that it will project properly.

Poster Presentation

Poster Boards size: 95 cm wide and 200 cm high.

The poster should be readable from a distance of 1.5-2 meters. This means that all lettering should be at least 6 mm high, with a minimum font size of 18.

Only **Blu-Tack** (will be available in the poster area) may be used to affix posters. A printed Contribution code identifying each poster board will be provided.

PEA-P-02

On-line Zn²⁺ Traces Voltammetric Quantification in 10⁵ Excess of Ni²⁺

R. Zlatev*, M. Stoytcheva, S. Romero, B. Valdez, P. A. Romero, M. Argüelles
Engineering Institute of UABC, Blvd. B. Juárez s/n, 21280 Mexicali, B.C. México

*Corresponding author: roumen@uabc.edu.mx

The impurities control in Ni electrolysis baths is of great importance for the quality of the Ni electroplating protective and decorative coatings. Inclusions having more negative potential than Ni form anodic corrosion zones, or black spots corrupting the Ni layer protective and decorative properties. One of the most dangerous inclusions is Zn co-deposited together with Ni. Zn²⁺ contamination of the Ni²⁺ industrial electrolyte results from brass detail dissolution in the low pH Ni bath just before the deposition of the first Ni layer. The maintenance of the Zn²⁺ concentration in the Ni bath below 3 ppm can prevent Zn inclusions in the Ni coatings [1]. This requires reliable and simple analytical method for rapid on-line Zn²⁺ quantification. The spectral analytical techniques such as AAS and ICP require preliminary Zn²⁺ extraction to prevent Ni crystallization on the nebulizer, occurring due to the huge Ni²⁺ concentration (about 300 g/L). The very small difference of the E_{1/2} of Zn²⁺ and Ni²⁺ causing peak overlapping does not allow direct application of the voltammetric methods.

However, the facts that: Zn²⁺ forms soluble hydroxyl complex in excess of OH⁻, while Ni precipitates as Ni(OH)₂ having solubility product as low as 6.10⁻¹⁶, and Zn²⁺ participates in several equilibriums in the presence of OH⁻ [2]:



allow the application of KOH or NaOH as a supporting electrolyte causing Ni²⁺ precipitation and soluble Zn²⁺ hydroxyl complex formation. By this way, a well defined peak of Zn²⁺ could be registered free of any interface of Ni²⁺ because of its precipitation, as shown in Fig.1.

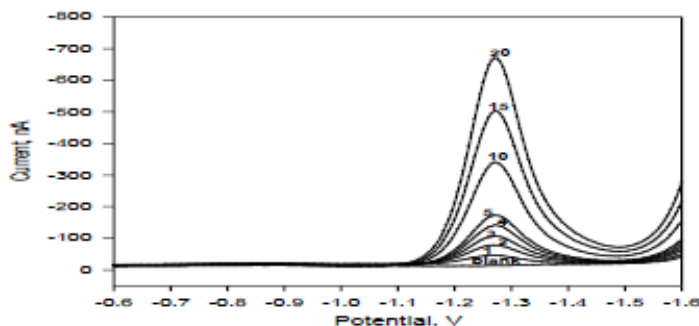


Fig. 1. DPV curves of Zn²⁺ in ppm range in 5 M KOH supporting electrolyte

A simple and rapid voltammetric method (DPV) for on-line Zn²⁺ quantification in Ni²⁺ plant electrolyte based on this suggestion was developed and analytically characterized. The influence of: hydroxide concentration, the Zn²⁺/Ni²⁺ concentration ratio and the Zn²⁺ adsorption by the precipitated Ni(OH)₂ on the analytical results are the subject of this study.

The limit of detection (LOD) of the proposed voltammetric method was found to be 170 ppb at 300 g/L excess of Ni²⁺ in 5M KOH with a relative error of 8.7% (series of 20). The error of the quantification decreases down to 4.1% for the top of the concentration range of interest of 20 ppm at same Ni²⁺ excess. The time from sampling to the result was less than 5 minutes.

References

- [1] G Di Bari, in ASM Handbook, Volume 5, 201 ASM International, NY, 1994, page 201
 [2] G. Charlot, Analytical chemistry, Volume 1, Editorial MIR, Moscow, 1989

ANEXO 2, 2016, Artículo en extenso

Memorias del XXXVII Encuentro Nacional de la AMIQ
3 al 6 de Mayo de 2016, Puerto Vallarta, Jalisco, México

CUANTIFICACION SIMULTÁNEA DE METALES PESADOS EN AGUAS NATURALES APLICANDO VOLTAMETRIA DIFERENCIAL DE PULSOS ALTERNATIVOS

Mafalda Argüelles, Roumen Zlatev, Margarita Stoycheva, Socorro Romero, Pablo Alberto Romero, Gisela Montero

Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. B. Juárez s/n, Mexicali, Baja California, 21280,
MEXICO, margarita.stoycheva@uabc.edu.mx

Resumen

La técnica voltamétrica de alta resolución: Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos (DAPV) fue aplicada para la cuantificación simultánea de metales pesados y tóxicos sin tratamiento previo de las muestras acuosas para separación de las especies. Las condiciones óptimas para la cuantificación de pares de iones con potenciales de los picos cercanos, tales como Pb^{2+} y Tl^{+} ; In^{3+} y Cd^{2+} fueron determinadas y aplicadas para su cuantificación simultánea en diferentes relaciones de sus concentraciones. Los resultados obtenidos comprobaron que la técnica DAPV se puede aplicar exitosamente in-situ para la cuantificación rápida y confiable de metales pesados y tóxicos, los cuales son contaminantes peligrosos de las aguas naturales.

Introducción

El agua es el elemento más importante para la vida del ser humano, pero desgraciadamente la presencia de metales pesados en los distintos abastecedores de aguas naturales, debido a las actividades industriales e incluso por causas naturales provoca graves problemas a la salud humana. Los metales pesados y tóxicos encontrados en el agua comúnmente son Cadmio, Plomo, Mercurio, Arsénico, etc., donde algunos se presentan en sus distintos estados de oxidación con diferentes grados de toxicidad. La mayoría de éstos son elementos naturales de la corteza terrestre, que en algunas regiones del mundo pueden estar presentes en el agua cuando ésta atraviesa rocas que los contienen en abundancia [1].

La ingestión de estos metales causa problemas que afectan a la salud, ya que dependiendo su estado de oxidación pueden llegar a ser mortal, por ejemplo, al consumir cantidades mayores a los $50 \mu g$ de arsénico (III). Las normas mexicanas que determinan los límites de las concentraciones de los metales pesados en el agua potable son en el rango de $10-20 \mu g/l$. Es importante conocer la concentración de dichos metales para tomar medidas preventivas y correctivas y así contribuir a una mejora de la salud evitando riesgos de contraer enfermedades epidérmicas, gastrointestinales e inclusive cáncer, entre otros. Las consecuencias sobre la salud humana por la contaminación de las aguas naturales superficiales con metales pesados y tóxicos se pueden disminuir al desarrollar una metodología sencilla, sensible y accesible (de bajo costo) para medir "in-situ" las concentraciones de éstos. La cuantificación de las especies tóxicas "in-situ" es importante para evitar el cambio del grado de oxidación de los iones que representan diferentes grados de toxicidad.

En el presente trabajo se propone aplicar el método de Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos (DAPV) [2], para la determinación de metales pesados y tóxicos en aguas naturales y superficiales. La alta sensibilidad y la alta resolución del método DAPV permiten cuantificar los metales pesados y

tóxicos "in-situ" sin tratamiento previo de las muestras, en comparación con los métodos espectrométricos tales como la Absorción Atómica (AAS), Plasma Acoplada Inductivamente (ICP) y Espectrofotometría UV-VIS.

La voltametría aplicada en sus variedades de técnicas tales como Voltametría Diferencial de Pulsos, Voltametría de Onda Cuadrada, Voltametría AC etc. permite la cuantificación simple y de bajo costo de muestras multi-componentes de bajas concentraciones en matrices concentradas, que no se puede lograr por los métodos espectrométricos como AAS y ICP. A pesar de estas ventajas la cuantificación de especies cuyos potenciales de picos son muy cercanos tales como Pb^{2+} y Tl^+ ; As^{3+} y Pb^{2+} ; In^{3+} y Cd^{2+} ; Co^{2+} y Ni^{2+} etc. o cuando el relación de las concentraciones es muy alto son problemáticos debido del traslape de los picos que ocurre también en composición de los electrolitos soportes optimizadas. En casos así un tratamiento previo de las muestras como precipitación, formación de complejos, etc. tiene que aplicarse para separación de las especies cuantificadas de la matriz que hace el análisis complicado, lento y menos preciso.

Metodología

Consideraciones teóricas sobre el método voltamétrico aplicado: Como se ha demostrado teóricamente por Delahay et al. [3, 4], la corriente de la respuesta del corriente generada por rectificación farádica y la respuesta generada por el método potencioestático son iguales, lo que demuestra que el origen de ambas respuestas es el mismo: la no-linealidad de la característica Corriente I / Potencial E de la reacción electroquímica. De acuerdo a las ecuaciones Corriente- Tiempo para $E = const.$, los valores absolutos de las respuestas farádicas catódica y anódica no son iguales en general y su diferencia se debe a la no linealidad de la I-E característica del sistema electroquímico.

Para cada valor del potencial E el desplazamiento del promedio de las respuestas de pulsos se puede expresar por la siguiente ecuación válida para las reacciones electroquímicas reversibles [2]:

$$dI_p = \frac{n^2 F^2}{RT} A C_0 D \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left[\frac{P_+}{(1+P_+)^2} - \frac{P_-}{(1+P_-)^2} \right] \quad (1)$$

La presentación gráfica en coordenadas dI_p/E que representa la voltamograma del método DAPV pasa tres veces por cero y tiene un pico positivo y otro negativo. Esta forma específica de la curva registrada por DAPV combinada con la pequeña anchura de los picos, permite la cuantificación simultánea de pares de iones cuyos potenciales de semi-ondas son muy cercanos.

La técnica voltamétrica de alta resolución Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos (DAPV), la cual permite la cuantificación simultánea de especies sin su separación preliminar fue introducida recientemente [2, 5]. La definición de las condiciones óptimas con respecto a la amplitud y la anchura de los pulsos en la cuantificación simultánea de iones con potenciales de picos cercanos tales como Pb^{2+} y Tl^+ ; As^{3+} y Pb^{2+} ; In^{3+} y Cd^{2+} , los cuales son contaminantes peligrosos del aguas es el objetivo de este trabajo.

Memorias del XXXVII Encuentro Nacional de la AMIQO
3 al 8 de Mayo de 2016, Puerto Vallarta, Jalisco, México

EL método voltamétrico DAPV es basado sobre la superposición de dos pulsos del potencial con polaridad oposita que permite obtener una respuesta del corriente que contiene picos negativo así como positivo. Esta forma específica combinada con la pequeña anchura de los picos permite determinar contaminantes del agua que tienen potenciales de los picos muy cercanos que no se puede alcanzar aplicando otros métodos voltamétricos.

La superposición de pulsos rectangulares catódico y anódico generan pulsos de corriente respectivamente descritos por las ecuaciones siguientes: (1) y (2) [6]:

$$dI_{p,c} = \frac{n^2 F^2}{RT} AC(-dE) \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{P_c}{(1+P_c)^2} \quad (1)$$

$$dI_{p,a} = \frac{n^2 F^2}{RT} AC(dE) \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{P_a}{(1+P_a)^2} \quad (2)$$

donde: $P_c = \exp\left[(E - E_{1/2} - \frac{dE}{2}) \frac{nF}{RT}\right]$ and $P_a = \exp\left[(E - E_{1/2} + \frac{dE}{2}) \frac{nF}{RT}\right]$, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, A es el área del electrodo, C es la concentración, dE es la amplitud del pulso, D es el coeficiente de difusión y t es el tiempo de retraso de medición de la corriente.

La cuantificación de las especies contaminantes de interés se realiza aplicando las operaciones de rutina relacionadas con la aplicación de cualquier técnica voltamétrica: se agrega el electrolito soporte a la muestra y la misma se desoxigena; luego se registra el voltamograma en un rango de potenciales que corresponde a las especies cuantificadas. La forma específica del voltamograma registrado aplicando el método DAPV que incluye pico catódico y pico anódico para cada una de las especies permite, en caso de traslape, a cuantificar una de las especies por la altura de su pico catódico, mientras la otra por la altura de su pico anódico permanecidos en la grafica después del traslape. Los dos métodos de cálculo de las concentraciones: la curva de calibración y adición estándar se pueden aplicar para el calculo de las concentraciones en caso de uso de pico catódico, así como del pico anódico.

Resultados

Existen pares de iones de metales pesados que tienen potenciales de sus media-ondas muy cercanos que provoca traslape de sus picos registrados por voltametría DPV (Figura 1 izquierda), que no permite su cuantificación precisa sin tratamiento químico previo para separarlos realizado en laboratorio por personal calificado.

Desafortunadamente cada tratamiento químico de una muestra esta asociado con perdidas de precisión del resultado del análisis y de tiempo. Además se requiere conservar la muestra agregando acido con alta concentración y transportarla a un laboratorio químico. En estas condiciones, debido a la presencia

Memorias del XXXVII Encuentro Nacional de la AMIQO
 2 al 6 de Mayo de 2016, Puerto Vallarta, Jalisco, México

de oxígeno disuelto en la muestra acuosa, las especies pueden cambiar su estado de oxidación durante el tiempo de transporte (por ejemplo arsénico) y convertirse en especies menos tóxicas, lo que va a provocar una evaluación falsa de la toxicidad de la muestra.

La única solución de este problema es la cuantificación directa de las especies de la muestra aplicando un método con alta resolución que se puede aplicar en el lugar de manera directa, como por ejemplo el método voltamétrico DAPV. Su aplicación permite la cuantificación directa *in-situ* sin conservación de la muestra y aplicación de tratamiento químico para extraer los analitos de la matriz [4, 5, 6].

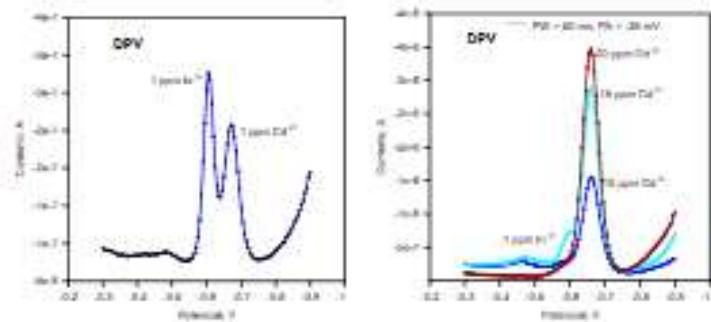


Figura 1. Traslapo de los picos de In^{3+} y Cd^{2+} registrados por el método voltamétrico DPV en relaciones de las concentraciones 1-1 (izquierda) y 1-10-15-20 (derecha)

Primero, la resolución del método DAPV fue evaluada cuantificando pares de iones 3, 2 y 1 valentes, tales como In^{3+}/Cd^{2+} y Pb^{2+}/Tl^{+} utilizando soluciones modelos, porque la anchura de los picos influye mucho sobre la resolución y disminuye con el aumento del estado de oxidación.

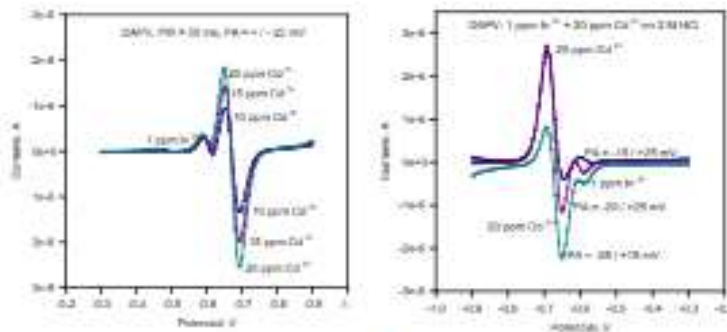


Figura 2. Curvas de In^{3+} y Cd^{2+} en 2M HCl registrados por DAPV aplicando pulsos positivos y negativos con amplitudes iguales (izquierda) y diferentes (derecha)

Memorias del XXXVII Encuentro Nacional de la AMIQO
2 al 6 de Mayo de 2016, Puerto Vallarta, Jalisco, México

Finalmente el método fue aplicado para la cuantificación simultánea directa de las concentraciones de los iones Cu^{2+} , Pb^{2+} , Tl^{+} , In^{3+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} en una muestra acuosa real contaminada con estos iones, sin ningún tratamiento químico previo, nada más un electrolito soporte acetato fue agregado.

La evaluación de la resolución del método DAPV se realizó registrando curvas de In^{3+} y Cd^{2+} en soluciones patrones con relación de las concentraciones desde 1:1 hasta 1:20 (Figura 2 - izquierda). Picos distintos de los dos iones, utilizables para una cuantificación precisa, fueron registrados por DAPV en los rangos de concentraciones mencionadas en las figuras, mientras un traslape de los picos registrados por DPV ocurre en cualquier relación de las concentraciones (ver la Figura 1).

Variando la amplitud de los pulsos positivos y negativos se puede mejorar la forma de los picos traslapados en caso de alta relación de las concentraciones para aumentar la altura del pico traslapado por el pico alto, como esta mostrado en la Figura 3.

Debido a la concentración inferior del In^{3+} en la muestra conteniendo Cd^{2+} , el pico anódico (positivo) de In^{3+} fue traslapado por el pico más alto de Cd^{2+} . Debido a eso, el In^{3+} se tiene que determinar por su pico negativo, que se queda en el voltamograma después del traslape. El aumento de la amplitud del pulso negativo va causar un aumento de la altura del pico catódico (negativo) del In^{3+} y de esta manera va mejorar la precisión de la cuantificación de este especie en presencia de Cd^{2+} en concentración 20 veces superior a la concentración del In^{3+} .

También con el mismo propósito - evaluar la resolución del método DAPV, se registraron las curvas de las especies Pb^{2+} y Tl^{+} en soluciones modelos con relaciones de sus concentraciones desde 1:1 hasta 1:30 (Figura 3). Traslape de los picos registrados por DPV ocurre en cualquier relación de las concentraciones (Figura 3 - izquierda), mientras aplicando el método DAPV se pueden registrar picos distintos hasta relación 1:20 (Figura 3 - derecha).

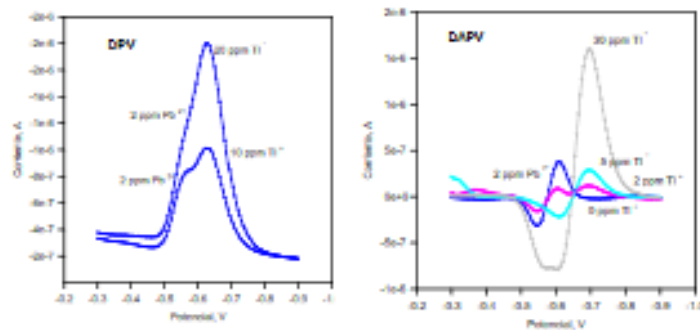


Figura 3. Curvas de Pb^{2+} y Tl^{+} en 2M HCl registrados por DAPV

Memorias del XXXVII Encuentro Nacional de la AMIQ
3 al 8 de Mayo de 2016, Puerto Vallarta, Jalisco, México

El método voltamétrico DAPV fue aplicado de manera comparativa junto con el método DPV para la cuantificación simultánea de In^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ , Cu^{2+} y Zn^{2+} en una muestra de agua industrial desechable real. Las curvas están presentadas en la Figura 4 y el rango de los errores - en la Tabla 1. En la curva registrada por el método voltamétrico convencional DPV los picos de las especies In^{3+} y Cd^{2+} , así como de Pb^{2+} y Tl^+ se traslapan completamente, que no permite su cuantificación, mientras que en la curva registrada por el método DAPV los picos de todos los iones son distintos y bien definidos.

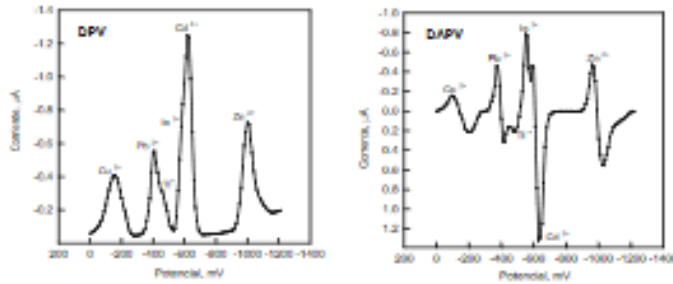


Figura 4. Comparación de la resolución de los métodos voltamétricos DAPV y DPV en la cuantificación simultánea de In^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ , Cu^{2+} y Zn^{2+} en agua industrial residual

Tabla 1. Errores de la cuantificación de los contaminantes de acuerdo con la Figura 5

Contaminante	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Tl^+	In^{3+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}
Error DAPV, %	3.15	3.47	7.62	6.23	3.08	3.20
Error DPV, %	3.19	-	-	-	-	3.17

Conclusiones

Fue evaluada la resolución del método voltamétrico de segundo orden DAPV de manera comparativa con el método voltamétrico lo mas aplicado - DPV, cuantificando simultáneamente pares de contaminantes con potenciales de las media-ondas cercanos tales como In^{3+} y Cd^{2+} y también Pb^{2+} y Tl^+ en soluciones modelos utilizando 2M HCl como solución soporte.

Se encontró que por cualquier valor de las relaciones de las concentraciones de los pares de iones de metales pesados $\text{In}^{3+}/\text{Cd}^{2+}$ y $\text{Pb}^{2+}/\text{Tl}^+$ un traslape de los picos registrados por DPV ocurre y la cuantificación simultánea es imposible. La aplicación del método DAPV sin embargo permite la determinación simultánea de los contaminantes mencionados en relación de sus concentraciones hasta 1:20 y 1:30 respectivamente.

El método DAPV fue aplicado para la cuantificación simultánea de trazas de seis contaminantes en agua industrial In^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ , Cu^{2+} y Zn^{2+} de manera directa - sin tratamiento previo de la

Memorias del XXXVII Encuentro Nacional de la AMIQO
3 al 6 de Mayo de 2016, Puerto Vallarta, Jalisco, México

muestra, con errores 7.62 y 6.23 para Tl^+ y In^{3+} respectivamente, mientras los errores correspondientes a los otros contaminantes son menos que 1.47%. En las mismas condiciones fue posible cuantificar por el método DPV únicamente dos de los seis contaminantes debido al traslape de los picos de los otros.

Referencias

1. Alejo, M., Estudio de la presencia de metales pesados en peces en el Lago de Chapala, Tesis para obtener el grado de Doctor en Ingeniería y Tecnología, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, p. 105-113. (2004)
2. Zlatev B, Stoycheva M, Valdez B, Magnin J-P, Ozil P (2006) Simultaneous determination of species by Differential Alternative Pulses Voltammetry, *Electrochemistry Communications* 8 1699-1706
3. Delahay P, Senda M, Weiss C. Faradaic Rectification and Electrode Processes (1961) *J. American Chem. Soc.* 83: 312-322
4. Delahay P, Senda M, Weiss C. Faradaic Rectification and Electrode Processes (1960) *J. Phys. Chem.* 64: 960-969
5. Zlatev B, Stoycheva M, Valdez B. (2010), As(III) Determination in the Presence of Pb(II) by Differential Alternative Pulses Voltammetry, *Electroanalysis* 22, No. 15, 1671 - 1674
6. Tacussel J, Leclerc P, Fombou J. (1986) Pulse voltammetry and polarography: Recent progress in microprocessor instrumentation *J. Electroanal. Chem.* 214 79.

ANEXO 3, 2016, Artículo en extenso

OPTIMIZACIÓN DE LA VOLTAMETRÍA DIFERENCIAL DE PULSOS ALTERNATIVOS – STRIPPING ANÓDICO PARA SU APLICACIÓN EN EL MONITOREO AMBIENTAL

P. A. Romero, R. Zlatev, M. Stoytcheva, S. Romero, M. Argüelles, B. Valdez

Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. B. Juárez s/n, Mexicali, Baja California, 21280, Mexico,

margarita.stoytcheva@uabc.edu.mx

Resumen

La técnica voltamétrica DAPV fue modificada para ser aplicada en modo stripping anódico, cambiando la cronograma de los pulsos con polaridad opuesta. Fue estudiada la influencia de parámetros como amplitud y anchura de los pulsos sobre la respuesta de la técnica DAPV – la altura del pico. Y los resultados se aplicaron para la optimización de las condiciones experimentales del análisis de muestras contenidas iones de metales pesados con potenciales de las semi-ondas muy cercanos.

Introducción

La voltametría es uno de los pocos métodos analíticos que proporciona una alta sensibilidad, con un límite de detección (LOD) muy pequeño y una alta resolución en la determinación simultánea de especies en matricios concentrados. Otras ventajas son los procedimientos simples de pre tratamiento de la muestra, así como un tiempo corto y bajo costo de las determinaciones. Sin embargo, la aplicación de la voltametría se ha restringido recientemente debido a la toxicidad del mercurio, el material más utilizado como electrodo de trabajo en el pasado. El electrodo de mercurio puede ser sustituido con éxito por materiales sólidos, como se ha demostrado por muchos autores [86 - 88].

En la aplicación de técnicas de voltametría como Voltametría Diferencial de Pulsos (DPP) o Voltametría de Onda Cuadrada (SWP) [1] ocurre un traslape picos de los iones con potenciales de los picos cercanos, por lo que la medición precisa de alturas de los picos es complicada y como consecuencia, las determinaciones de la concentración siguen siendo insatisfactorias.

La aplicación de algunos procedimientos de separación preliminar químicos o la aplicación de electrolitos soporte adecuados que contienen agentes específicos formando complejos permiten limitar o incluso superar el problema. Sin embargo la aplicación de estos métodos hace el análisis largo y en algunos casos menos preciso. La aplicación de algunos de los procedimientos matemáticos de procesamiento de datos, tales como APC [2] pueden ser útiles, pero desafortunadamente este método es también bastante complicado y puede resultar en una disminución de precisión.

Una forma más simple y eficiente proporcionando una mejor separación de los picos es la aplicación de algunas de las técnicas de segundo orden voltamétrica como Polarografía de Radio-Frecuencia (RFP) [3], Polarografía Diferencial de Rectificación Farádica (DFRP) [4] o Polarografía de Armónica AC de Segundo Orden (SHACP) [5]. Un tal método es DAPV [6, 7] la forma del voltograma del cual corresponde a la derivada de primer orden del pico: un pico catódico seguido inmediatamente por un pico anódico. Esta forma de la curva permite que los picos queden situados ambos lados de la línea de cero, lo que será útil para la determinación de la concentración en caso de un empalme de picos.

Metodología

El método DAPV se aplicó con una cronograma de los pulsos modificada con respecto de la cronograma regular de dicho método – el periodo de tiempo entre los pulsos con polaridad opuesta fue cero para prevenir la difusión de los iones y disminución de su concentración. Variando parámetros tales como amplitud y anchura de los pulsos sobre la respuesta de la técnica DAPV – la altura del pico fueron optimizados las condiciones experimentales del análisis de muestras acuosas contenidas iones de metales pesados con potenciales de las semi-ondas muy cercanos.

Resultados

Dos tipos de experimentos fueron realizados:

- el registro de las voltamogramas de los iones con potenciales de picos muy cercanos como In^{3+} y Cd^{2+} aplicando pulsos con duración desde 34 ms hasta 134 ms (ver la Figura 1 izquierda).
- el registro de las voltamogramas de los dichos iones aplicando pulsos con amplitudes desde 10 hasta 50 mV.

Los resultados mostraron el valor óptimo de la anchura de pulso 70 ms para obtener máxima respuesta de la técnica DAPV (ver la Figura 1 derecha)

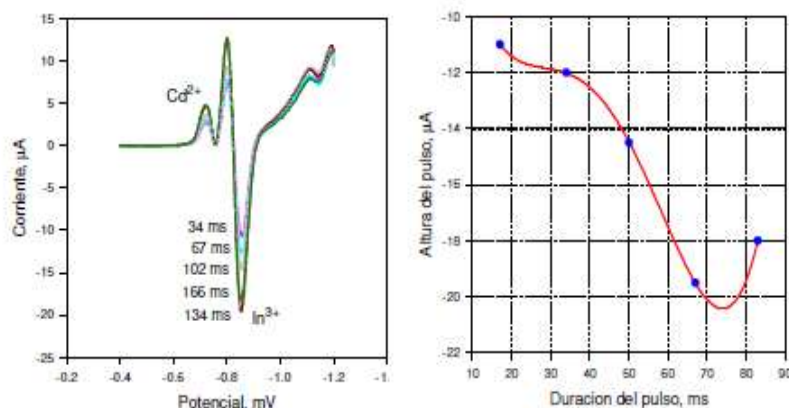


Figura 1. La influencia de la anchura de los pulsos aplicados en la técnica DAPV sobre la respuesta – la altura del pico

La respuesta de la técnica DAPV es máxima cuando se aplica una amplitud del pulso de 50 mV pero también aumenta la anchura del pico registrado desde 30.3 mV hasta 52 mV para el ion de In^{3+} en rango de las amplitudes de los pulsos desde 10 hasta 50 mV que resulta en disminución de la resolución porque los picos anchos se traslapan fácilmente cuando sus potenciales son muy cercanos.

Conclusiones

Se modificó la técnica voltamétrica DAPV para ser aplicada en modo stripping anódico, cambiando la cronograma de los pulsos con polaridad opuesta. Fue estudiada la influencia de parámetros como amplitud y anchura de los pulsos sobre la respuesta de la técnica DAPV – la altura del pico. Se encontró que el valor óptimo de la anchura de pulso es de 70 ms para obtener máxima respuesta de la técnica voltamétrica DAPV y que la anchura del pico aumenta desde 30.3 mV hasta 52 mV para el ion de In^{3+} en rango de las amplitudes de los pulsos desde 10 hasta 50 mV que disminuye la resolución.

Referencias

1. Osteryoung J. (1983) *J. Chem. Education* 60: 296-299
2. O'Halloran R, Smith D. (1978) *Anal. Chem.* 50: 1391-1394
3. Barker G. (1958) *Anal. Chim. Acta* 18: 118-131
4. Saur D. (1979) *Frezenius Z. Anal. Chem.* 298: 128-130
5. Wolff G., Nurnberg W. (1967) *Frezenius Z. Anal. Chem.* 224 332-339
6. Zlatev R, Stoytcheva M, Valdez B. (2006) *Electrochemistry Communications* 8: 1699–1706
7. Zlatev R, Stoytcheva M, Valdez B (2010) *Electroanalysis* 22, No. 15: 1671–1674

ANEXO 4, 2016, Artículo en extenso

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
INSTITUTO DE CIENCIAS AGRÍCOLAS**



XIX CONGRESO INTERNACIONAL EN CIENCIAS AGRÍCOLAS

MEMORIA

MEXICALI BAJA CALIFORNIA MÉXICO

27 Y 28 DE OCTUBRE DE 2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

INSTITUTO DE CIENCIAS AGRÍCOLAS

COMITÉ ORGANIZADOR

XIX CONGRESO INTERNACIONAL EN CIENCIAS AGRÍCOLAS

DR. ALEJANDRO MANELIK GARCIA LOPEZ
PRESIDENTE

ING. LUIS ANTONIO GONZALEZ ANGUIANO
SECRETARIO

DR. CARLOS ENRIQUE AIL CATZIM
TESORERO

ING. LUIS ANTONIO GONZALEZ ANGUIANO
ING. RUBEN ENCINAS FREGOSO
COMUNIDAD ADMINISTRATIVA Y ESTUDIANTIL
APOYO LOGÍSTICO

ING. LUIS ANTONIO GONZALEZ ANGUIANO
JUAN PEDRO PEREZ PEREZ
DISEÑO

Aclaración: El contenido de los documentos incluidos en estas memorias es responsabilidad exclusiva de sus autores.

CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS EN AGUA MEDIANTE VOLTAMETRIA DE STRIPPING CATÓDICO CON ELECTRODOS MODIFICADOS POR BACTERIAS

Romero Medina Pablo Alberto¹, Argüelles Mier Mafalda¹, Zlatev Koytchev Roumen¹, Stoytcheva Stilianova Margarita¹, Gochev Kostadinov Velizar², Romero Hernández Socorro¹, Valdez Salas Benjamin¹

¹ Universidad Autónoma de Baja California, Instituto de Ingeniería, Blvd. Benito Juárez s/n, 21280 Mexicali B. C. México, romero.alberto@live.com

² Universidad de Plovdiv, Bulgaria, Departamento de Microbiología

Resumen

La biomasa de la cepa bacteriana *Streptomyces Fradiae* - desecho de la producción de antibióticos fue aplicada como modificador del electrodo de grafito aplicado en la cuantificación simultánea de los metales pesados Cd^{2+} y Pb^{2+} contaminantes tóxicos del agua aplicando el método electroquímico Voltametría Diferencial de Pulsos y Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos en modo stripping catódico. La modificación del electrodo indicador causó un aumento de la señal analítica (sensibilidad de la cuantificación) con 72 y 103% para el Cd^{2+} y el Pb^{2+} respectivamente debido de la formación de película bacteriana sobre el electrodo indicador capas a adsorber los iones de analitos.

Palabras claves: *Voltametría stripping catódico, cuantificación de metales pesados, Streptomyces Fradiae*

Abstract

The biomass of the bacterial strain *Streptomyces fradiae* - waste from the production of antibiotics was applied as modifier of the graphite electrode applied in the simultaneous quantification of toxic heavy metals y water pollutants Cd^{2+} and Pb^{2+} , using the electrochemical method Differential Pulse Voltammetry and Differential Alternative Pulses Voltammetry in cathodic stripping mode. The modification of the indicator electrode caused an increase of the analytical signal (sensitivity of quantification) with 72 and 103% for Cd^{2+} and Pb^{2+} respectively due to the formation of bacterial film on the indicator electrode capable to adsorb the ions of the quantified analytes.

Introducción

Las técnicas voltamétricas tales como SPW, DPV, DFRV, RFV etc. proporcionan alta sensibilidad y alta resolución combinadas con sencillez y bajo costo del análisis [1, 2]. Su aplicación en modo stripping adicionalmente aumenta la sensibilidad de las cuantificaciones debido del aumento local de la concentración del analito sobre la superficie del electrodo [3]. En el modo stripping anódico se aplica electrolisis en un potencial negativo constante en condiciones de agitación para la deposición preliminar del analito sobre la superficie del electrodo indicador seguido por disolución anódica aplicando la voltametría. En el modo stripping catódico a la muestra se agrega un compuesto químico específico capaz de formar complejo con la especie a cuantificar y también compatible con el electrolito soporte. El complejo que se forma sin aplicación de potencial tiene que tener la propiedad de adsorberse fuertemente sobre la superficie del electrodo indicador, aumentando de esta manera la concentración local del analito. Como resultado la señal analítica aumenta durante la cuantificación aplicando la técnica voltamétrica.

Sin embargo para la cuantificación simultánea de varios analitos aplicando alguna de las técnicas voltamétricas en modo stripping catódico se requiere la agregación de varios compuestos químicos complejantes - cada uno específico para alguna de las especies a cuantificar. En el caso general la agregación de diferentes agentes complejantes en misma solución acuosa va a provocar problemas causados por la incompatibilidad de sus propiedades químicas específicas y formas estables con respecto de pH y la composición del electrolito soporte.

Así, cuantificar de manera simultánea varios analitos aplicando técnicas voltamétricas en modo stripping catódico es posible únicamente aplicando un agente capaz de adsorberse sobre la superficie del electrodo indicador y también adsorber todos los analitos juntos para concentrarlos sobre la superficie del dicho electrodo. Es un hecho ya establecido y comprobado que la biomasa bacteriana viva o muerta es un sorbente de los iones de los metales en el agua debido a la superficie enorme de la biomasa y también debido a los grupos funcionales localizados sobre la superficie de las células bacterianas que sirven como centros activos de la adsorción [4]. Muchos autores reportan resultados de desarrollo y aplicación de filtros cargados con biomasa de diferentes cepas bacterianas para la purificación de aguas cargadas con metales pesados como uranio, cadmio, plomo etc. [5, 6]. La ventaja de la absorción de metales pesados por bacterias es que es aplicable en concentraciones muy bajas (< 1 ppm) de los metales

pesados que plantea la hipótesis que la biomasa se puede aplicar como adsorbente común de diferentes especies metálicas para su cuantificación simultánea por voltametría en modo stripping catódico.

El objetivo del trabajo es el estudio sobre la posibilidad de aplicar la cepa bacteriana *Streptomyces Fradiae* como un modificador (adsorbente no específico) del electrodo indicador usado en la Voltametría Diferencial de Pulsos (DPV) y Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos (DAPV) en modo stripping catódico. La segunda técnica voltamétrica [7] proporciona resolución la más elevada comparando con todas las otras técnicas voltamétricas y se aplica exitosamente en cuantificación directa simultánea de metales pesados en aguas [7, 8].

Materiales y Métodos

La biomasa de la cepa bacteriana *Streptomyces Fradiae* fue obtenida como desecho de la producción de antibióticos y después del lavado fue dispersada en agua obteniendo una suspensión usada en los experimentos. La concentración de la proteína en la suspensión fue determinada aplicando el método de Lawry modificado [9] y posteriormente después de diluciones consecutivas de dicha suspensión fue construida la curva de calibración en coordenadas: concentración de proteína - absorción de la luz a 550 nm, aplicando el método espectrofotometría visible.

Las soluciones contenidas Pb^{2+} y Cd^{2+} utilizados como soluciones patrones para la construcción de curvas de calibración de método voltamétrico fueron preparados diluyendo soluciones estándares comerciales contenidos 1 g/L (Merck, Alemania).

Como electrodo indicador fue utilizado una barra de grafito aislado con resina epoxica con diámetro de 3 mm (pureza espectral) conectado con un tubo de latón en su parte superior que sirve como contacto eléctrico.

Durante la etapa de deposición de la película bacteriana por y del analito adsorción, el electrodo indicador (electrodo de trabajo) fue desconectado del potencióstato y este proceso ocurría sin aplicación de potencial. La duración de la etapa de deposición del analito fue desde 30 hasta 300 segundos.

El volumen de la celda electroquímica equipada con electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl, electrodo auxiliar de Pt fue de 10 mL y agitador magnético con una velocidad de rotación fija de 300 rpm.

Como método de cuantificación fue aplicado el método Voltametría Diferencial de Pulsos y Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos en modo stripping catódico utilizando un potencióstato modelo POL 150 (Hach, USA) controlado por el software TM5/V.7. Una

modificación del hardware del potencióstato permitió la aplicación de la técnica voltamétrica Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos.

Todos los experimentos fueron realizados en temperatura ambiente de 25 °C utilizando 0.5 M tampón de acetato con pH = 4.5.

Resultados y Discusión

Adsorción bacteriana sobre la superficie del electrodo indicador. La formación de biopelículas bacterianas sobre superficies sólidas que ocupa un tiempo bastante largo es un hecho bien conocido. El inicio de la formación de las biopelículas es el proceso de adsorción inicial rápida de las bacterias sobre las superficies sólidas.

Primero fue estudiado experimentalmente el proceso de absorción de la cepa bacteriana *Streptomyces Fradiae* sobre la superficie de grafito, el material utilizado como electrodo indicador en las mediciones voltamétricas utilizando la espectrofotometría visible a 550 nm. Fue registrada en tiempo real la absorción de la luz por la fase acuosa contenida bacterias en condiciones de agitación en ausencia y presencia del grafito y utilizando la curva de calibración en coordenadas: Adsorción de la luz - Concentración de proteína fue calculada la cantidad de las bacterias adsorbida por cm² sobre la superficie del grafito. Con propósito a disminuir el error de la medición aumentando la relación señal/ruido fue utilizada una cubeta fotométrica delgada contenida 0.5 mL de suspensión bacteriana y una placa de grafito con superficie total de 4 cm². La disminución máxima de la absorción de la luz a través de la fase acuosa contenida las bacteria provocada por la inmersión de la placa de grafito y la absorción de las células bacterianas sobre la superficie fue 7.8%. La cantidad de las bacterias adsorbidas sobre la superficie del grafito no crece linealmente con el aumento de la concentración de las bacterias y la curva en coordenadas: cantidad de bacterias adsorbida - concentración de proteína se satura con el aumento de la concentración de las bacterias entrando en un plato debido de la ocupación completa de la superficie del grafito.

Los resultados de los experimentos espectrofotométricos permitieron determinar la concentración óptima de las bacterias a agregar a la muestra para obtener la absorción máxima sobre la superficie del electrodo.

Aplicando de stripping catódico con electrodo de grafito modificado con bacterias. La influencia de la modificación del electrodo indicador de grafito sobre la cuantificación de los iones de Cd²⁺ y Pb²⁺ dos metales pesados contaminantes peligrosos de aguas con una toxicidad elevada fue estudiada aplicando la voltametría DPV en modo stripping catódico (ver Figura 2). La altura de los picos de Pb²⁺ y Cd²⁺ registrados aplicando el método voltamétrico DPV en modo stripping

catódico con electrodo modificado con *Streptomyces Fradiae* supera los picos correspondientes registrados con electrodo no modificado con 103 % y 72% respectivamente como mostrado en la Figura 1. La diferencia del aumento de los picos de los dos iones se debe a los grupos funcionales sobre la superficie de las células bacterianas que atraen de manera más fuerte los iones de Pb.

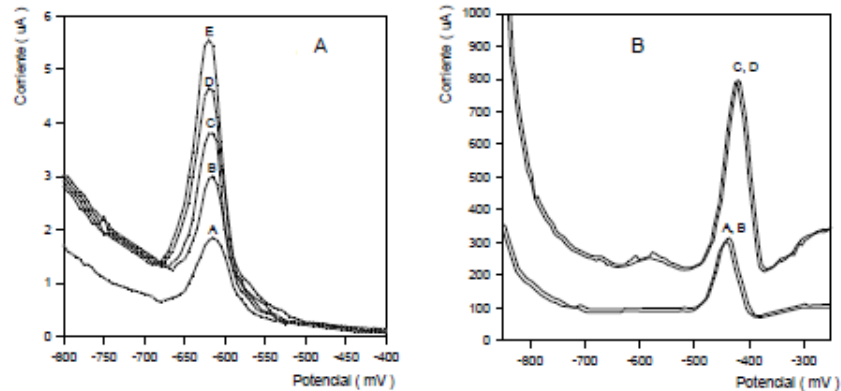


Figura 1. A: Voltamogramas DPV de 20, 30 40 y 50 ppb Cd^{2+} (curvas B, C, D, E); electrodo de grafito modificado con *Streptomyces Fradiae* y voltamogram de 20 ppb Cd^{2+} con electrodo no modificado (curva A); B: Voltamogramas de 50 ppb Pb^{2+} (curvas C y D) con electrodo modificado y de 50 ppb Pb^{2+} con electrodo no modificado (curvas A y B).

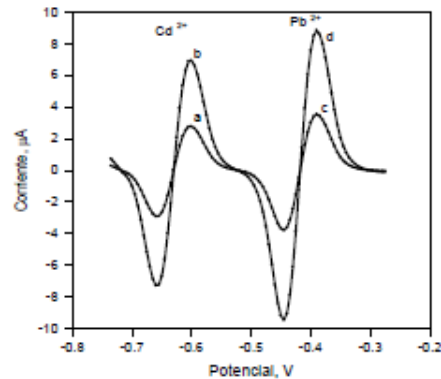


Figura 2. Voltamogramas de Cd^{2+} y Pb^{2+} en concentraciones 50 ppb registrados aplicando DAPV en modo stripping catódico con electrodo de grafito modificado con *Streptomyces Fradiae* (curva b-d) y con electrodo no modificado (curva a-c).

La técnica analítica Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos en modo stripping catódico fue aplicado para la cuantificación simultánea de los iones Cd^{2+} y Pb^{2+} en muestras acuosas industriales (ver Figura 2) Los resultados demostraron que el aumento de la señal analítica (alturas de los picos) causada por la modificación bacteriana de los electrodos es igual a los valores obtenidos aplicando la técnica Voltametría Diferencial de Pulsos en modo stripping catódico.

Conclusiones

La biomasa de la cepa bacteriana *Streptomyces Fradiae* fue aplicada como modificador del electrodo indicador de grafito y aplicado en la cuantificación simultánea de los metales pesados Cd^{2+} y Pb^{2+} - dos contaminantes extremadamente tóxicos del agua. La cuantificación se realizó utilizando las técnicas analíticas electroquímicas Voltametría Diferencial de Pulsos y Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos en modo stripping catódico. La modificación del electrodo indicador causó un aumento de la señal analítica (sensibilidad de la cuantificación) con 72 y 103% para el Cd^{2+} y el Pb^{2+} respectivamente debido del aumento local de sus concentraciones sobre la superficie del electrodo adsorbidos por la película bacteriana formada sobre el electrodo indicador capaz a adsorber los iones de los analitos.

Literatura Citada

1. [G. Barker](#) G., [I. Jenkins](#). 1952. Square-wave polarography. *Analyst*, 77: 685-696. DOI: 10.1039/AN9527700685
2. Barker G, A. Gardner, 1960. Pulse polarography. *Z. Anal. Chem.* 173(1): 79-83. doi:10.1007/BF00448718
3. [Wang](#) J. 2006. Analytical Electrochemistry, 3rd Edition. Ed. Josef Wang. Wiley VCH. New York. 4-272 pp. ISBN: 978-0-471-67879-3
4. Daboor S.M., A. Haroon, N. Esmael, S. Hanona. 2014. Heavy metal adsorption of *Streptomyces chromofuscus*. *Journal of Coastal Life Medicine*; 2(6): 431-437. doi:10.12980/JCLM.2.2014JCLM-2014-0016
5. [Kirova](#) G, [Z. Velkova](#), [M. Stoytcheva](#), [Y. Hristova](#), [I. Iliev](#) and [V. Gochev](#). 2015. Biosorption of Pb (II) ions from aqueous solutions by waste biomass of *Streptomyces fradiae* pretreated with NaOH. *Biotechnology & Biotechnological Equipment* 29(4):1-7. DOI: 10.1080/13102818.2015.1036775
6. [Simeonova](#) A., [T. Godievarqova](#), [D. Ivanova](#). 2008. Biosorption of Heavy Metals by Dead *Streptomyces fradiae*. *Environmental Engineering Science* 25(5):627-634. DOI: 10.1089/ees.2006.0184
7. Zlatev R., M. Stoytcheva, B. Valdez, J-P. Magnin, P. Ozil, 2006. *Electrochemistry Communications* 8: 1699-1706. doi:10.1016/j.elecom.2006.07.041
8. Zlatev R., M. Stoytcheva, B. Valdez. 2010. *Electroanalysis*, 22(15): 1671 – 1674. DOI: 10.1002/elan.201000090
9. [Peterson](#) G. 1977 A simplification of the protein assay method of Lowry et al. which is more generally applicable. *Analytical Biochemistry*. 83(2), 346-356. doi:10.1016/0003-2697(77)90043-4

ANEXO 5, 2016, Capítulo de libro



AVANCES EN INVESTIGACIÓN AMBIENTAL EN LA UABC

CONOCIENDO NUESTRO AMBIENTE 2016

CONCEPCIÓN CARREÓN DIAZCONTI, SILVIA AHUMADA VALDEZ Y MA. ELIZABETH RAMÍREZ BARRETO
COORDINADORAS

Universidad Autónoma de Baja California

Avances en Investigación Ambiental en la UABC

Conociendo Nuestro Ambiente 2016

Coordinadoras:

Concepción Carreón Diazconti

Silvia E. Ahumada Valdez

M. Elizabeth Ramírez Barreto

Universidad Autónoma de Baja California

Mexicali, Baja California

ISBN: 978-607-607-331-5

5 Determinación de metales pesados en partículas sedimentables en muestras de polvo urbano, hojas y muestras acuosas

Rocio Bojórquez-Aguilar¹, Mafalda Argüelles-Mier¹, Jaime A. Reyes-López¹, Roumen Zlatev¹, Fernando A. Solís-Domínguez², M. Socorro Romero-Hernández¹, Aseneth Herrera-Martínez², Margarita Stoytcheva¹, Brandon L. Morales-Tinajero², Francia C. Gómez-Pérez²

¹Instituto de Ingeniería. Universidad Autónoma de Baja California

²Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma de Baja California

5.1 Introducción

Los metales pesados forman parte de la corteza terrestre y se pueden convertir en contaminantes si su distribución en el ambiente se altera por actividad antropogénica. En general esto ocurre durante la extracción minera, el beneficio de productos mineros o por la liberación al ambiente de efluentes industriales y emisiones vehiculares. Además, la inadecuada disposición de residuos metálicos también ha ocasionado la contaminación del suelo, del agua subterránea y de ambientes acuáticos superficiales que son fuentes naturales de abastecimiento de agua para consumo humano, animal y/o para el riego de cultivos de interés comercial (SEMARNAT, 2009; Alejo, 2004). Aún más, la contaminación por metales pesados en el suelo, aire y agua trae consigo graves afectaciones a la salud pública. Dado que el agua y el polvo urbano (mezcla de partículas finas del suelo y otros componentes inorgánicos, orgánicos y biológicos en las ciudades) son medios significativos de contacto entre las personas y los metales pesados, el obtener datos sobre la concentración de metales en el ambiente, permite tomar decisiones sobre prevención de enfermedades relacionadas a su presencia. El polvo urbano puede ser capturado del aire vía contacto por las hojas de las plantas. Así, para evaluar la cantidad de metales en el ambiente urbano se mide la cantidad de metales en el polvo capturado por las hojas de las plantas a alturas menores de 1.5 m, que es la fracción respirable de la contaminación (Bautista *et al.*, 2011).

Los metales más comúnmente relacionados con la contaminación del medio ambiente, tanto en el polvo urbano como en las aguas naturales, son níquel, arsénico, cromo, cobalto, plomo, manganeso y berilio, algunos de ellos presentes en diversos estados de oxidación. Como ya se mencionó, éstos son elementos naturales de la corteza terrestre, los que pueden ser removidos y transportados en el agua cuando ésta atraviesa rocas que los contienen en abundancia (Alejo 2004). También, de forma natural, son parte del suelo ya que estos provienen de la desintegración de las rocas de la corteza y por lo tanto del polvo urbano que contiene partículas finas del suelo. Sin embargo, las actividades antropogénicas cada día contribuyen más a la adición de este tipo de contaminantes al ambiente. Por ejemplo, la presencia de Cu y Zn en polvo puede indicar la depositación y contribución de

Avances en Investigación Ambiental en la UABC. Conociendo Nuestro Ambiente 2016
Concepción Carreón Díazconti, Silvia Ahumada Valdés y Ma. Elizabeth Ramírez Barreto, Coordinadoras
Universidad Autónoma de Baja California. Mexicali, Baja California, México.

partículas de neumáticos por el desgaste de los mismos. De la misma forma, el Pb podría ser generado en el escape de los autos (Lu *et al.*, 2007 en: Ram *et al.*, 2014). La presencia de Mn, Cu y Zn en zonas periurbanas, puede deberse al uso de plaguicidas, la detección de Al y Fe puede deberse a un origen geológico del material analizado (Majumder *et al.*, 2009 en: Ram *et al.*, 2014), mientras que el acero y otras aleaciones son originados por la industria (Ram *et al.*, 2014). De este modo, los polvos urbanos contienen metales pesados y otros elementos tóxicos que, como material particulado (PM, por sus siglas en inglés), se acumulan en la superficie del terreno (natural o pavimentado) y de otros sólidos (e.g. hojas de plantas) (Cejudo *et al.*, 2015). Actualmente la forma de cuantificar dicho material normativamente se engloba en el análisis de las partículas de tamaño inferior a 10 μm (PM 10) y no separa a las partículas de menor tamaño, como las de 2.5 μm o menos (PM 2.5), que se producen principalmente durante la combustión y que presentan una mayor biodisponibilidad y, por lo tanto, un mayor peligro potencial para la salud (World Health Organization 2005). Adicionalmente, es necesario considerar aspectos antropogénicos tales como el flujo vehicular, ya que éste impide la sedimentación de las partículas más pequeñas, por lo que es más probable encontrar partículas gruesas en el suelo y las más finas en el follaje de árboles y plantas (Nowak *et al.*, 2006; Ram *et al.*, 2012; Ram *et al.*, 2014). Por otro lado, se sabe que en la República Mexicana existen fuentes significativas de aguas naturales que, desafortunadamente, contienen metales pesados provenientes ya sea de actividades industriales o de procesos naturales (Wyatt *et al.*, 1998; Razo *et al.*, 2004).

Existe evidencia, tanto en países desarrollados como en vías de desarrollo, de que el material particulado causa efectos adversos a la salud, siendo los más recurrentes los impactos al sistema respiratorio y cardiovascular, sobre todo en los niños (Harrison y Yin 2000 en: Zhang *et al.*, 2012). Para las partículas PM 2.5, el límite aceptable de concentración es de entre 3 y 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, tanto en los Estados Unidos como en Europa occidental. Las partículas fibrosas con longitudes menores a 10-20 μm y diámetros menores a 0.5-1 μm viajan aeróbicamente hacia lo profundo de los alvéolos, depositándose en ellos (Holland y Smith 2001). Además las partículas fibrosas largas son más patogénicas que las cortas, dado que estas últimas son más fáciles de eliminar por los macrófagos (Holland y Smith 2001; Van Oss *et al.*, 1999; Davis *et al.*, 1991). Por otro lado, se ha encontrado que algunos de los elementos metálicos ya mencionados tienen el potencial de ser cancerígenos. La ingestión de estos metales causa problemas que afectan a la salud y, dependiendo de su estado de oxidación, pueden llegar a ser mortales, como el caso del consumo de cantidades mayores a 50 microgramos de arsénico (III). La Norma Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2002, indica los límites permisibles de concentraciones de metales pesados presentes en el agua potable, estableciendo para el arsénico un intervalo de 10 a 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ (DOF, 2002).

En cuanto a la caracterización, una entidad adecuada para estimar la concentración de metales en el aire la constituye el polvo urbano, tanto el depositado en los caminos como el depositado en el follaje; además, su perfil elemental y mineralógico permite determinar sus fuentes de origen (Ram *et al.*, 2014). Para una completa caracterización de metales en partículas sedimentables generalmente se utilizan métodos geoquímicos, mineralógicos y microestructurales (Blaha *et al.*, 2008; Vassilev y Vassileva 2007; Vassilev *et al.*, 2005; Veneva *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2009;

Zhang *et al.*, 2012). De éstos, el análisis geoquímico es muy útil para determinar las fuentes de metales pesados presentes en los diversos reservorios ambientales (Al-Khashman 2004; Baneerjee 2003 en: Zhang *et al.*, 2012). También es importante realizar un análisis de biodisponibilidad (especiación química) de los metales que incluya la forma química en que se encuentren en el ambiente; esto es, si se encuentran libres o formando complejos con un ligando (Roberts *et al.*, 2005). En cuerpos de aguas superficiales se ha considerado efectuar mediciones para determinar la concentración de los mismos de manera in-situ con la ayuda de métodos analíticos avanzados.

Luego entonces, es importante conocer la concentración de dichos metales en el ambiente para obtener una idea clara del nivel de exposición a la que se sujetan los organismos vivos. Esto permite tomar medidas preventivas y correctivas que contribuyan a la protección de la salud pública, evitando riesgos de contraer enfermedades epidérmicas, gastrointestinales y cáncer, entre otros. De este modo, en este capítulo se presentan dos metodologías: una para evaluar las características fisicoquímicas y biodisponibilidad de metales pesados en polvos urbanos y hojas de árboles, poniendo como ejemplo un estudio de caso en una zona urbana; la otra, para medir *in-situ*, gracias a su elevada resolución, las concentraciones de metales pesados en cuerpos de agua superficial mediante un método sencillo, sensible y de costo accesible denominado Voltametría diferencial de pulsos alternativos (DAPV, por sus siglas en inglés).

5.2 Metodología para la extracción de metales pesados en muestras de polvo urbano y hojas de árboles

El objetivo de esta sección es el de presentar la metodología utilizada en un caso de estudio para determinar la especiación química de los metales pesados en los polvos urbanos, lo que a su vez permite obtener información sobre su biodisponibilidad y su potencial riesgo para la salud humana y ambiental. También se describe el proceso para extraer la concentración total de metales pesados en hojas de árboles, las que actúan como acumuladoras proporcionando una forma de caracterizar metales transportados por el aire. Para ello, se deben coleccionar muestras de polvo y hojas de árboles de diferentes sitios, dentro de la mancha urbana, elegidos al azar mediante un muestreo aleatorio estratificado. Una vez llevadas las muestras al laboratorio, se realiza la extracción de diversas fracciones (hidrosoluble, intercambiable, enlazada a materia orgánica y residual), con la finalidad de analizar la especiación o cuantificación química, según sea el caso, de los metales de interés en los diferentes extractos en hojas y polvo urbano.

5.2.1 Muestreo y preparación

Un procedimiento para seleccionar los puntos de muestreo en un área urbana es diseñar un muestreo sistemático bidimensional, empleando una configuración de rejilla rectangular por cuadrantes (Bautista *et al.*, 2011), que cumplan la premisa de proporcionar un adecuado cubrimiento del área urbana. Como ejemplo, en la Figura 1 se presenta la rejilla de muestreo, de 1 km², diseñada para la ciudad de Mexicali, B.C. Para garantizar aleatoriedad en el muestreo, la mancha urbana de cada ciudad debe dividirse en estratos según el uso de suelo y tipo de vialidad

como lo recomiendan Webster y Oliver (2007;1990). La configuración de la rejilla y la obtención de las coordenadas de los puntos de muestreo pueden realizarse con ArcGIS® 10.0 como en el ejemplo aquí presentado (ESRI, 2010).

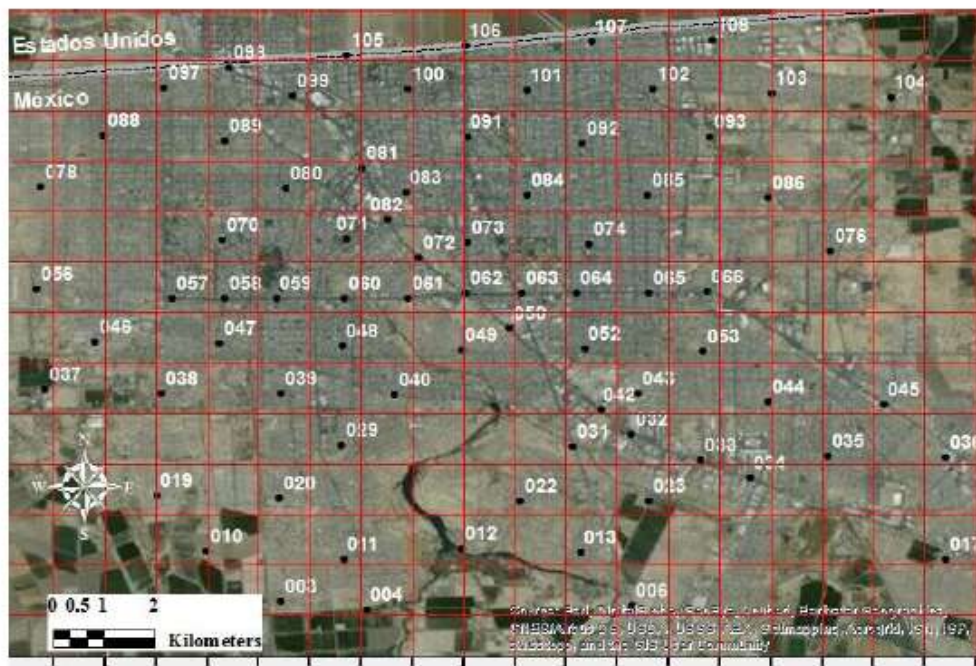


Figura 1. Ejemplo, rejilla para el muestreo ambiental en la zona urbana de Mexicali, B.C. (México).

También se realizan muestreos unidimensionales (Webster y Oliver, 2007) en los cuales los puntos de colección de muestras se ubican a intervalos iguales, de 1 km por lado, a lo largo de las vialidades primarias de la ciudad. Es posible prever que, debido a las condiciones de urbanización, sólo la mitad del total del conjunto de celdas de la rejilla coincidirán con sitios reales de muestreo, por lo que normalmente se planea dejar una celda de por medio sin muestrear, recreando una configuración igual a la de un tablero de ajedrez. Esto es efectivo siempre y cuando se cuente con el muestreo unidimensional sobre las vialidades primarias.

5.2.1.1 Muestreo y preparación de polvos urbanos

Los polvos urbanos ofrecen información sobre contaminación a corto plazo o temporal. Los metales pesados quedan expuestos como polvo urbano en el pavimento o banquetas y son fácilmente transportados a otros sitios por diversos factores como: el viento, el paso de vehículos automotores, la limpieza de calles y la lluvia. Estos polvos se colectan de una superficie de 1 m², teniendo la precaución de anotar el tipo de material sobre el que fueron tomados. La delimitación del área se hace con un cuadrante; acto seguido se realiza un barrido, posteriormente el polvo se

recoge del suelo y se deposita en una bolsa de plástico previamente identificada, marcada con plumón permanente, indicando número de sitio y tipo de muestra (polvo). El peso mínimo del polvo recolectado por cada sitio será de 200 g.

De preferencia la muestra de polvos se debe recolectar delante de la camioneta por razones de seguridad. La persona encargada de la realización de este muestreo portará guantes de látex y cubreboca. Además, administrará el material necesario para realizar la labor. Cada muestreo se realiza con material limpio para evitar contaminación cruzada.

5.2.1.2 Muestreo de hojas

Las hojas de árboles contienen la contaminación que es respirable por la población y representan las partículas suspendidas en el aire que fueron capturadas por las hojas de estos árboles. En general, la selección del tipo de árbol del que se tomarán las hojas dependerá del aquel que presente la mayor distribución en el área de estudio, aunque se pueden y deben considerar plantas alternativas. Para el caso de la ciudad de Mexicali, las hojas se tomaron de árboles de la especie *Ficus microcarpa L. f.* (nombre común: yucateco, laurel de la India) considerada la especie arbórea de mayor uso ornamental en esta ciudad (XVII Ayuntamiento de Mexicali, B.C., 2005). Además, existen dos opciones de plantas alternativas para realizar el muestreo (se considera tomar en 10 sitios muestras de alguna de ellas) reportadas como plantas de ornato en la ciudad (XVII Ayuntamiento de Mexicali, B.C., 2005). Se trata de *Olea europaea* (nombre común: olivo) y *Neriumoleander* (nombre común: laurel común, rosa laurel).

Se deben elegir árboles no demasiado altos, de los cuales se tomarán muestras en ramas localizadas en el intervalo comprendido entre 1.5 a 2 m de altura desde la superficie del suelo, correspondiente a la altura promedio de los pobladores, que es en dónde se conserva lo que realmente es inhalado. Se colectan 60 hojas por sitio, de tal manera que se rodee la circunferencia formada por la “gotera” del árbol. El protocolo establecido para este muestreo consiste en coleccionar las muestras dentro de una bolsa de papel previamente identificada (Zhang *et al.*, 2012).

5.2.1.3 Preservación de las muestras

Una vez en el laboratorio las muestras de polvo y suelo se secan al aire y se tamizan mecánicamente con una malla de tamaño de abertura de 1 mm, para remover pequeñas rocas y detritus de plantas. Las hojas se secan a 45°C por 7 días en bolsas de papel (Zhang *et al.*, 2012), y se conservan en recipientes de plástico.

5.2.2 Especiación química de los metales pesados en el polvo urbano

La especiación química en metales incluye el reconocimiento de la forma química y de su modo de asociación, es decir, si se encuentra libre o formando complejos con algún ligando (Roberts *et al.*, 2005). La especiación cuantitativa de metales y su variación temporal son conceptos importantes en química ambiental. En el caso de que se necesite desarrollar modelos capaces de predecir el destino final de nutrientes y contaminantes, se requiere de una descripción precisa del particionamiento de estos constituyentes entre la parte sólida y acuosa (Schulze y Bertsch 1995).

Una definición detallada de especiación contiene los siguientes componentes: i) identificar el contaminante de interés, ii) estado de oxidación del contaminante, iii) asociaciones y complejos en sólidos y especies disueltas (complejos de superficie, enlaces metal-ligando, precipitados de superficie) y, iv) geometría molecular y medio de coordinación del metal en el medio (Brown *et al.*, 1999). La mayoría de estos parámetros pueden ayudar a predecir riesgos de toxicidad en organismos por contaminación por metales pesados (Roberts *et al.*, 2005). Para determinar la especiación química se recurre a herramientas analíticas tales como técnicas simples de extracción química, técnicas de extracción secuencial selectiva, espectroscopia y microscopia fundamental, métodos sincrotrónicos, entre otras. También es necesario conocer los parámetros fisicoquímicos que están relacionados con la especiación.

Finalmente, los metales se cuantifican por espectroscopia de absorción atómica (EPA, 1996), previa extracción, la que se realizan mediante la metodología descrita en las siguientes subsecciones.

5.2.2.1 Análisis fisicoquímicos del polvo urbano

Una forma de determinar el origen de las partículas es mediante un análisis fisicoquímico, el que incluye la medición de pH y la determinación del tamaño de las partículas. Dado que no es objetivo del presente capítulo el describir las metodologías de análisis de estos parámetros, solo se hace referencia de esos métodos. De esta forma, en la tabla 1 se incluyen los métodos analíticos que se utilizan y que se encuentran dentro de los procedimientos indicados en la Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000, sección 5.3 *Determinaciones para clasificaciones de suelos* (SEMARNAT, 2002).

Tabla 1. Determinaciones fisicoquímicas en polvo urbano.

Método analítico	Parámetro
AS-02	pH (medido en agua)
AS-28	Tamaño de partículas elementales
NMX-AA-051-SCFI-2001	Concentración de metales (por absorción atómica)

5.2.2.2 Extracción secuencial selectiva

Debido a que un mismo elemento puede encontrarse en varios estados de oxidación en una misma muestra, se determina la especiación química por medio de la medición de la concentración de metales pesados en varios extractos, previamente separados de acuerdo a su respectiva afinidad química (Li *et al.*, 1996).

Para el estudio del contenido de metales pesados en polvos urbanos y suelos se recomienda utilizar una técnica de extracción secuencial selectiva. El propósito de esta técnica es proveer información sobre el origen, la disponibilidad biológica y fisicoquímica, movilización y transporte de los metales de interés asociados a cada extracto. En la Figura 2 se esquematiza el método de extracción

Determinación de metales pesados en partículas sedimentables...

80

secuenciada de Martínez y Rivero (2005), que propone 4 extractos o fracciones: a) hidrosoluble, b) intercambiable, c) enlazada a materia orgánica, d) residual.

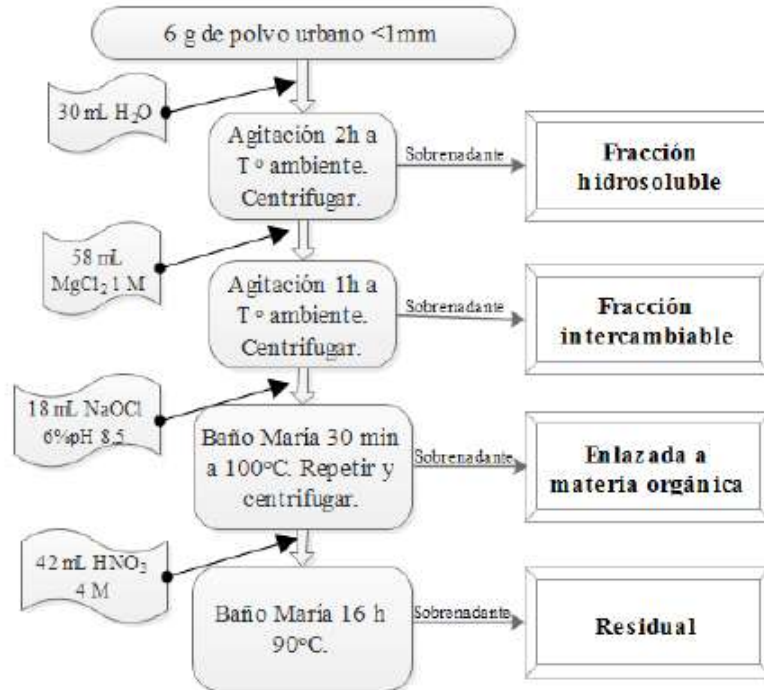


Figura 2. Método para la extracción de las diferentes fracciones de los metales presentes en las muestras de polvo urbano. Modificado de Martínez y Rivero (2005).

a) Fracción hidrosoluble

Corresponde a la fracción más biodisponible, ya que la forma química del metal en estos casos es principalmente formando sales inorgánicas, las cuales son fácilmente asimilables por el organismo. Para extraer esta fracción se realiza una dilución simple en relación 1:5 (g polvo/mL agua destilada), se coloca la muestra en un tubo en agitación constante por dos horas a temperatura ambiente, posteriormente se centrifuga y se filtra (Anzola y Rivero, 2003; Fukijawa, Fukui y Kudo, 2000; Ma y Uren, 1998).

b) Fracción intercambiable

En ciencias del suelo el término intercambio catiónico es utilizado para indicar el reemplazo de un catión adsorbido por otro disponible, generalmente estas formas químicas de los metales están adheridas sobre arcillas con cargas negativas (Sposito, 1989). La obtención de este extracto se logra a partir de una dilución 1:8 (g polvo/mL MgCl_2 0.1M), posteriormente se coloca la muestra

en un tubo en agitación constante por una hora a temperatura ambiente, finalmente se centrifuga y se filtra (Shuman, 1979; Tessier *et al.*, 1979; Dollar *et al.*, 2001; Kelly, 1999).

c) *Fracción enlazada a la materia orgánica*

La distribución de los metales en esta fracción puede ser difícil de determinar dados los diferentes mecanismos de sorción posibles. Puesto que la metodología corresponde a un mecanismo secuencial, se consideran solo los metales que presenten enlaces más fuertes ya que aquellos que solo son unidos por atracción electrostática estarán incluidos en la fracción anterior (intercambiable). En el caso de que la concentración de los metales resulte ser tóxica o considerable, se efectúa una digestión utilizando ácido clorhídrico bajo un pH que simule las condiciones del estómago humano, con la finalidad de determinar con más claridad la biodisponibilidad, y así, considerar la fuerza de los enlaces entre el metal y la materia orgánica. Para esto hay que recordar que los metales difícilmente llegan a estar biodisponibles en un ciclo digestivo humano promedio.

Para su extracción utilizar un oxidante en una relación 1:3 (g polvo/mL NaOCl 6%, pH 8.5), después colocar la muestra en un tubo a baño maría 100°C por 30 min, centrifugar, filtrar y repetir, unir extractos, evaporar hasta la sequedad y redisolver con HNO₃, 0.1 M (Shuman, 1985; Li y Shuman, 1996).

d) *Fracción residual y total*

En esta fracción encontramos a los precipitados metálicos, lo cuales presentan una alta estabilidad química que difícilmente se relacionan con toxicidad potencial (Roberts *et al.*, 2005). Para su obtención se realiza una dilución 1:7 (g polvo/mL HNO₃ 4M), colocar la muestra en un tubo a baño maría 90°C por 16 horas, centrifugar y filtrar (Basta y Sloam, 1999; McBride *et al.*, 1997).

5.2.2.3 Biodisponibilidad

Un elemento esencial o tóxico es biodisponible cuando su forma química permite que la planta lo absorba rápidamente y que una vez absorbido provoque daños en ella (Sposito, 1989). La biodisponibilidad de los metales tóxicos está determinada por la resuspensión de los metales de fases estables hacia una fase móvil (Roberts *et al.*, 2005), por lo cual es muy importante el análisis de los resultados de la especiación secuencial. Entre los extractos que presentan mayor biodisponibilidad se encuentran todos aquellos que sean fácilmente intercambiables, lábiles o solubles en sustancias biológicas. Junto con los resultados anteriores se analiza la concentración para determinar el grado de toxicidad de cada metal de interés.

5.2.3 Extracción de metales pesados en hojas de árboles

Para comparar la cantidad de metales que son retenidos (metales totales) e inmovilizados (metales absorbidos en la hoja) y cuales son potencialmente resuspendibles ([metales totales]-[metales en la hoja]), se propone analizar los metales en dos regiones de la hoja. Es decir, realizar un análisis con hojas lavadas (metales en el tejido de la hoja) y otro con hojas sin lavar (metales totales que incluyen los metales en el tejido y aquellos depositados en la superficie de la hoja). El

procedimiento, después del secado de las hojas, consiste en lavar un grupo de hojas con agua destilada hasta que esta salga limpia, posteriormente volver a secar. Macerar 0.5 g de material vegetal y resuspender, como proponen Millward y Kluckner (1989), en una mezcla de 9 mL de HNO₃ al 65% y 3 mL de HCl al 70%. Este procedimiento se repite en las hojas sin lavar.

5.2.4 Conclusiones sobre la presencia de metales pesados en el polvo urbano

En esta sección se describió la metodología para el muestreo y la determinación de metales pesados utilizada en un caso de estudio para una zona urbana. Las técnicas aquí descritas son conocidas y fueron compiladas y puestas a disposición de los interesados.

Se concluye que las técnicas aquí expuestas son aplicables a polvos urbanos, tanto en el suelo como en hojas de árboles. Por otro lado, la determinación de la biodisponibilidad de las especies químicas de metales pesados y la conclusión sobre daño potencial hacia los organismos, se logran al momento de conocer las respectivas proporciones de las fracciones intercambiable, hidrosoluble y enlazada a la materia orgánica. Las dos primeras son las que presentan una mayor biodisponibilidad mientras que la última es afín a los tejidos orgánicos, lo que la convierte en una fracción de alto riesgo para los seres vivos.

5.3 Determinación de metales en muestras acuosas por el método de voltametría diferencial de pulsos alternativos

En esta sección se describe el método electroquímico de Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos (DAPV, por sus siglas en inglés) para la determinación de metales pesados y tóxicos en cuerpos de aguas superficiales. La alta sensibilidad y resolución del método DAPV permite cuantificar los metales pesados sin tratamiento previo de las muestras *in-situ*, lo que resulta en una ventaja sobre los métodos de Absorción Atómica (AAS), Plasma Acoplada Inductivamente (ICP) y Espectroscopía UV-VIS.

5.3.1 Introducción

Existen pares de iones de metales pesados que tienen potenciales de semionda muy cercanos, lo cual provoca traslape en los picos registrados por el método de voltametría diferencial de pulsos (DPV), como se aprecia en la Figura 3. El traslape impide la cuantificación de los iones en una muestra de agua sin pretratamiento químico para separación de señales, el que se lleva a cabo en laboratorio por personal calificado.

Desafortunadamente, el tratamiento químico de una muestra ambiental está asociado con pérdidas de precisión en el resultado del análisis. Además, se requiere conservar la muestra agregando ácido a altas concentraciones y transportarla a un laboratorio químico. En estas condiciones, debido a la presencia de oxígeno disuelto en la muestra acuosa durante el tiempo de transporte, las especies o iones pueden cambiar su estado de oxidación y convertirse en especies menos tóxicas, generando una falsa evaluación de la toxicidad de la muestra (por ejemplo, As³⁺ y As⁵⁺).

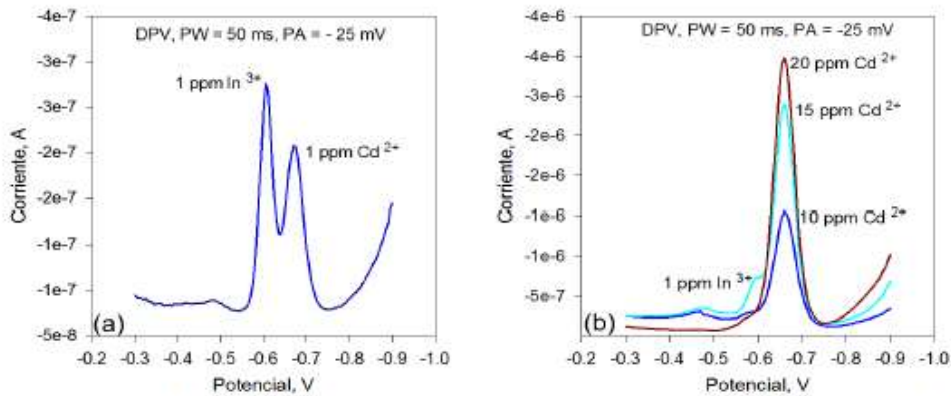


Figura 3. Empalme de los picos de In^{3+} y Cd^{2+} registrados por el método voltamétrico DPV con relaciones de concentración (a) 1:1 y (b) 1:10-15- 20. PW: anchura del pulso; PA: amplitud del pulso.

La única solución a este problema es la medición directa de los componentes de la muestra utilizando un método con alta resolución, como por ejemplo, el método voltamétrico DAPV. Su aplicación con electrodos desechables y en modo de redisolución anódica y catódica (stripping), permite una medición directa *in-situ* sin conservación de la muestra ni la aplicación de pretratamiento químico (Zlatev et al., 2003; Zlatev et al., 2010; Zlatev et al., 2008).

5.3.2 Fundamento teórico del método DAPV

El método voltamétrico DAPV se basa en la superposición de dos pulsos con polaridad opuesta sobre el potencial del electrodo, la que permite obtener una respuesta de la corriente que contiene picos negativos y positivos. Ésta forma específica, combinada con las pequeñas anchuras de los picos, permite cuantificar contaminantes del agua que tienen picos de potencial muy cercanos y que no se puede medir con precisión aplicando otros métodos voltamétricos.

La superposición de pulsos catódico dIp- y anódico dIp+ rectangulares generan pulsos de corriente descritos respectivamente por las ecuaciones siguientes (1) y (2) (Tacussel et al., 1996):

$$dIp_- = \frac{n^2 F^2}{RT} AC(-dE) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \frac{P_-}{(1+P_-)^2} \quad (1) \qquad dIp_+ = \frac{n^2 F^2}{RT} ACdE \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \frac{P_+}{(1+P_+)^2} \quad (2)$$

donde: $P_- = \exp\left[\left(E - E_{1/2} - \frac{dE}{2}\right) \frac{nF}{RT}\right]$ y $P_+ = \exp\left[\left(E - E_{1/2} + \frac{dE}{2}\right) \frac{nF}{RT}\right]$, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, A es el área del electrodo, C es la concentración, dE es la amplitud del pulso, D es el coeficiente de difusión, E es el potencial principal, $E_{1/2}$ es el potencial de la semionda y t es el tiempo de retraso de medición de corriente.

Para cada valor E, el desplazamiento de la media de la respuesta de pulsos se puede expresar por la siguiente ecuación, válida para las reacciones electroquímicas reversibles:

$$dI_p = \frac{n^2 F^2}{RT} ACdE \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left[\frac{P_+}{(1+P_+)^2} - \frac{P_-}{(1+P_-)^2} \right] \quad (3)$$

Las curvas 1 y 2 en la Figura 4(a) presentan las respuestas anódica y catódica de acuerdo a las ecuaciones (1) y (2), mientras que la curva 3 es la representación gráfica de la ecuación 3 que representa la respuesta del método DAPV (Zlatev *et al.*, 2006).

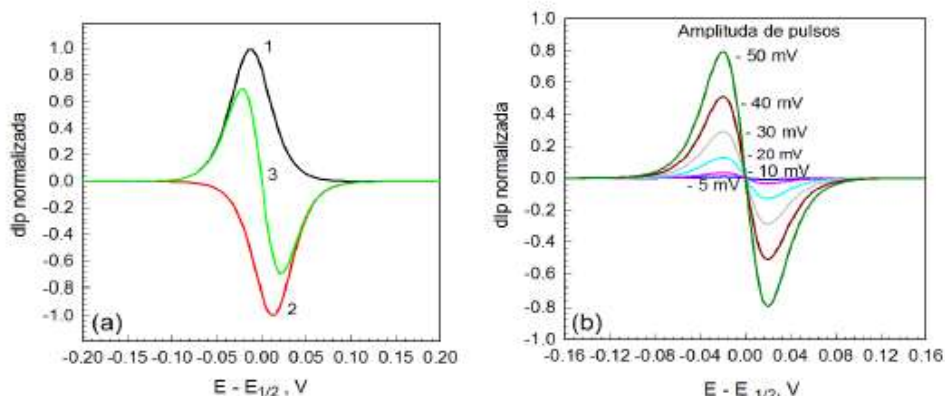


Figura 4. (a) Respuesta de la corriente de pulsos anódicos y catódicos (curvas 1 y 2) y la curva dI_p/E de DAPV (curva 3); (b) Curvas registrados por DAPV variando la amplitud de los pulsos.

5.3.3 Evaluación de la resolución del método DAPV

Con el propósito de evaluar la resolución del método DAPV, se registraron las curvas de las especies Pb²⁺ y Tl⁺ en relaciones de concentración desde 1:1 hasta 1:30, en soluciones modelo (Figura 5). Ocurre un traslape de los picos registrados por DPV en cualquier relación de las concentraciones (Figura 5a) mientras que, aplicando el método DAPV, se pueden registrar picos distintos hasta a una relación de 1:20 (Figura 5b).

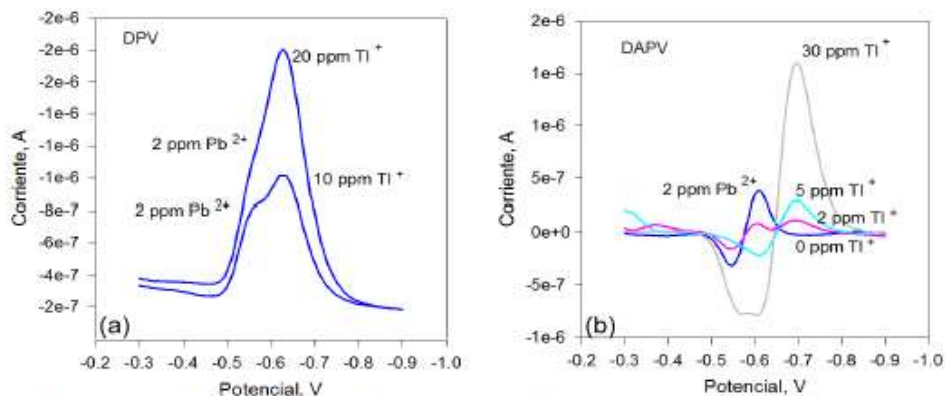


Figura 5. Curvas de Pb²⁺ y Tl⁺ en 2M HCl registrados por (a) DPV y (b) DAPV.

Cuando se presentan altas relaciones de concentración, se puede mejorar la forma de los picos variando intencionalmente la amplitud de los pulsos positivos y negativos, como se muestra en la Figura 6. Cuando el In^{3+} está presente en una concentración inferior a la del Cd^{2+} , lo que se determina por su pico negativo, el aumento controlado de la amplitud del pulso negativo aumentará su altura, lo que mejorará la precisión en la cuantificación de este componente, como se muestra en la Figura 6b.

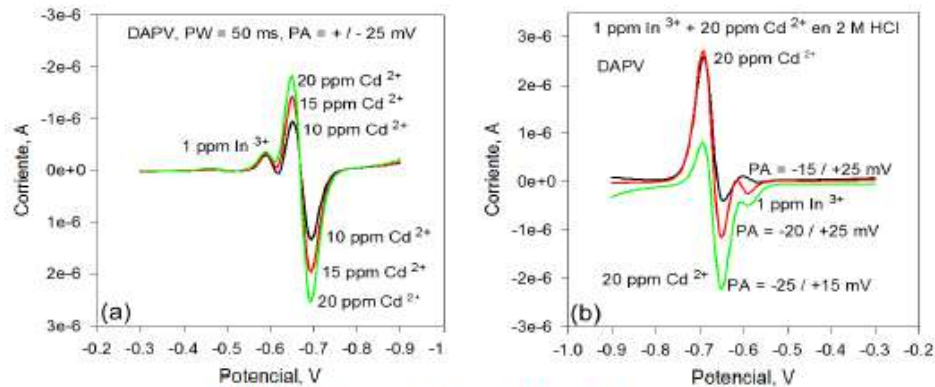


Figura 6. Curvas de In^{3+} y Cd^{2+} en 2M HCl registrados por DAPV aplicando pulsos positivos y negativos con (a) amplitudes iguales y (b) diferentes.

La comparación de la resolución del método DAPV fue evaluada mediante la cuantificación de los iones In^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ , Cu^{2+} y Zn^{2+} , en una muestra acuosa real industrial sin ningún pretratamiento químico. Picos distintos para todos los iones aparecen en las curvas registradas por DAPV, mientras que el traslape de los picos en las curvas de DPV ocurre en cualquier relación de concentración, como se muestra en la Figura 7.

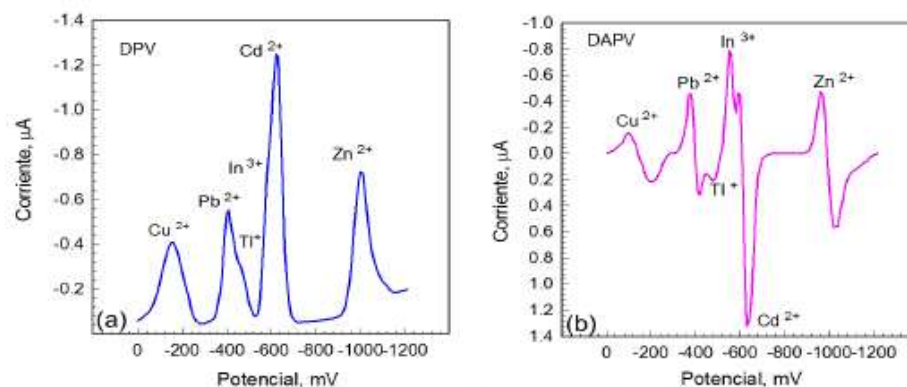


Figura 7. Comparación de la resolución de los métodos voltamétricos (a) DPV y (b) DAPV en la cuantificación simultánea de In^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ , Cu^{2+} y Zn^{2+} en agua industrial residual.

Finalmente, utilizando los datos de las alturas de los picos correspondientes a los iones analizados, fueron calculados los errores en la cuantificación de los mismos. Debido al traslape entre picos, no fue posible obtener datos para el cálculo de errores en la cuantificación de los iones In^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ obtenidos por el método DPV. Sin embargo, aplicando el método DAPV, fueron registrados picos distintos para cada uno de los iones mencionados, lo que permitió calcular el error de cuantificación, el que en ningún caso alcanza el 8%, como se observa en la Tabla 2.

Tabla 2. Errores en la cuantificación de los contaminantes calculados con los datos de la Figura 7.

Contaminante	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Tl^+	In^{3+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}
Error DAPV, %	3.15	3.47	7.62	6.23	3.08	3.20
Error DPV, %	3.19	-	-	-	-	3.17

5.3.4 Conclusiones sobre la determinación de metales en muestras acuosas mediante DAPV

Se evaluó la resolución del método voltamétrico DAPV mediante la comparación con el método voltamétrico DPV al determinar simultáneamente pares de metales con potenciales de semionda cercanos. El método DAPV se caracterizó utilizando soluciones modelo y se aplicó en la cuantificación de una muestra real industrial con un contenido de seis metales pesados, sin tratamiento previo de la muestra. El método DPV arrojó resultados solamente para dos de los metales, debido al traslape de los picos, mientras que, por el método DAPV, se cuantificaron todos los componentes metálicos, con un error relativo menor a 7.62%.

5.4 Resumen y reflexiones finales

El material particulado acumulado en forma de polvo urbano a los lados del camino y en las hojas de los árboles es una fuente continua de metales pesados hacia el ambiente, ya sea por dispersión de partículas o por resuspensión. Por otro lado, la presencia de metales en el agua superficial se deriva tanto de fuentes naturales como antropogénicas.

Dado el impacto de los metales pesados en la salud ambiental y humana, su cuantificación en los distintos reservorios ambientales y, en el caso de metales en material particulado, la determinación de su biodisponibilidad, son asuntos de vital importancia. Es necesario proponer metodologías de muestreo, tratamiento y análisis que preserven la representatividad y la calidad de las muestras y de los resultados. En este documento se presentaron tres metodologías. La primera, orientada hacia la cuantificación de los metales contenidos en el material particulado acumulado en los lados de los caminos, una segunda metodología para la medición de metales pesados en el polvo acumulado sobre las hojas de los árboles, mientras que la tercera metodología fue diseñada con el objetivo de medir concentración de metales en muestras acuosas, con la ventaja de eliminar los inconvenientes relacionados con la colección y preservación de muestras de agua, los cuales afectan la calidad de los datos.

La metodología propuesta para el análisis de metales pesados en material particulado (polvo acumulado) incluyó delimitar la zona de estudio mediante un diseño sistemático bidimensional. Las muestras de polvo y hojas se tomaron de sitios elegidos al azar mediante un muestreo aleatorio estratificado dentro de la zona urbana. Una vez llevadas al laboratorio, las muestras de polvo urbano se sometieron a extracción de las diversas fracciones a) hidrosoluble, b) intercambiable, c) enlazada a materia orgánica y d) residual, con la finalidad de analizar la especiación química del contenido metálico y, por ende, su biodisponibilidad y su afinidad a los tejidos orgánicos. Por su parte, las hojas de árboles fueron preparadas para separar a los metales absorbidos en el tejido de las plantas, los que son potencialmente dañinos para sus organismos, de los adsorbidos en la superficie de las hojas, los que son resuspendibles.

En el caso del análisis de muestras acuosas, se propone el método de Voltametría Diferencial de Pulsos Alternativos (DAPV) el cual, además de evitar los inconvenientes relacionados con el traslado y preservación de las muestras, combina la elevada sensibilidad de la Voltametría Diferencial de Pulsos (DPV) y el poder de resolución de segundo orden de las técnicas voltamétricas. Se analizan casos de metales con potenciales de semiondas cercanos como In^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Tl^{+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} en muestras de agua industrial con el propósito de determinar las concentraciones de los mismos *in-situ*, sin el tratamiento previo de las muestras. El error de la cuantificación de los metales pesados mencionados aplicando el método avanzado DAPV fue determinado en comparación con el método voltamétrico DPV. Aplicando el método DPV se pudieron determinar solamente dos de los iones mencionados, debido del traslape entre los picos, mientras que, aplicando el método DAPV, se determinaron todos los iones, comprobando así la ventaja del método DAPV.

Referencias

- Alejo, M. (2004), *Estudio de la presencia de metales pesados en peces en el Lago de Chapala*, Tesis de Doctor en Ingeniería y Tecnología, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco.
- Al-Khashman, O.A. (2004), 'Heavy metal distribution in dust, street dust and soils from the work place in Karak Industrial Estate, Jordan', *Atmospheric Environment*, 38(39), pp. 6803–6812.
- Anzola, F. y Rivero, C. (2003), 'Efecto de la incorporación de lodos industriales sobre la dinámica de la fracción hidrosoluble de Cd, Pb, Ni: II. Caso de suelo oxisol venezolano', *Revista Facultad de Agronomía*, 29 (3), pp. 223-242.
- Banerjee, A.D.K. (2003), 'Heavy metal levels and solid phase speciation in street dusts of Delhi, India', *Environmental Pollution*, 123, pp. 95–105.
- Basta, N., y Sloam, J. (1999), 'Bioavailability of heavy metals in strongly acidic soils treated with exceptional quality biosolids', *Journal Environmental Quality*, 28, pp. 633-666.

- Bautista, F., Palacio, J.L., Delfin, H. (Eds.) (2011), *Técnicas de muestreo para el estudio del manejo de recursos naturales y el cuidado del ambiente*, Centro de Investigaciones en Geografía Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México., México D.F.
- Blaha, U., Sapkota, B., Appel, E., Stanjek, H., Rösler W. (2008), 'Micro-scale grain-size analysis and magnetic properties of coal-fired power plant fly ash and its relevance for environmental magnetic pollution studies', *Atmospheric Environment*, 42, pp. 36-42.
- Brown, G.E.J., Parks, G.A.Jr., Foster, A.L. y Ostergren, J.D. (1999), 'Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: a molecular scale perspective', *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA*, 96, pp. 3388-3395.
- Cejudo, R., Goguitchaichvili, A., Bautista, F., Delgado, C., Quintana, P., Aguilar, D., Ramos, S., Morales, J., Soler, A., Cossio, I., Hernandez, A. y López, H. L. (2015), 'Caracterización magnética de polvo urbano y plantas de la Zona Metropolitana del Valle de México', *Latinmag Letters*, 5(5), pp. 1-16.
- Davis, A. M., Clayton, R. N., Mayeda, T. K., y Brownlee, D. E. (1991), 'Large mass fractionation of iron isotopes in cosmic spherules collected from deep-sea sediments'. *Lunar Planet Science*, XXII, pp. 281-282.
- DOF (2002, 18 de octubre), *Norma Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2002*, Secretaría de Gobernación, Secretaría de Salud [en línea]. Disponible en: <http://www.economia-noms.gob.mx/normas/noms/2002/201ssa1.pdf> (consultado: 17 de Noviembre de 2015).
- Dollar, N. L., Souch, C., Fillipelli, G., y Mastalerz, M. (2001), 'Chemical fractionation of metals in wetlands sediments: Indiana: Dunes'. *Environmental Science and Technology*, 35 (18), pp. 3608-3615.
- EPA (United States Environmental Protection Agency) (1996), 'EPA. 1996. "Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils," Revision 2' [en línea]. Disponible en: <https://www.epa.gov/homeland-security-research/epa-method-3050b-acid-digestion-sediments-sludges-and-soils> (consultado: Julio/2016).
- EPA (1998), 'SW-846Method 7000B. Flame atomic absorption spectrophotometry' [en línea]. Disponible en: <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-7000b-flame-atomic-absorption-spectrophotometry> (consultado: Julio de 2016).
- ESRI, 2010. ArcGIS Desktop: Release 10.0. Environmental Systems Research Institute, Inc, Redlands, USA.
- Fukijawa, Y., Fukui, M. y Kudo, A. (2000), 'Vertical distribution of trace metals in natural soils horizons from Japan. Part 1. Effect of soil types', *Water, Air, and soil pollution*, 124, pp. 1-21.
- Holland, J. P. y Smith, D.D. (2001), 'Asbestos'. En J. B. Sullivan, G. Krieger y J. Krieger (Edits.), *Clinical Environmental Health and Exposures*, 2nd Ed., Lippincott Williams and Wilkins, Philadelphia, pp. 1214-1227.
- Kelly, J. J. (1999), 'Effects of the land application of swage sludge on soil heavy metal concentration and soil microbial communities', *Soil Biological and Biochemistry*, 31, pp. 1467-1470.

- Li, Z., y Shuman, L. M. (1996), 'Fractionation methods for soil microelements', *Soil Science*, 161 (10), pp. 656-666.
- Lu, S.G., Bai, S.Q., Xue, Q.F. (2007), 'Magnetic properties as indicators of heavy metals pollution in urban topsoils: a case study from the city of Luoyang, China', *Geophysical Journal International*, 171, pp. 568-580.
- Ma, Y. y Uren, N. (1998), 'Transformations of heavy metals added to soil-application of a new sequential extraction procedure', *Geoderma*, 84, pp. 157-168.
- Martínez, Y. y Rivero, C. (2005), 'Evaluación de diferentes métodos para determinar las fracciones de metales presentes en el suelo', *Ingeniería UC*, 12(3), pp. 14-20.
- McBride, M., Richards, B. K., Steenhuis, T., Russo, J. y Suavé, S. (1997), 'Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application', *Soil Science*, 162(7), pp. 487-500.
- Meza-Trejo, M. L., Quintero-Nuñez, M., & Valdez-Salas, B. (2014), 'Heavy metals in urban road sediments of the city of Mexicali, Mexico', *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 1(30), pp. 15-26.
- Millard, C.G., Kluckner, P.D. (1989), 'Microwave digestion technique for the extraction of minerals from environmental marine sediments for analysis by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and atomic absorption spectrometry', *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 4(8), pp. 709-713.
- Nowak, D.J., Daniel, E.C., Stevens, J.C. (2006), 'Air pollution removal by trees and shrubs in the United States', *Urban For Urban Green*, 4(3-4), pp. 115-123.
- Osornio-Vargas AR, Serrano J, Rojas-Bracho L, Miranda J, García-Cuellar C, Reyna MA, Flores G, Zuk M, Quintero M, Vázquez I, Sánchez-Pérez Y, López T, Rosas I. (2011), 'In vitro biological effects of airborne PM_{2.5} and PM₁₀ from a semi-desert city on the Mexico-US border', *Chemosphere*, 83(4), pp. 618-626.
- Ram, S.S., Kumar, R.V., Chaudhuri, P., Chanda, S., Santra, S.C., Sudarshan, M. and Chakraborty, A. (2014), 'Physico-chemical characterization of street dust and re-suspended dust on plant canopies: An approach for finger printing the urban environment', *Ecological Indicators*, 36, pp. 334-338.
- Ram, S.S., Majumder, S., Chaudhuri, P., Chanda, S., Santra, S.C., Maiti, P.K., Sudarshan, M. and Chakraborty, A. (2014), 'Plant canopies: bio-monitor and trap for re-suspended dust particulates contaminated with heavy metals', *Mitigation and adaptation strategies for global change*, 19(5), pp. 499-508.
- Razo, I., Carrizales, L., Castro, J., Diaz-Barriga, F., y Monroy, M. (2004), 'Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico', *Water, Air, and Soil Pollution*, 152(1-4), pp. 129-152.
- Roberts, D., Nachtgeal, M., Sparks, D.I. (2005), 'Speciation of metals in soils' en *Chemical processes in soils*. Co editores: M.A. Tabatabai y D.L. Sparks. Number 8 in the Soil Science Society of America Book Series, Inc. Madison Wisconsin, USA.

- Schulze, D.G. y Bertsch, P.M. (1995), 'Synchrotron X-ray techniques in soil, plant, and environmental research', *Advances in agronomy*, 55, pp.1-66.
- SEMARNAT (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales) (2009), 'Metales pesados' [en línea]. Disponible en: <http://www.inecc.gob.mx/sqre-temas/763-aqre-metales> (consultado: 20 de junio del 2015).
- SEMARNAT (2000), *Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000. Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis*, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales [en línea]. Disponible en: http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=717582&fecha=31/12/2002 (consultado: Julio/2016).
- Shuman, L. (1979), 'Zinc, manganese and copper in soil fractions', *Soil Science*, 127(1), pp. 10-17.
- Shuman, L. M. (1985), 'Fractionation method for soil microelements', *Soil Science*, 140(1), pp. 11-22.
- Sposito, G. (1989), *The chemistry of soils*, Oxford University Press, New York, 344 p.
- Tacussel, J., Leclerc, P., Fombon J. (1986), 'Pulse voltammetry and polarography: Recent progress in microprocessor instrumentation', *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 214(1), pp. 79-94.
- Tessier, A., Campbell, P., y Bisson, M. (1979), 'Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals', *Analytical Chemistry*, 51(7), pp. 844-851.
- Van Oss, C. J., Naim, J. O., Costanzo, P. M., Giese, R. F., Wu, W., & Sorling, A. F. (1999), 'Impact of different asbestos species and other mineral particles on pulmonary pathogenesis', *Clay Mineralogy*, 47(6), pp. 697-707.
- Vassilev, S., Vassileva, C. (2007), 'A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour', *Fuel*, 86, pp. 1490-1512.
- Vassilev, S.V., Vassilev, G.G., Karayigit, A.I., Bulut, Y., Alastuey, A., Querol, X. (2005), 'Phase-mineral and chemical composition of fractions separated from composite fly ashes at the Soma power station, Turkey', *International Journal of Coal Geology*, 61, pp. 65- 85.
- Veneva, L., Hoffmann, V., Jordanova, D., Jordanova, N., Fehr, T. (2004), 'Rock magnetic, mineralogical and microstructural characterization of fly ashes from Bulgarian power plants and the nearby anthropogenic soils', *Physics and Chemistry of the Earth*, 29(13-14), pp. 1011- 1023.
- Webster, R., Oliver, M.A. (1990), *Statistical methods in soil and land resource survey*, Oxford University Press, New York, 328 p.
- Webster, R., Oliver, M.A. (2007), *Geostatistics for Environmental Scientists*, Second. ed. John Wiley y Sons, Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England.
- Wyatt, C. J., Fimbres, C., Romo, L., Mendez, R. O., y Grijalva, M. (1998), 'Incidence of heavy metal contamination in water supplies in Northern Mexico', *Environmental Research*, 76(2), pp. 114-119.

ANEXO 6, 2018, Artículo en revista JCR, FI = 1.469

Int. J. Electrochem. Sci., 13 (2018) xx – yy,

**International Journal of
ELECTROCHEMICAL
SCIENCE**

www.electrochemsci.org

Traces of Tl⁺ direct quantification by Anodic Stripping Differential Alternative Pulses Voltammetry in excess of Pb²⁺

Mafalda Argüelles, Roumen Zlatev, Margarita Stoytcheva,
M. Socorro Romero-Hernández, Benjamín Valdez, Leslie Hernández*

Universidad Autónoma de Baja California, Instituto de Ingeniería, Blvd. Benito Juárez s/n, 21280
Mexicali B.C., Mexico

*E-mail: roumen@uabc.edu.mx

Received: 1 xxx 2018 / *Accepted:* 1 xxx 2018 / *Published:* 1 xxx 2018

The second order voltammetric technique Differential Alternative Pulse Voltammetry was applied in anodic stripping mode (ASDAPV) for traces of Tl⁺ quantifications in excess of Pb²⁺. The potential-time waveform and the signal processing were modified to allow the DAPV application in anodic stripping mode. Reliable results for Tl⁺ concentrations were obtained by the ASDAPV up to 10-fold excess of Pb²⁺ in 0.1 mol L⁻¹ HCl model solutions. Finally ASDAPV was applied for simultaneous heavy metals quantification in purified industrial waste water real samples without any pre-treatment.

Keywords: Differential Alternative Pulse Voltammetry (DAPV), Tl⁺ traces quantification, Stripping analysis

1. INTRODUCTION

The recent thallium application in the electronic and the optical industries increase due to its special properties turning it to an irreplaceable material for semiconductor and infrared devices resulted in increased amount of its industrial wastes as well. On the other hand, the thallium is a

co-product contained in metallurgical residues collected in the smelting of copper, zinc and lead ores. Also the thallium compounds volatility at high temperature does not allow their retention by the metallurgical emission control facilities. Thus, large thallium amounts are released into the atmosphere in form of dust, returned back with the rains contaminating the soil and the waters. [1] Thallium and its compounds are extremely toxic possessing nervous, reproductive and teratogenic toxicity. The Tl toxicity is superior to that of Pb, Hg and Cd because of its similarity with K allowing its replacement in the living cells [3-7]. This defines the need of sensitive and reliable analytical methods for its quantification.

The dust in the air containing thallium strongly affects the human health and it is quantified by dust accumulation on air filters combined with its subsequent dissolution followed by the application of some analytical technique. The thallium concentrations in the purified industrial waste waters is relatively low and lies in ppb range, but taking into account its toxicity, these concentrations cannot be neglected. The toxicity of the dissolved thallium depends on its chemical forms (species) [8], but no speciation procedure for thallium determination has been reported to be applied with the spectral techniques yielding results for the “total thallium” only. Unfortunately, the application of spectral analytical techniques such as: inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) [9-11], flame atomic absorption spectrometry (FAAS) [12], inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-ES) [13], laser-induced fluorescence (LIF) [14], neutron activation analysis (NAA), [15], as well as the ion chromatography [16] for Tl^+ quantification is problematic because of either low sensitivity toward this element or because of cost inefficiency.

Due to their high sensitivity, speciation ability, reliability, simplicity and cost efficiency, the voltammetric techniques applied in stripping mode have been widely recognized as a powerful tool for the heavy metals quantification [17, 18] including the specie Tl^+ [3, 19–29]. Unfortunately, Tl^+ is almost always accompanied by Pb^{2+} having very close $E_{1/2}$ to that of Tl^+ in all the supporting electrolytes causing peaks overlapping interfering thus the Tl^+ quantification. The Tl^+ and Pb^{2+} chemical separation could be achieved by some pretreatment procedure application (precipitation, extraction, etc.), but it will make the analysis long, cost ineffective and less precise. A better alternative is the application of some second order voltammetric technique possessing high resolution allowing their simultaneous quantification without any sample pretreatment.

As known, the second order voltammetric technique DAPV introduced by the authors earlier [30] yields curves shaped as second derivative of the voltammetric wave consisting of consecutive anodic and cathodic peaks having small half-width for any of the quantified specie. Thus, in case of species determination having small $E_{1/2}$ difference resulting in peaks overlapping, one of the species can be determined by its anodic peak, while the other of the species, by its cathodic peak remained on the voltammogram after the overlapping, as illustrated by the authors

in [30, 31]. Unfortunately, the DAPV cathodic current response in anodic stripping mode and the anodic current response in cathodic stripping mode respectively are negligible, similar to the other second order techniques when applied in stripping mode for trace concentrations measurements. As a result, the shape of the registered DAPV voltammogram and hence its resolution degrades to that of the DPV [32-35], a first order voltammetric technique, losing the resolution advantage of DAPV.

This consideration lead to the conclusion that to keep the DAPV high resolution due to its voltammogram shape, unipolar pulses only have to be applied combined with an appropriate signal processing to yield the original shape of the DAPV curve. As a continuation of the earlier published works [30, 31] an improvement of the DAPV allowing its application in stripping mode and its employment for direct Tl^+ quantification in ppb concentration in presence of excess of Pb^{2+} without sample pretreatment is the aim of the present work.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Instrumentation

EG&G PARC model 303A electrode stand was employed in HMDE mode in all the experiments. The mercury was chosen as electrode material because of its easily renewable surface. Ag/AgCl/ KCl_{sat} and a Pt wire served as reference and auxiliary electrode respectively, both part of the EG&G 303A electrode stand. Two minutes purging with N_2 and 120 s deposition time at -1 V were applied in all the experiments.

Potentiostat CompactStat.h 20250 (Ivium Technologies, Netherlands) controlled by IviumPulse software in mode “Voltammetric Pulse Builder” was employed for the ASDAPV voltammograms registration. The EG&G 303A electrode stand was also controlled by this software through a special homemade interface connected to the potentiostat peripheral port.

2.2. Reagents

Standard Tl^+ and Pb^{2+} solutions of $1000 \mu g mL^{-1}$ (ULTRA Scientific, USA) and HCl (Merck, Germany) diluted to $0.1 mol L^{-1}$ serving as supporting electrolyte, both of analytical grade were applied in all the experiments.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Potential-Time waveform and the signal processing modification

The DAPV potential-time waveform was modified as presented in Fig. 1, where the repetitive cycle consists of two consecutive pulses of same polarity but different amplitudes. Both pulses are anodic in case of anodic stripping mode (ASDAPV) or both are cathodic for the cathodic stripping mode (CSDAPV) respectively, applied without pause between them a delay time after the scan step.

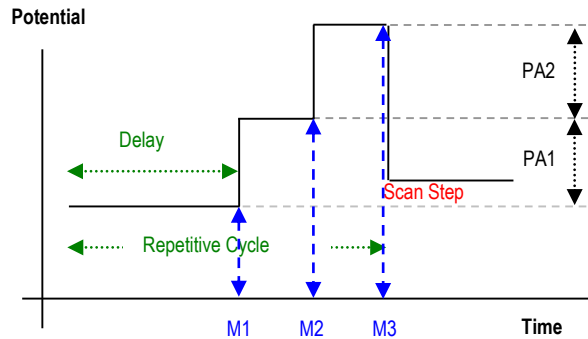


Figure 1. Potential-Time waveform diagram of ASDAPV/CSDAPV: PA1 and PA2 are the pulse amplitudes and M1, M2, M3 are the measured currents responses.

The PA1 is the basic value for the repetitive cycle of this potential-time waveform in respect to which the first pulse can be considered “cathodic” and the second “anodic” (in case of ASDAPV). Thus, modifying the DAPV response equation derived by the authors in [29], one can obtain for the ASDAPV/CSDAPV current response ΔI_p (see also Fig. 1):

$$\Delta I_p = M1 + M3 - 2M2 \quad (1)$$

Here the pulse faradaic current component M2 resulting from the first pulse application serves as a basic value for the “cathodic” and the “anodic” pulse current components determination, the sum of which yields the ASDAPV/CSDAPV current response ΔI . A typical ASDAPV curve registered by the modified potential-time waveform diagram and signal processing application is presented in Fig. 2 in comparison with the corresponding DPV curve registered in stripping mode (ASDPV) at the same conditions. Completely free of overlapping Tl^+ cathodic and Pb^{2+} anodic peak appear on the ASDAPV curve while the Tl^+ peak is completely overlapped by that of Pb^{2+} in the ASDPV curve registered at the same conditions.

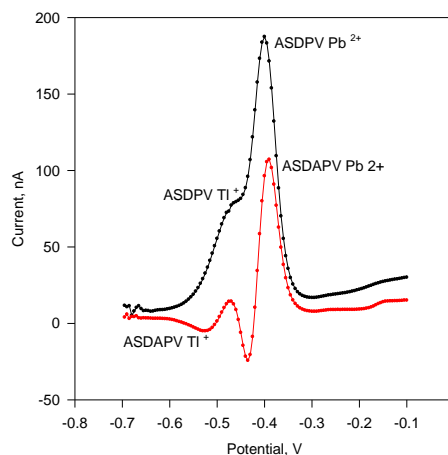


Figure 2. ASDAPV and ASDPV curves of 100 ppb Tl^+ and 100 ppb Pb^{2+} in 0.1 mol L^{-1} HCl registered at the same conditions. Deposition time = 120 s at -1 V, $\text{PA1} = \text{PA2} = 25 \text{ mV}$.

The potential-time waveform and the signal processing timing synchronization with the power line frequency of 60 (50) Hz together with signal integration for a full power line cycle period are powerful tools applied in all the experiments to suppress the electrical noise at the low currents measurement.

3.2. Supporting electrolyte selection

Tl^+ is known to keep almost unchangeable its $E_{1/2}$ potential in all the supporting electrolytes because of its negligible ability to form complexes [36]. Tl^+ is almost always accompanied by Pb^{2+} and the small $\text{Tl}^+/\text{Pb}^{2+}$ $E_{1/2}$ difference (less than 100 mV) in almost all the supporting electrolytes [37], combined with the broader Tl^+ peak (because of its one electron reduction) makes the Pb^{2+} interferences avoiding very problematic in all the supporting electrolytes [38]. The $E_{1/2}$ difference was evaluated experimentally registering DPV curves of any of the two species separately at same conditions in HCl with different concentration. It was found that the $E_{1/2}$ difference is about 75 mV in 0.1 mol L^{-1} HCl decreasing with the HCl concentration increase. The DPV was chosen because of the more easily determination of the peak potential than the $E_{1/2}$.

3.3. Pulse widths optimization for maximal sensitivity

As known, a rectangular pulse superimposition causes capacitive and faradaic pulse current components appearance. While the capacitive pulse current component decays according

to an exponential law (rapidly), the faradic one dI_p decays much more slowly according to Eq. 2, where the time t is the pulse width [30]. Any of the two faradaic pulse current components M_2 and M_3 resulting from the PA1 and PA1 superimposition can be calculated by Eq. 2 valid for reversible systems, the sum of which determines the peak height ΔI_p (the modified technique sensitivity):

$$M_2(3) = dI_p = (n^2 F^2 / RT) AC \, dE \, (D/\pi t)^{1/2} / P / (1+P)^2 \quad (2)$$

with: $P = \exp[(E - E_{1/2} + dE/2) nF/RT]$, R is the gas constant, T is the absolute temperature, n is the number of transferred electrons, F is the Faraday constant, A is the electrode area, C is the ion concentration, dE is the pulse amplitude, D is the diffusion coefficient, t is the current measurement delay time (the time between the pulse front edge and the moment of the current sampling), E is the electrode potential and $E_{1/2}$ is the half-wave potential.

As seen from the Eq. 2, longer pulses result in lower pulse faradaic current responses dI_p and as a result lower ΔI_p , e.g. lower sensitivity. Thus, the minimal pulse width will result in maximal sensitivity and two power line periods long pulse equals to 33.33 ms at 60 Hz and 40 ms at 50 Hz is the optimal value. During the first power line period the pulse capacitive current decays to negligible value and along the second one an integration of the current signal is done.

3.4. Tl^+ quantification in presence of prevailed Pb^{2+} concentration

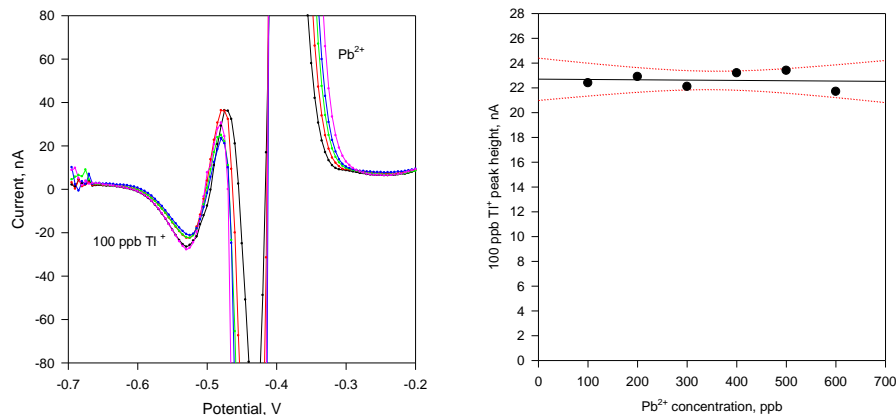


Figure 3. Left: ASDAPV curves of 100 ppb Tl^+ in 0.1 mol L^{-1} HCl in presence of increasing Pb^{2+} concentration from 200 to 600 ppb. (The entire plot is shown in Fig. 5) Deposition time = 120 s at -1 V , $PA_1 = PA_2 = 25 \text{ mV}$; purging time 30 s, HMDE. **Right:** The 100 ppb Tl^+ peak height as a function of the increased Pb^{2+} concentration together with the 95% confidential interval.

The Tl^+ quantification precision was evaluated applying two approaches: 1) increasing the Pb^{2+} excess keeping the Tl^+ concentration constant and 2) increasing the Tl^+ concentration keeping the Pb^{2+} excess constant. For this purpose: 1) ASDAPV curves of 100 ppb Tl^+ were registered at increasing Pb^{2+} concentration up to 600 ppb in 0.1 mol L^{-1} supporting electrolyte (see Fig. 3). The Tl^+ cathodic peak keeps its height intact up to 6-fold excess of Pb^{2+} . The further Pb^{2+} concentration increase causes a progressive Tl^+ cathodic peak overlapping, decreasing the precision of its quantification. For comparison a complete overlapping of the Tl^+ peak occurs even at Tl^+ to Pb^{2+} concentration ratio as low as 1 to 1, applying in stripping mode the most common voltammetric technique, the Differential Pulse Voltammetry, as shown in Fig. 1.

The variations of the Tl^+ peak height in presence of up to 6-fold excess of Pb^{2+} are presented in Fig. 3 right. The 100 ppb Tl^+ peak heights relative standard deviation RSD was found to be 2.92 % in presence of Pb^{2+} excess up to 600 ppb. The further (up to 10-fold) Pb^{2+} excess increase causes progressive Tl^+ quantification precision (RSD) degradation up to 4.87 % because of the progressive overlapping of the Tl^+ and Pb^{2+} cathodic peaks.

2) The Pb^{2+} excess of 1 ppm was kept constant while the Tl^+ concentrations was varied in the range from 20 to 100 ppb in 0.1 mol L^{-1} HCl and the registered ASDAPV curves are presented in Fig. 4 left. The increased Tl^+ concentration causes proportional Tl^+ cathodic peak height rising measured in respect to the blank curve registered in 0.1 mol L^{-1} HCl supporting electrolyte. As seen in the Fig. 4 left the Tl^+ concentrations augmentation results in the Tl^+ anodic peak increases too. This peak can be used for analytical purpose too but only in case of constant Pb^{2+} concentration only (constant peak height).

The corresponding calibration curve built by the data obtained from Fig. 4 left presented in Fig. 4 right together with the 95% confidential interval is characterized with $r^2 = 0.991$, slope (sensitivity) of 3.79 nA ppb^{-1} and intercept of -0.26 nA . A linear concentration range for Tl^+ quantification up to 2.2 ppm was achieved in presence of 1 ppm Pb^{2+} .

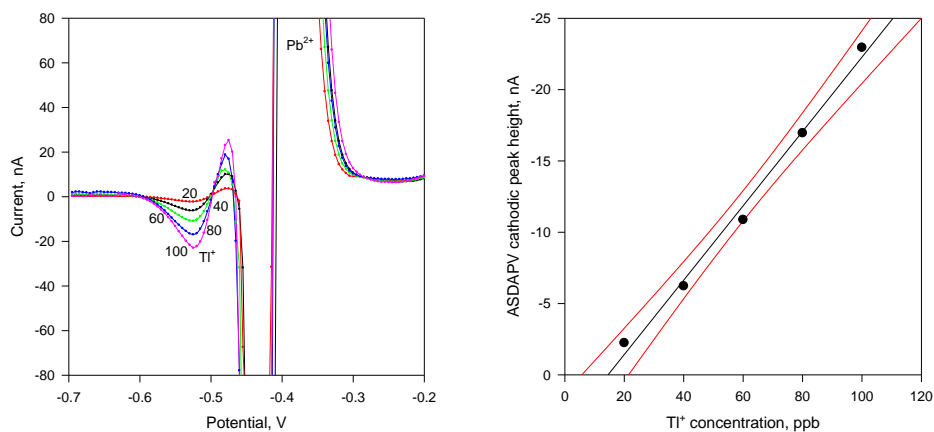


Figure 4. Left: ASDAPV curves of Tl^+ in 0.1 mol L^{-1} HCl in presence of 1 ppm Pb^{2+} concentration (the entire curves are presented in Fig. 5). Deposition time = 120 s at -1 V , $PA1 = PA2 = 25 \text{ mV}$; purging time = 30 s, HMDE. **Right:** The calibration plot for Tl^+ together with the 95% confidential interval in the concentration range from 20 to 100 ppb in presence of 1 ppm Pb^{2+} .

3.5. Pb^{2+} quantification in presence of inferior Tl^+ concentration

Separate and overlapping free anodic Pb^{2+} peaks were registered up to Pb^{2+} concentrations of 2 ppm (partly presented in the Fig, 5 left). The Pb^{2+} calibration plot (Fig. 5 right) build from the data obtained from the curves presented in Fig. 5 left possesses $r^2 = 0.999$, slope (sensitivity) of 2.04 ppb nA^{-1} , and intercept of -90.6 nA .

The overlapping of the Pb^{2+} cathodic peak and the Tl^+ anodic one in the central part of the Figs 3 and 4 results in a mixed peak which shape, polarity and height depend on the concentrations ratio and the determined species $E_{1/2}$ difference. In general, this peak is not utilizable for analytical purpose, but all the other cathodic and anodic peaks remained intact after the overlapping and can serve for simultaneous concentration evaluation of both species.

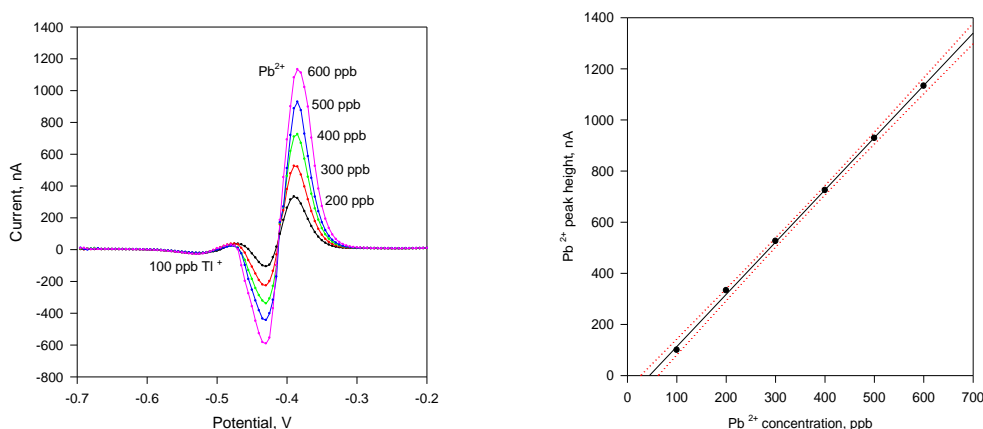


Figure 5. Left: ASDAPV curves of increasing Pb^{2+} concentration from 200 to 600 ppb in presence of 100 ppb Tl^+ in 0.1 mol L^{-1} HCl. Deposition time = 120 s at -1 V , $PA1 = PA2 = 25 \text{ mV}$; purging time 30 s, HMDE; Right: Pb^{2+} calibration plot together with its confidential interval built from the data obtained from the curves presented in Fig. 3 Left.

3.5. Simultaneous Cu^{2+} , Tl^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} quantification in real samples by ASDAPV

The optimized ASDAPV values of pulses widths (33.33 ms at 60 Hz power line frequency) and pulses heights ($PA1 = PA2 = 25 \text{ mV}$) determined by the application of model solutions were applied for traces of Tl^+ quantification simultaneously with other heavy metals in real samples taken from industrial waste water purification station. The ASDAPV results were

compared with those obtained by Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS with integrated ESI prepFAST Auto-dilution System used in the purification station for concentration monitoring (see Table 1).

Table 1, Results comparison obtained with ASDAPV and ICP-MS application

Cu ²⁺ , ppb	Pb ²⁺ , ppb	Tl ⁺ , ppb	Cd ²⁺ , ppb	Zn ²⁺ , ppb	
12.3	18.4	4.4	22.5	89.9	ASDAPV
11.9	19.0	4.7	23.3	88.1	ICP-MS
3.36	3.1	6.3	3.4	2.0	Error, %

5 mL of the waste water sample having a pH of 7.6 ± 0.2 were added to the voltammetric cell and 5 mL 0.2 mol L⁻¹ HCl was added to adjust the pH to about 0.1 serving as a supporting electrolyte as well. The measuring procedure described in the Experimental section was applied. The ASDAPV results are in good agreement with those obtained by ICP-MS.

4. CONCLUSION

The second order voltammetric technique DAPV performance in anodic stripping mode was improved by its potential-time waveform and signal processing modification. The ASDAPV was applied for Tl⁺ direct quantification in up to 10-fold excess of Pb²⁺ without any sample pretreatment employing 0.1 mol L⁻¹ HCl as supporting electrolyte. Separate peaks for any of the two species were registered in spite that their E_{1/2} difference is only 75 mV, while complete peak overlapping occurs applying the most common voltammetric technique, the ASDPV.

References

1. M. Sturini, F. Maraschi, L. Cucca, G. Spini, A. Profumo, *Analytical Sciences*, 25 (2009) 121.
2. Database of statistics and information on the worldwide supply of, demand for, and flow of minerals and materials essential to the U. S. economy, the national security, and protection of the environment Accessed at: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/thallium>
3. L. Zou, Y. Zhang, H. Qin, B. Ye. *Electroanalysis*, 21 (2009) 2563.
4. T.F. Xiao, D. Boyle, J. Guha, A. Rouleau, Y.T. Hong, B.S. Zheng, *Appl. Geochem.*, 18 (2003) 675.
5. T.F. Xiao, J. Guha, D. Boyle, C.Q. Liu, B.S. Zheng, G.C. Wilson, A. Rouleau, J.G. Chen, *Environ. Int.*, 30 (2004) 501.
6. M.M. Storelli, *Food Chem. Toxicol.*, 46 (2008) 2782.
7. A.L. J. Peter, T. Viraraghavan, *Environ. Int.*, 31 (2005) 493.
8. L. Ralph, M.R. Twiss, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 68 (2002) 261.
9. L.F. Dias, G.R. Miranda, T.D. Saint-Pierre, S.M. Maia, V.L. A. Frescura, A.J. Curtius, *Spectrochim. Acta B*, 60 (2005) 117.

10. P.J. Clarkson, D.J. Poole, C.K. Ryu, V N. Sharifi, J. Swithenbank, H.J. Waarlo, D. Ardel, H. Falk, *Anal. Bioanal. Chem.*, 377 (2003) 39.
11. A. Nolan, D. Schaumlöffel, E. Lombi, L. Ouerdane, R. Lobinski, M. Laughlin, *J. Anal. At. Spectrom.*, 19 (2004) 757.
12. H. Parham, N. Pourreza, N. Rahbar, *J. Hazardous Mater.*, 163 (2009) 588.
13. N. Velitchkova, E.N. Pentcheva, N. Daskalova, *Spectrochim. Acta*, 59 (2004) 871.
14. M. Ezer, S.A. Elwood, B.T. Jones, J. B. Simeonsson, *Anal. Chim. Acta*, 571 (2006) 136.
15. J. Kucera, M. Vobecky, L. Soukal, D. Zakoucky, D. Venos, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 217 (1997) 131.
16. I. Isildak, A. Asan, *Talanta*, 48 (1999) 967.
17. O.A. Farghaly, R S. Abdel Hameed, A-A. H. Abu-Nawwas, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 3287
18. A. M. Ashrafi, K. Vytřas, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 2095
19. R.Y.A. Hassan* , I. H.I. Habib and H. N.A Hassan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008) 935
20. S. H. Mnyipika, P. N. Nomngongo, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12 (2017) 4811, doi: 10.20964/2017.06.36
21. M. Strouhal, R. Kizek, J. Vacek, L. Trnkova, M. Nemeč, *Bioelectrochemistry*, 60 (2003) 10.
22. R. Gell, G. Aragay, C. Fontas, E. Antico, A. Merkoçi, *Anal. Chim. Acta*, 27 (2008) 219.
23. E.A. McGaw, G.M. Swain, *Anal. Chim. Acta*, 575 (2006) 180.
24. G.H. Hwang, W.K. Han, J.S. Park, S.G. Kang, *Sens. Actuators B, Chem.*, 135 (2008) 309.
25. S.H. Mnyipika, P.N. Nomngongo, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12 (2017) 4811.
26. O.A. Farghaly, R.S. Abdel Hameed, Abd-Alhakeem H. Abu-Nawwas, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 3287.
27. A.M. Ashrafi, K. Vytřas, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 2095.
28. H. Bagheri, A. Afkhami, H. Khoshsafar, M. Rezaei, S. J. Sabounchei, M. Sarlakifar, *Anal. Chim. Acta*, 870 (2015) 56.
29. E.O. Jorge, M.M.M. Neto, M.M. Rocha, *Talanta* 72 (2007) 1392
30. R. Zlatev, M. Stoytcheva, B. Valdez, J-P. Magnin, P. Ozil, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 1699.
31. R. Zlatev, M. Stoytcheva, B. Valdez, *Electroanalysis*, 22 (2010) 1671.
32. G. Barker, *Anal. Chim. Acta*, 18, (1958) 118.
33. G.C. Barker, A.W. Gardner, M.J. Williams, *J. Electroanal. Chem.*, 42, (1973) 21.
34. G.C. Barker, A.W. Gardner, *Z. Anal. Chem.*, 173, (1960) 79.
35. J. Osteryoung, *J. Chem. Educ.*, 60, (1983) 296.
36. Y. Kuta, A. Trifinov, *Introduction to Polarography*, Ed. Science and Art, Sofia, 1955, p 295.
37. B. Krasnoděbska-Ostręga, J. Padyňa, J. Golimowski, M. Kania, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 54 (2009) 109.
38. R.G. Dhaneshwar, L. R. Zarpkar, *Analyst*, 105, (1980) 386.

© 2018 The Authors. Published by ESG (www.electrochemsci.org). This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).